

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5064432号
(P5064432)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 E
B O 1 J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42 Z A B A
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 P
B O 1 D 39/14 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 A
B O 1 D 39/20 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 2 B
請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-72372 (P2009-72372)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成21年3月24日(2009.3.24)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2010-221154 (P2010-221154A)		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10月7日(2010.10.7)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成23年11月24日(2011.11.24)		弁理士 渡邊 一平
早期審査対象出願		(74) 代理人	100089347
			弁理士 木川 幸治
		(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】 ハニカム触媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁、及び、前記セルを、いずれかの前記端面または前記セルの内部で目封止するように配置された目封止部を有するハニカム構造体と、

前記隔壁の表面に担持された、排ガスを浄化する触媒を含有する触媒層と、を備え、

前記隔壁の、厚さが $76.2 \sim 177.8 \mu\text{m}$ 、平均細孔径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 、気孔率が $10 \sim 35\%$ であり、

前記セルの密度が $12.4 \sim 45.0 \text{セル}/\text{cm}^2$ であり、

前記セルの連通方向に垂直な断面における、その断面積と前記セルの開口面積の総和との合計に対する、前記セルの開口面積の総和の割合が、 $83 \sim 90\%$ である、

ハニカム触媒体。

【請求項 2】

前記隔壁のパーミアビリティが、 $1 \times 10^{-12} \sim 6 \times 10^{-12} \text{m}^2$ である請求項 1 に記載のハニカム触媒体。

【請求項 3】

前記セルの水力直径 (m) と前記パーミアビリティ (m^2) が、

$(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ}) = 1.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^6$ の関係を満たす請求項 1 または 2 に記載のハニカム触媒体。

【請求項 4】

前記ハニカム構造体は、コージェライト、アルミナタタネート、炭化珪素、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びシリカからなる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からなる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

【請求項 5】

40 ~ 800 における、前記セルの連通方向の熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6} /$ 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触媒体。

【請求項 6】

前記触媒が、白金及び酸化セリウムを含有する酸化触媒である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

10

【請求項 7】

前記触媒が、白金、ロジウム、及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも一種の貴金属、並びに、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムの少なくともいずれかを有する触媒助剤を含有する三元触媒である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

【請求項 8】

前記触媒が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくともいずれかを含有する NO_x 吸蔵還元触媒である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

【請求項 9】

前記触媒層は、アルミナ、ジルコニア、及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含む助触媒と、前記触媒及び前記助触媒を保持する保持材料と、を更に含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

20

【請求項 10】

前記触媒層の密度が、80 ~ 400 g / L である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のハニカム触媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム触媒体に関し、更に詳しくは、本発明は、自動車用、建設機械用、及び産業用定置エンジン、並びに燃焼機器等から排出される排気ガスに含まれる一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、微粒子状物質 (PM) 等の有害物質を効率的に浄化することが可能なハニカム触媒体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、各種エンジン等から排出される排気ガスを浄化するために、ハニカム構造の触媒体 (ハニカム触媒体) が用いられている。このハニカム触媒体は、セルを形成する隔壁の表面に触媒層が担持された構造を有するものである。また、このハニカム触媒体 (ハニカム構造体) を用いて排気ガスを浄化するに際しては、一の端面側からハニカム触媒体のセルに排気ガスを流入させ、隔壁表面の触媒層に排気ガスを接触させ、次いで、他の端面の側から外部へと流出させることにより行われる (例えば、特許文献 1 参照)。

40

【0003】

このようなハニカム触媒体を用いて排気ガスを浄化する場合には、排気ガスから隔壁表面の触媒層に向けての、排気ガスに含まれる被浄化成分 (粒子状物質など) の伝達を可能な限り促進させ、浄化効率を向上させる必要がある。排気ガスの浄化効率を向上させるためには、セルのセル水力直径を小さくすること、及び隔壁の表面積を大きくすること等が必要である。具体的には、単位面積当りのセル数 (セル密度) を増加させる方法等が採用される。しかし、このような方法では、排気ガス中の微粒子状物質を良好に取り除くことができないため、その対策として、ハニカム触媒体の両端を交互に目封止することによって排気ガスが隔壁を通過する構造とすることが提案されている (例えば、特許文献 2 参照)。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-33664号公報

【特許文献2】特開2001-269585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ここで、排気ガスから隔壁表面の触媒層に向けての被浄化成分の伝達率は、セル水力直径の二乗に反比例して増加することが知られている。このため、セル密度を増加させるほど、被浄化成分の伝達率は向上する。しかしながら、排気ガスがセル内を通過する際の圧力損失も、セル水力直径の二乗に反比例して増加する傾向にある。従って、被浄化成分の伝達率の向上に伴って、圧力損失が増加してしまうという問題がある。一方、ハニカム構造体の隔壁を薄壁化して圧力損失の増加を抑制しようとする、隔壁の強度が十分でなくなる。

10

【0006】

特許文献1に記載のハニカム触媒体及び特許文献2の記載のフィルタは、隔壁の薄さという観点においては十分ではなかった。そのため、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、隔壁が薄く、微粒子状物質の捕集効率が高く、排気ガスの浄化効率が高いハニカム触媒体の開発が切望されていた。

20

【0007】

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たものであり、その課題とするところは、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、隔壁が薄く、微粒子状物質の捕集効率が高く、排気ガスの浄化効率が高いハニカム触媒体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、以下に示す、ハニカム触媒体が提供される。

【0009】

[1] 二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁、及び、前記セルを、いずれかの前記端面または前記セルの内部で目封止するように配置された目封止部を有するハニカム構造体と、前記隔壁の表面に担持された、排ガスを浄化する触媒を含有する触媒層と、を備え、前記隔壁の、厚さが $76.2 \sim 177.8 \mu\text{m}$ 、平均細孔径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 、気孔率が $10 \sim 35\%$ であり、前記セルの密度が $12.4 \sim 45.0 \text{セル}/\text{cm}^2$ であり、前記セルの連通方向に垂直な断面における、その断面積と前記セルの開口面積の総和との合計に対する、前記セルの開口面積の総和の割合が、 $83 \sim 90\%$ である、ハニカム触媒体。

30

【0011】

[2] 前記隔壁のパーミアビリティが、 $1 \times 10^{-12} \sim 6 \times 10^{-12} \text{m}^2$ である前記[1]に記載のハニカム触媒体。

【0012】

[3] 前記セルの水力直径(m)と前記パーミアビリティ(m^2)が、 $(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ}) = 1.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^6$ の関係を満たす前記[1]または[2]に記載のハニカム触媒体。

40

【0013】

[4] 前記ハニカム構造体は、コーゼライト、アルミナタイタネート、炭化珪素、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びシリカからなる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からなる前記[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【0014】

[5] $40 \sim 800$ における、前記セルの連通方向の熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-$

50

⁶ / 以下である前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 0 0 1 5 】

[6] 前記触媒が、白金及び酸化セリウムを含有する酸化触媒である前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 0 0 1 6 】

[7] 前記触媒が、白金、ロジウム、及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも一種の貴金属、並びに、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムの少なくともいずれかを含有する触媒助剤を含有する三元触媒である前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 0 0 1 7 】

[8] 前記触媒が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくともいずれかを含有する NO_x 吸蔵還元触媒である前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 0 0 1 8 】

[9] 前記触媒層は、アルミナ、ジルコニア、及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含む助触媒と、前記触媒及び前記助触媒を保持する保持材料と、を更に含有する前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 0 0 1 9 】

[1 0] 前記触媒層の密度が、 $80 \sim 400 \text{ g/L}$ である前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明のハニカム触媒体は、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、隔壁が薄く、微粒子状物質の捕集効率が高く、排気ガスの浄化効率が高いという効果を奏するものである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】 本発明のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す正面図である。

【 図 2 】 図 1 に示すハニカム構造体の、セルの連通方向に沿う断面図である。

【 図 3 】 図 2 に示すハニカム構造体の一部を拡大して示す断面図である。

【 図 4 】 本発明のハニカム構造体の別の実施形態の隔壁の一部を拡大して模式的に示す断面図である。

【 図 5 】 本発明のハニカム触媒体の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

【 図 6 】 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。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、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、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【 0 0 2 3 】

[1] ハニカム触媒体：

本発明のハニカム触媒体の一実施形態は、二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁、及び、セルを、いずれかの端面またはセルの内部で目封止するように配置された目封止部を有するハニカム構造体と、隔壁の表面に担持された、排ガスを浄化する触媒を含有する触媒層と、を備えている。そして、本実施形態のハニカム触媒体の隔壁の、厚さは $76.2 \sim 177.8 \mu\text{m}$ 、平均細孔径は $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 、気孔率は $10 \sim 35\%$ であり、セルの密度は $12.4 \sim 45.0 \text{ セル/cm}^2$ である。このようなハニカム触媒体は、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、隔壁が薄く、微粒子状物質の捕集効率が高く、排気ガスの浄化効率が高いという効果がある。

【 0 0 2 4 】

従来、排気ガスの浄化装置としてウォールフロー型フィルタが知られており、このウォールフロー型フィルタは、入口端面（一方の端面）から出口端面（他方の端面）に連通する複数のセルと、このセルを、入口端部及び出口端部で交互に目封止して形成した目封止と、を備えるものである。ウォールフロー型フィルタは、圧力損失が低く、粒子状物質の捕集効率も高いものであるため広く使用されている。しかしながら、上記フィルタであっても圧力損失は避けられないという問題があった。そこで、圧力損失を低減するために、後述するセル断面開口率（OFA）を大きくすることが行われている。

【0025】

ここで、セル断面開口率を大きくするためには、隔壁の厚さを薄くすることが必要であるが、隔壁を薄くすると、強度を確保することができなかった。また、強度を確保するために、隔壁の気孔率を下げると、隔壁の通気性が確保できず、圧力損失が増加してしまうという問題があった。

【0026】

また、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンの排ガスの浄化装置として上記フィルタを用いる場合、上記浄化装置は、コンパクト化及び低コスト化の要請があるため、部品点数を減らすという観点から、排気ガスの浄化も行えることが望まれている。しかし、排気ガスの浄化も可能にするためには、隔壁の細孔内に触媒を担持する必要があるが、この触媒を担持させることによって隔壁の通気性が低下し、圧力損失が増加するという問題があった。

【0027】

そこで、本発明のハニカム触媒体は、上述した構成とすることにより、隔壁の気孔率を下げ、強度を確保するとともに、下げた気孔率を維持した状態で細孔径（平均細孔径）を適度に大きくして隔壁の通気抵抗を低く抑えることができ、更に、隔壁の表面に形成した触媒層は、排気ガスの通過抵抗が実質的にゼロである高パーミアビリティーのものであるため、上述したように、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、隔壁が薄いという効果がある。更に、本発明のハニカム触媒体は、排気ガス中の、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、及び窒素酸化物（NO_x）の浄化をあわせて行うことができる。

【0028】

本発明のハニカム触媒体は、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関、ボイラ燃焼器等の排気ガス中の微粒子状物質を取り除く排気浄化装置として用いることができ、ガソリン直噴型のエンジンの排気ガス中の微粒子を取り除く浄化装置として好適に用いることができる。即ち、ガソリン直噴型のエンジンは、ディーゼルエンジンに比べると、排気ガス中の微粒子は少ないためディーゼルエンジンのように隔壁を厚くする必要がない。そのため、本発明のハニカム構造体を用いることによって、圧力損失を増加させず高いPM捕集効率を実現することができる。更に、熱容量が小さいので暖まり易く、PMを連続的に再生させ易いという利点がある。従って、特に出力低下を招くこととなる圧力損失の上昇を嫌うガソリンエンジンにおけるPM捕集装置（浄化装置）として適している。

【0029】

図1は、本発明のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す正面図である。図2は、図1に示すハニカム構造体の、セルの連通方向に沿う断面図である。図3は、図2に示すハニカム構造体の一部（隔壁の表面部分）を拡大して示す断面図である。

【0030】

図1に示すハニカム触媒体300は、図2に示すように、二つの端面2a, 2b間を連通する複数のセル3が形成されるように配置された、多数の細孔25（図3参照）を有する多孔質の隔壁4、及び、セル3を、いずれかの端面2a, 2bで目封止するように配置された目封止部10を有するハニカム構造体100と、隔壁4の表面に担持された、排ガスを浄化する触媒を含有する触媒層15と、を備えているものである。そして、図1に示すハニカム触媒体300は、上述したウォールフロー型フィルタであり、このようなフィルタは、圧力損失が最も低く、粒子状物質の捕集効率が高いものである。

【0031】

本発明のハニカム触媒体は、セルの連通方向に垂直な断面における、隔壁の断面積と前記セルの開口面積の総和との合計に対する、前記セルの開口面積の総和の割合（以下、「セル断面開口率」と記す場合がある）が、83～90％であることが好ましく、86～88％であることが更に好ましい。上記割合が83％未満であると、圧力損失が増加するおそれがある。一方、90％超であると、隔壁の強度が不足し、濾過流速が増加し、PMの捕集効率が低下するおそれがある。

【0032】

また、隔壁のパーミアビリティは、 $1.0 \times 10^{-12} \sim 6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-12} \sim 4.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ であることが更に好ましい。上記パーミアビリティが $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 未満であると、圧力損失が増加するおそれがある。一方、 $6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 超であると、PMの捕集効率が低下するおそれがある。

10

【0033】

本発明のハニカム触媒体は、セルの水力直径（m）と隔壁のパーミアビリティ（ m^2 ）とが、 $(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ}) = 1.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-6}$ の関係を満たすことが好ましく、 $1.5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ の関係を満たすことが更に好ましい。上記関係を満たさない場合、即ち、 $\{(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ})\}$ の値が 1.0×10^{-5} 未満であると、セルが目詰まりを起こすおそれがある。一方、 $\{(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ})\}$ の値が 4.5×10^{-6} 超であると、隔壁の細孔が目詰まりしてしまうおそれがある。

20

【0034】

本明細書において「セルの水力直径」は、 $4 \times (\text{断面積}) / (\text{周長})$ で計算される値である。ここで、「断面積」とは、セルの連通方向に垂直な方向の垂直断面におけるセルの開口面積のことであり、「周長」とは、上記断面において、セルを形成する閉じられた線の長さのことである。

【0035】

また、本明細書において「パーミアビリティ」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（ m^2 ）、Fはガス流量（ cm^3 / s ）、Tは試料厚み（cm）、Vはガス粘性（ $\text{dynes} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ ）、Dは試料直径（cm）、Pはガス圧力（PSI）を示す。なお、下記式（1）中の数値は、 $13.839 (\text{PSI}) = 1 (\text{atm})$ であり、 $689476 (\text{dynes} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2) = 1 (\text{PSI})$ である。

30

【0036】

【数1】

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

40

【0037】

本発明のハニカム触媒体は、40～800における、セルの連通方向の熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6} /$ 以下であることが好ましく、 $0.8 \times 10^{-6} /$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5 \times 10^{-6} /$ 以下であることが特に好ましい。上記熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} /$ 超であると、高温での使用時に熱応力が発生するため、破損するおそれがある。ここで、本明細書において「熱膨張係数」は、押し棒式熱膨張計法により測定される値である。

【0038】

ハニカム触媒体の、セルの連通方向に垂直な方向に切断した断面の形状は、設置しよう

50

とする排気系の内形状に適した形状であることが好ましい。具体的には、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、左右非対称な異形状などを挙げることができる。これらの中でも、円、楕円、長円が好ましい。

【0039】

また、セルの、その連通方向に垂直な方向に切断した断面の形状は、例えば、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、八角形、左右非対称な異形状などを挙げることができる。これらの中でも、円、六角形、八角形が好ましい。なお、入口側を目封止したセル（出口側に開口したセル）と出口側を目封止したセル（入口側に開口したセル）の大きさを変え（開口面積を異ならせて）、入口側に開口したセルを大きくすることが好ましい。このように入口側に開口したセルの開口面積を大きくすると、ハニカム構造体の使用に際し、PMや燃焼ガス中のアッシュが、入口側に開口したセルに堆積した場合であっても、上記のように開口面積を大きくしているため、セル内の空隙（空間）に十分な余裕ができる。そのため、上記アッシュが堆積することに起因する圧力損失の増加を低く抑えることが可能であるという利点がある。

10

【0040】

本発明のハニカム触媒体は、従来使用されている三元触媒などの触媒が担持された浄化装置に代わる新たな浄化装置として用いることができる。

【0041】

[1-1] ハニカム構造体：

ハニカム構造体は、上述したように、二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁、及び、セルを、いずれかの端面またはセルの内部で目封止するように配置された目封止部を有するものである。このようなハニカム構造体を用いることによって、圧力損失が小さく、排気ガス中の微粒子（PM）の捕集効率が高いハニカム触媒体を得ることができる。

20

【0042】

ハニカム構造体は、コージェライト、アルミニウムチタネート、炭化珪素、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びシリカからなる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からなるものであることが好ましい。このような材料から構成することによって、耐熱性が確保され、高温の排気ガスに曝されても機能を維持することができるという利点がある。

30

【0043】

[1-1-1] 隔壁：

隔壁は、二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質のものであり、上述した条件を満たすものである。このような隔壁を備えることによって、ハニカム構造体の一方の端面から流入した排気ガスが、隣り合うセルに流入し、その際に、排気ガス中の微粒子を捕集することができる。このようにして排気ガスを浄化することができる。

【0044】

隔壁は、多数の細孔を有する隔壁本体と、上記細孔に充填された微粒子と、を有するものであることが好ましい。このような構成の隔壁は、製造が容易であるという利点がある。図4は、多数の大径の細孔（貫通孔）27を有する隔壁本体21と、上記大径の細孔27に充填された微粒子22と、を有する隔壁4を備えたハニカム触媒体301を示す例である。ハニカム触媒体301の隔壁4は、後述するように、大径の細孔27に微粒子22が充填されることによって、細孔25が形成されている。図4は、本発明のハニカム構造体の別の実施形態の隔壁の一部（隔壁の表面部分）を拡大して模式的に示す断面図である。

40

【0045】

隔壁の厚さは、 $76.2\mu\text{m}$ （3mil）～ $177.8\mu\text{m}$ （7mil）であることが必要であり、 $76.2\mu\text{m}$ （3mil）～ $127.0\mu\text{m}$ （5mil）であることが好ましい。上記厚さが $76.2\mu\text{m}$ 未満であると、隔壁の強度が不足するとともに、排気ガス

50

中微粒子（以下、「PM」と記す場合がある）の捕集効率が低下する。一方、 $177.8\text{ }\mu\text{m}$ 超であると、圧力損失が増加する。なお、 1mil は、 1000 分の 1 インチであり、約 0.025mm である。ここで、本明細書において「隔壁の厚さ」は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定した値である。図1には、セルの厚さを符号「T」で示している。

【0046】

隔壁の平均細孔径は、 $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが必要であり、 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記平均細孔径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、圧力損失が増加する。一方、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 超であると、PMの捕集効率が低下する。ここで、本明細書において「平均細孔径」は、水銀圧入式ポロシメーターで測定した値である。

10

【0047】

隔壁の気孔率は、 $10\sim 35\%$ であることが必要であり、 $20\sim 30\%$ であることが好ましい。上記気孔率が 10% 未満であると、圧力損失が増加する。一方、 35% 超であると、隔壁の強度が低下してしまう。ここで、本明細書において「気孔率」は、水銀圧入式ポロシメーターで測定した値である。

【0048】

上記セルの密度は、 $12.4\text{セル}/\text{cm}^2$ (80cps i) $\sim 45.0\text{セル}/\text{cm}^2$ (290cps i)であることが必要であり、 $15.5\text{セル}/\text{cm}^2$ (100cps i) $\sim 38.8\text{セル}/\text{cm}^2$ (250cps i)であることが好ましい。上記密度が $12.4\text{セル}/\text{cm}^2$ 未満であると、隔壁の強度が不足し、濾過流速が増加し、PMの捕集効率が低下する。一方、 $45.0\text{セル}/\text{cm}^2$ 超であると、圧力損失が増加する。なお、「cps i」は「cells per square inch」の略である。

20

【0049】

[1-1-2] 目封止部：

目封止部は、セルを、いずれかの端面またはセルの内部で目封止するように配置されたものである。このような目封止部を配置することによって、圧力損失が小さく、排気ガス中の粒子状物質（PM）の捕集効率が高いハニカム構造体を得ることができる。

【0050】

目封止部の材料は、隔壁と同様の材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。目封止部の材料、即ち、目封止用スラリーは、例えば、セラミック原料、界面活性剤、及び水を混合し、必要に応じて焼結助剤、造孔剤等を添加してスラリー状にし、ミキサー等を使用して混練することにより得ることができる。上記セラミック原料としては、例えば、アルミナ、仮焼ボーキサイト、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ルチル、アナターゼ型チタン、イルメナイト、電融マグネシウム、マグネサイト、電融スピネル、カオリン、シリカガラス、石英、溶融シリカ等を挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル、ポリアルコール等が挙げられる。

30

【0051】

目封止部は、いずれかの端面またはセルの内部で目封止するように配置される限り、その配置状態は特に限定されるものではないが、例えば、図1及び図2に示すハニカム触媒体300の目封止部10のように、市松模様となるように配置されることが好ましい。

40

【0052】

図5は、本発明のハニカム触媒体の別の実施形態を模式的に示す断面図であり、図2に対応する図である。図5に示すハニカム構造体302のように、セル3の内部で目封止するように目封止部10を配置することもできる。このように目封止部を配置すると、2回以上排気ガスが隔壁を通過するため、PM捕集効率が向上するという利点がある。なお、図5は、触媒層を省略して描いている。

【0053】

[1-2] 触媒層：

触媒層は、隔壁の表面に担持された、排ガスを浄化する触媒を含有するものである。こ

50

のような触媒層を備えることによって、ハニカム触媒体の一方の端面側からセル内に流入させた排気ガスが、隔壁の表面に担持させた触媒に接触するため、触媒によって排気ガスを浄化することができ、浄化されたガスが、ハニカム触媒体の他方の端面側から外部へ流出される。

【 0 0 5 4 】

触媒は、白金及び酸化セリウムを含有する酸化触媒であることが好ましい。酸化触媒を用いると、未燃炭化水素、一酸化炭素、P Mを効果的に酸化することができる。また、酸化セリウムが酸素吸蔵機能を有するため、排気ガスの燃料が豊富に過渡的になった際にも酸化機能を有するという利点がある。

【 0 0 5 5 】

10

また、触媒は、白金、ロジウム、及びパラジウムからなる群より選択される少なくとも一種の貴金属、並びに、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムの少なくともいずれかを有する触媒助剤を含有する三元触媒であることも好ましい。このような三元触媒を用いると、窒素酸化物の酸化と炭化水素や一酸化炭素の還元、P Mの酸化を同時に行うことができる。また、酸化セリウムが酸素吸蔵機能を有するため、排気ガス中の燃料が豊富に過渡的になった際にも酸化機能を有し、排気ガスがリーン（少量）に過渡的になった際にも窒素酸化物の還元を効率良く行うことができるという利点がある。

【 0 0 5 6 】

更に、触媒は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくともいずれかを含有するN O_x 吸蔵還元触媒であることも好ましい。このようなN O_x 吸蔵還元触媒を用いると、排気ガス中の空気と燃料の比が大きく、三元触媒が機能しない条件でも窒素酸化物を還元処理することができるという利点がある。

20

【 0 0 5 7 】

触媒層は、アルミナ、ジルコニア、及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含む助触媒と、上述した触媒及び助触媒を保持する保持材料と、を更に含有することが好ましい。これらの助触媒と保持材料を含有することによって、排気ガスの浄化効率が向上するという利点がある。

【 0 0 5 8 】

保持材料は、触媒及び助触媒を保持する作用を有するものである限り特に制限はないが、例えば、アルミナ、酸化マグネシウム、シリカ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、チタニアなどを挙げることができる。これらの中でも、安定して大きな比表面積を維持することができるため、アルミナが好ましい。なお、これらは一種単独でまたは二種以上を併用することができる。

30

【 0 0 5 9 】

触媒層の密度は、80～400 g / Lであることが好ましく、100～300 g / Lであることが更に好ましく、150～250 g / Lであることが特に好ましい。上記密度が80 g / L未満であると、分散している貴金属の粒子間距離が小さくなるため、触媒が熱劣化するおそれがある。一方、400 g / L超であると、隔壁の細孔が閉塞するため圧力損失が上昇するおそれがある。

【 0 0 6 0 】

40

触媒層は、多数の細孔を有する多孔質のものであることが好ましい。このような多孔質のものであると、排気ガスが隔壁を通過する際には、隔壁の表面に担持された触媒層も同時に通過することになり、排気ガスが触媒層に含有される触媒と効率良く接触するため、高い浄化効率を得られる。なお、この排気ガスと触媒との接触は、主に触媒層中で行われればよいので、隔壁の細孔内表面には実質的に触媒層を担持させる必要がない。そのため、隔壁の細孔内表面に触媒層を均一に担持させるためのハニカム触媒体作製上の困難性や、隔壁の細孔内表面に担持させた触媒層によって細孔が狭小化し、排気ガスの通過抵抗が増大するといった問題を回避することが可能となる。

【 0 0 6 1 】

触媒層は、その平均細孔径が10 μ m以上であることが好ましく、40 μ m以上である

50

ことが更に好ましい。また、触媒層の気孔率は、40%以上であることが好ましく、50%以上であることが更に好ましい。平均細孔径と気孔率とがそれぞれ上述した値未満であると、排気ガスが触媒層を通過する際の通過抵抗が過大となり、圧力損失が増大するおそれがある。

【0062】

触媒層の「細孔径」は、画像解析によって測定される物性値である。具体的には、触媒層の断面のSEM写真を、触媒層の厚さを「 t_2 」とした場合に、縦×横＝ $t_2 \times t_2$ の視野について少なくとも20視野観察する。次いで、観察したそれぞれの視野内で、空隙中の最大直線距離を計測し、全ての視野について計測した最大直線距離の平均値の1/2を「平均細孔径」とした。また、触媒層の「気孔率」は、上記触媒層の細孔径と同様に、画像解析によって測定される物性値である。具体的には、触媒層の断面のSEM写真を、触媒層の厚さを「 t_2 」とした場合に、縦×横＝ $t_2 \times t_2$ の視野について少なくとも5視野観察する。観察したそれぞれの視野内で、空隙面積比率を求め、全ての視野について平均した値を「気孔率」とした。

10

【0063】

触媒層の厚さは、20 μm 以上であることが好ましく、50～100 μm であることが更に好ましく、60～80 μm であることが特に好ましい。本発明のハニカム触媒体においては、排気ガスと触媒との接触による浄化反応を、主に触媒層で行うため、触媒層にはある程度の厚みが必要であり、この厚みによって十分な接触面積を確保する。従って、上記厚さが20 μm 未満であると、十分な接触面積が得られないおそれがある。

20

【0064】

[2] ハニカム構造体の製造方法：

本発明のハニカム触媒体は、例えば、以下のように製造することができる。まず、坯土用材料としてコーゼライト化原料を用意する。コーゼライト化原料は、コーゼライト結晶の理論組成となるように各成分を配合するため、シリカ源成分、マグネシア源成分、及びアルミナ源成分等を配合する。このうちシリカ源成分としては、石英、溶融シリカを用いることが好ましく、更に、このシリカ源成分の平均粒子径を100～150 μm とすることが好ましい。

【0065】

マグネシア源成分としては、例えば、タルク、マグネサイト等を挙げることができる。これらの中でも、タルクが好ましい。タルクは、コーゼライト化原料中37～43質量%含有させることが好ましい。タルクの平均粒子径は、5～50 μm であることが好ましく、10～40 μm であることが更に好ましい。また、マグネシア(MgO)源成分は、不純物として Fe_2O_3 、CaO、 Na_2O 、 K_2O 等を含有していてもよい。

30

【0066】

アルミナ源成分としては、不純物が少ないという点で、酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウムの少なくともいずれか一種を含有するものが好ましい。また、コーゼライト化原料中、水酸化アルミニウムは10～30質量%含有させることが好ましく、酸化アルミニウムは0～20質量%含有させることが好ましい。

【0067】

次に、コーゼライト化原料に添加する坯土用材料(添加剤)を用意する。添加剤として、少なくともバインダと造孔材を用いる。そして、バインダと造孔材以外には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。

40

【0068】

造孔材としては、低融点反応物質を用いることができる。低融点反応物質としては、鉄、銅、亜鉛、鉛、アルミニウム、及びニッケルからなる群より選択される少なくとも一種の金属、これらの金属を主成分とする合金(例えば、鉄の場合には炭素鋼や鑄鉄、ステンレス鋼)、または、二種以上を主成分とする合金を用いることができる。これらの中でも、低融点反応物質は、粉粒状または繊維状の鉄合金であることが好ましい。更に、その粒径または繊維径(平均径)は10～200 μm であることが好ましい。低融点反応物質の

50

形状は、球状、巻菱形状、金平糖状等が挙げられ、これらの形状であると、細孔の形状をコントロールすることが容易となるため好ましい。

【0069】

バインダとしては、例えば、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。また、分散剤としては、例えば、デキストリン、ポリアルコール等を挙げることができる。また、界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼を挙げることができる。なお、添加剤は、一種単独または二種以上併用することができる。

【0070】

次に、コーゼライト化原料100質量部に対して、バインダを3～8質量部、造孔材を3～40質量部、分散剤を0.1～2質量部、水を10～40質量部の割合で混合し、これら坯土用材料を混練し、坯土を得る。

10

【0071】

次に、坯土を、押出成形法、射出成形法、プレス成形法等でハニカム形状に成形し、生のハニカム成形体を得る。連続成形が容易であり、例えばコーゼ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軸スクリー式連続押出成形機等の装置を用いて行うことができる。

【0072】

次に、ハニカム成形体を乾燥させて焼成して中間ハニカム構造体を得る。ハニカム成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を行うことができる。全体を迅速且つ均一に乾燥することができることから、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥または誘電乾燥と、を組み合わせ乾燥を行うことが好ましい。その後、乾燥させたハニカム成形体を焼成して、平均細孔径8～300 μm の細孔が形成された隔壁を備える中間ハニカム構造体を得る。焼成は、通常、コーゼライト化原料を用いたハニカム成形体では、大気雰囲気下、1410～1440の温度で、3～15時間行う。

20

【0073】

なお、造孔材として低融点反応物質を用いた場合には、大径の細孔（具体的には、平均細孔径100～300 μm 程度）が形成された隔壁を得ることができる。低融点反応物質を用いて隔壁に大径の細孔を形成した場合には、平均粒子径5～20 μm の充填用微粒子を含有するスラリーを調製し、このスラリーを上記隔壁の細孔に充填する。その後、乾燥させ、焼成することによって、上記隔壁の細孔の平均細孔径を小さくすることができる。充填用微粒子の材料としては、ハニカム構造体本体と同じ坯土用材料を用いることができ、具体的には、コーゼライト、SiC、アルミニウムチタネートなどを挙げることができる。スラリーの充填方法としては、例えば、加圧法、吸引法などの方法を挙げることができる。なお、充填用微粒子の粒子径を調整することによって、隔壁の平均細孔径を調整することができる。図4は、造孔材として低融点反応物質を用い、大径の細孔27が形成された隔壁本体21を得、得られた隔壁本体21の大径の細孔27に充填用微粒子22を充填して隔壁4を得た例を示している。

30

【0074】

以上のようにしてセルが目封止されていないハニカム構造体（ハニカム構造体本体）を得る。

40

【0075】

次に、目封止部の原料を用意する。目封止部の材料（目封止用スラリー）は、ハニカム構造体本体と同じ坯土用材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。具体的には、セラミック原料、界面活性剤、及び水を混合し、必要に応じて焼結助剤、造孔材等を添加してスラリー状にし、ミキサー等を使用して混練することにより得ることができる。

【0076】

次に、ハニカム構造体本体の一方の端面において、一部のセルにマスクをし、その端面を、目封止用スラリーが貯留された貯留容器中に浸漬して、マスクをしていないセルに目

50

封止用スラリーを充填する。その後、乾燥させ、焼成することによって、目封止部が形成されたハニカム構造体本体、即ち、ハニカム構造体を得ることができる。なお、上記乾燥及び焼成の条件は、ハニカム成形体を乾燥及び焼成させる条件と同様の条件を採用することができる。

【0077】

次に、有機系造孔材及び触媒を含有するスラリー状の触媒層材料を、得られたハニカム構造体の隔壁の表面に塗工し、塗工された触媒層材料の乾燥中または乾燥後に所定の温度に昇温して有機系造孔材を酸化除去することにより、触媒層中に細孔を形成する。このようにして、ハニカム構造体と、その隔壁の表面に担持された、触媒を含有する触媒層とを備えるハニカム触媒体を得ることができる。

10

【0078】

なお、触媒層の平均細孔径及び気孔率を所望の値にするため、スラリー原料の解砕粒子の平均粒子径は、隔壁の材料の平均粒子径と同等にすることが望ましい。スラリー原料の解砕粒子の平均粒子径を、隔壁の細孔の細孔径に対して、同等または大きくしておくことにより、上記解砕粒子は隔壁の細孔内に侵入し難くなるため、スラリーを隔壁の表面上に塗工し易くなる。具体的には、解砕粒子は、その平均粒子径が、平均細孔径の1/4以上であれば、隔壁の細孔の入口で架橋し、細孔内に浸入し難いので、隔壁の表面に塗布が可能である。

【0079】

有機系造孔材としては、例えば、澱粉、発泡樹脂等が好適に使用できる。また、造孔材として、700 以下の温度で加熱除去可能な樹脂粒子などを加えても良い。

20

【0080】

触媒層材料を塗工する方法は、従来公知の方法を採用することができるが、例えば、浸漬法、吸引法などの方法を挙げることができる。

【0081】

なお、触媒層の気孔率は、混入させる造孔材の量などによって調整することができる。また、触媒層の平均細孔径は、触媒層材料の大部分をなす酸化物の平均粒子径などによって調整することができる。例えば、触媒層の平均細孔径を40 μm にしたい場合には、その平均細孔径と同じ40 μm の平均粒子径を持った酸化物の粒子を触媒層材料に用いる。なお、スラリー状の触媒層材料を、ハニカム構造体の隔壁の表面に塗工する方法としては、吸引法等の従来公知の方法が適用できる。

30

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例に基づいて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。

【0083】

[セルの水力直径(m)]:

複数(20個)のセルについて、セルの連通方向に垂直な方向の垂直断面におけるセルの開口面積(断面積)及び上記断面において、セルを形成する閉じられた線の長さ(周長)を測定した。その後、次の式： $\{4 \times (\text{断面積}) / (\text{周長})\}$ によって算出した値の平均値をセルの水力直径(m)とした。

40

【0084】

[パーミアビリティ(m^2)]:

具体的には、図6に示すように、まず、ハニカム触媒体300から、リブ残り高さHが0.2mmとなるように、一の隔壁4に接続する隔壁の一部(リブ残り105)を残した状態で、試験片200を切り出す。この試験片200の形状は、角板上であっても、円板状であってもよい。この試験片200に室温空気を通過させ、その際のパーミアビリティを下記式(1)により算出する。なお、図6は、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。

【0085】

50

【数 2】

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

【0086】

リブ残り105によって形成される、試験片200と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、計算上の隔壁通過流速が0.1～1cm/秒となるように空気流量を調整し、この空気流量で計測した結果を用いる。

10

【0087】

なお、上記式(1)中、Cはパーミアビリティー(m^2)、Fはガス流量(cm^3/s)、Tは試料厚み(cm)、Vはガス粘性($\text{dynes} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)、Dは試料直径(cm)、Pはガス圧力(P S I)をそれぞれ示す。また、下記式(1)中の数値は、13.839(P S I)=1(atm)であり、68947.6($\text{dynes} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)=1(P S I)である。

【0088】

測定に際しては、例えば、商品名「Capillary Flow porometer」(Porous Materials, Inc.製、型式:1100AEX)の装置を用いた。なお、ハニカム構造体についても同様の方法によってパーミアビリティー(m^2)を測定した。

20

【0089】

[隔壁の厚さ(μm)]:

ハニカム触媒体の一方の端面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、観察視野に含まれる任意に選択した隔壁(10箇所)について厚さを測定し、平均値とした値である。

【0090】

[平均細孔径(μm)]:

細孔径は、水銀ポロシメーター(水銀圧入法)によって測定されたもので、多孔質基材に圧入された水銀の累積容量が、多孔質基材の全細孔容積の50%となった際の圧力から算出された細孔径を意味するものとする。水銀ポロシメーターとしては、Micromeritics社製の商品名「Auto Pore III 型式9405」を用いた。

30

【0091】

[気孔率(%)]:

平均細孔径の測定と同様にして、水銀ポロシメーター(水銀圧入法)によって測定した値である。

【0092】

[セルの密度]:

ハニカム触媒体の一方の端面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、観察視野に含まれる任意に選択した領域中に存在するセルの数を測定することによって算出した。

40

【0093】

[セル断面開口率]:

セルの連通方向に垂直な断面における、隔壁の断面積とセルの開口面積の総和との合計に対する、セルの開口面積の総和の割合を算出し、セル断面開口率とした。

【0094】

[熱膨張係数]:

熱膨張係数は、押し棒式熱膨張計法により測定した。

【0095】

[圧力損失]:

50

室温条件下、 0.5 m^3 / 分の流速でエアーを流通させ、圧力損失を測定した。同一形状、同一セル密度、及び同一隔壁厚さの比較対照用のハニカム触媒体の圧力損失（基準圧力損失）を測定し、この基準圧力損失に対する比率（圧損増加率（％））を算出した。また、圧損増加率 20％以上であった場合を「×」、圧損増加率 20％未満であった場合を「○」と評価した。

【0096】

[PM捕集効率]：

PM（微粒子）濃度が $1 \text{ mg} / \text{m}^3$ 、温度が 200℃、流量が 2.4 Nm^3 / 分の条件で、軽油バーナーからの排気ガスを、ハニカム触媒体に流入させ、上流（ハニカム触媒体に流入する前）及び下流（ハニカム触媒体から流出した後）の PM の数（PM 粒子数）を測定した。そして、 $\left(\left(\text{上流の PM 粒子数} \right) - \left(\text{下流の PM 粒子数} \right) \right) / \left(\text{上流の PM 粒子数} \right) \times 100$ の式により、PM 捕集効率を算出した。PM 粒子数の測定は、TSI 社製の SMPS（Scanning Mobility Particle Sizer）を使用して、PM 粒子数をカウントすることにより行った。PM 捕集効率は、80％以上であれば「○」とし、80％未満であるときを「×」とした。

10

【0097】

[静水圧強度]：

ラバーで覆ったハニカム構造体の外周に静水圧をかけることによって圧力を上昇させて、ハニカム構造体が破損した時点の圧力を計測した。2.0 MPa 未満の圧力で破損した場合を「×」とし、2.0 MPa 以上の圧力で破損した場合を「○」とした。

20

【0098】

[隔壁スス詰まり]：

2.0 L 排気量の直噴式ガソリンエンジンを搭載した車両の排気系、床下位置にハニカム構造体を設置し、シャシダイナモ上で車両を欧州 NEDC モード運転を 5 回走行し、成就した圧損増加率 1.1％未満の場合を「○」とし、1.1％以上の場合を「×」とした。

【0099】

[排気ガスの浄化性能]：

2.0 L 排気量の直噴式ガソリンエンジンを搭載した車両の排気系、床下位置にハニカム構造体を設置し、シャシダイナモ上で車両を欧州 NEDC モード運転を行い、一酸化炭素、未燃炭化水素、及び窒素酸化物のエミッションを計測した。その後、従来型のフロースルーで隔壁厚さ $100 \mu\text{m}$ 、セル密度 $93 \text{ セル} / \text{cm}^2$ で同質、同量の触媒を担持したハニカム触媒についても同様に、一酸化炭素、未燃炭化水素、及び窒素酸化物のエミッションを計測した。その後、エミッションの計測値を比較した。そして、この比較対象（ハニカム触媒）よりもエミッションが増加した場合を「×」とし、減少した場合を「○」とした。

30

【0100】

(参考例 1)

表 1 に示される平均粒径、配合割合により、原料を調製した。具体的には、タルク 39.7 質量％（平均粒径 $22 \mu\text{m}$ ）、カオリン 51.2 質量％（平均粒径 $7 \mu\text{m}$ ）、酸化アルミニウム 5.5 質量％（平均粒径 $6 \mu\text{m}$ ）、及び水酸化アルミニウム 12.7 質量％（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）を主原料として用い、坯土用材料を調製した。

40

【0101】

次に、この坯土用材料 100 質量部と、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（バインダ）8 質量部、ラウリン酸カリ石鹸（分散剤）0.1 質量部、及び、水 35 質量部を混合し、混練して可塑性の坯土を得た。そして、得られた坯土を、真空土練機を用いてシリンダ状に成形した後、更に、押出成形機を用いて、所定の隔壁の厚さ、セル密度のハニカム形状に成形し、ハニカム成形体を得た。得られたハニカム成形体を、誘電乾燥し、更に熱風乾燥で絶乾した後に、一度、 1420°C で 10 時間焼成することによって、平均細孔径 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ の条件を満たす細孔が形成された隔壁を備える中間ハニカム構造体を得た。

50

【 0 1 0 2 】

次に、上記坏土用材料と同様のもの（目封止用スラリー）を用いて、ハニカム構造体本体のセルが開口する両端面を、互い違いに（市松模様状に）目封止した後、再度、1420 で4時間焼成して、ハニカム構造体を得た。得られたハニカム構造体は、直径105 mm、長さ114 mm、目封止深さ5 mmであった。このハニカム構造体について、上述した各測定及び評価を行った。

【 0 1 0 3 】

本参考例のハニカム構造体は、隔壁の厚さが $81.3\text{ }\mu\text{m}$ （ 3.2 mil ）、セルの密度が $43.4\text{ セル}/\text{cm}^2$ （ 280 cpsi ）、セルの水力直径が 0.00144 m 、セル断面開口率が 89.6% 、隔壁の平均細孔径が $13\text{ }\mu\text{m}$ 、隔壁の気孔率が 27% 、隔壁のパーミアビリティが 1.56×10^{-12} 、 $\{(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ})\}$ の値が 1.32×10^6 であり、圧力損失の評価結果が「 \square 」、PM捕集効率の評価結果が「 \square 」、隔壁強度の評価結果が「 \square 」、隔壁スス詰まりの評価結果が「 \square 」であった。

10

【 0 1 0 4 】

（参考例2～4、6～9、11～25）

参考例2～4、6～9、11～25は、配合比率及び原料粒子径を表1のように変えた以外は同じ方法で坏土を作製した。その後、参考例1と同様の方法で、表2に示すようなハニカム構造体を得た。得られたハニカム構造体の各測定及び評価結果を表2及び表3に示す。

20

【 0 1 0 5 】

【表 1】

	主原料						造孔材	
	タルク 質量% (平均粒子径)	カオリン 質量% (平均粒子径)	石英 質量% (平均粒子径)	溶融シリカ 質量% (平均粒子径)	酸化アルミニウム 質量% (平均粒子径)	水酸化アルミニウム 質量% (平均粒子径)	鉄粉 質量% (平均粒子径)	グラファイト 質量% (平均粒子径)
参考例1	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例2	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例3	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例4	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例5	40(32 μ m)	19(35 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	20(30 μ m)	0
参考例6	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例7	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例8	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
参考例9	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	8.7(6 μ m)	20.3(1 μ m)	0	0
参考例10	40(35 μ m)	19(35 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	20(30 μ m)	0
参考例11	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例12	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例13	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例14	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例15	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例16	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.0(6 μ m)	0	0	0
参考例17	39.6(32 μ m)	31.8(7 μ m)	0	5(30 μ m)	7.1(6 μ m)	16.5(1 μ m)	0	0
参考例18	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例19	39.7(50 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	10(50 μ m)
参考例20	40(35 μ m)	19(7 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	0	0
参考例21	39.7(50 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	10(50 μ m)
参考例22	40(20 μ m)	19(7 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	0	0
参考例23	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0
参考例24	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0
参考例25	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	リブ厚		セル密度		セル水力直径(d) (μm)	セル断面(OFA) (%)	細孔径 (μm)	気孔率 (%)	隔壁ハーマリアビリティ (m^2)	d^2/P
	(mil)	(μm)	(cps)	(個/ cm^2)						
参考例1	3.2	81.28	280	43.4	0.00144	89.6	13	27	1.56×10^{-12}	1.32×10^6
参考例2	3.5	88.90	250	38.8	0.00152	89.2	13	27	1.56×10^{-12}	1.48×10^6
参考例3	4.5	114.30	180	27.9	0.00178	88.3	13	27	1.56×10^{-12}	2.03×10^6
参考例4	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	13	27	1.56×10^{-12}	1.81×10^6
参考例5	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	20	15	2.05×10^{-12}	1.38×10^6
参考例6	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	13	30	1.73×10^{-12}	1.63×10^6
参考例7	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	11	33	1.37×10^{-12}	2.07×10^6
参考例8	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	11	27	1.12×10^{-12}	2.53×10^6
参考例9	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	9.5	34	1.05×10^{-12}	2.70×10^6
参考例10	4.5	114.30	200	31.0	0.00168	87.7	27	11	2.74×10^{-12}	1.03×10^6
参考例11	6.7	170.18	100	15.5	0.00237	87.0	13	27	1.56×10^{-12}	3.60×10^6
参考例12	7.9	200.66	80	12.4	0.00264	86.2	13	27	1.56×10^{-12}	4.46×10^6
参考例13	6.7	170.18	100	15.5	0.00237	87.0	13	27	1.56×10^{-12}	3.60×10^6
参考例14	6	152.40	100	15.5	0.00239	88.4	13	27	1.56×10^{-12}	3.66×10^6
参考例15	5.2	132.08	100	15.5	0.00241	89.9	13	27	1.56×10^{-12}	3.72×10^6
参考例16	5	127.00	150	23.3	0.00195	88.1	14	27	1.81×10^{-12}	2.10×10^6
参考例17	6.5	165.10	170	26.4	0.00178	83.8	15	27	2.08×10^{-12}	1.53×10^6
参考例18	1.5	38.10	180	27.9	0.00186	96.0	7	27	4.52×10^{-13}	7.61×10^6
参考例19	12	304.80	300	46.5	0.00116	62.8	38	40	1.97×10^{-11}	6.83×10^4
参考例20	12	304.80	300	46.5	0.00116	62.8	38	15	7.41×10^{-12}	1.82×10^5
参考例21	12	304.80	70	10.9	0.00273	80.9	7	40	6.70×10^{-13}	1.11×10^7
参考例22	17	431.80	70	10.9	0.00260	73.6	5	9	7.69×10^{-14}	8.82×10^7
参考例23	7.2	182.88	300	46.5	0.00128	76.6	6	27	3.32×10^{-13}	4.96×10^6
参考例24	8	203.20	300	46.5	0.00126	74.2	5	32	2.74×10^{-13}	5.84×10^6
参考例25	9	228.60	300	46.5	0.00124	71.3	5	32	2.74×10^{-13}	5.60×10^6

【表 3】

	圧力損失	PM捕集効率	静水圧強度	隔壁スス詰まり
参考例1	○	○	○	○
参考例2	○	○	○	○
参考例3	○	○	○	○
参考例4	○	○	○	○
参考例5	○	○	○	○
参考例6	○	○	○	○
参考例7	○	○	○	○
参考例8	○	○	○	○
参考例9	○	○	○	○
参考例10	○	○	○	○
参考例11	○	○	○	○
参考例12	○	○	○	○
参考例13	○	○	○	○
参考例14	○	○	○	○
参考例15	○	○	○	○
参考例16	○	○	○	○
参考例17	○	○	○	○
参考例18	×	×	×	×
参考例19	×	×	○	×
参考例20	×	×	○	×
参考例21	×	○	○	×
参考例22	×	○	○	×
参考例23	×	○	○	×
参考例24	×	○	○	×
参考例25	×	○	○	×

10

20

30

【0108】

(参考例5、10)

表1に示されるように、タルク40質量%(平均粒子径32 μ m)(但し、参考例10においては、タルク40質量%(平均粒子径35 μ m))、カオリン19質量%(平均粒子径35 μ m)、石英12質量%(平均粒子径116 μ m)、酸化アルミニウム14質量%(平均粒子径6 μ m)、及び水酸化アルミニウム15質量%(平均粒子径3 μ m)を主原料として用い、鉄粉20質量%(平均粒子径30 μ m)を造孔材として用いて坯土用材料を調製した。

【0109】

調製した坯土用材料を用い、参考例1と同様にして、100～300 μ mの細孔が形成された隔壁を備える中間ハニカム構造体を得た。

【0110】

次に、平均粒子径20 μ mのコーゼライト質微粒子を含有するスラリーを調製し、このスラリーを上記中間ハニカム構造体の隔壁の細孔に充填した。その後、ハニカム成形体を得るための条件と同様の条件で乾燥させ、焼成することによって、セルが目封止されていないハニカム構造体(ハニカム構造体本体)を得た。得られたハニカム構造体の各測定及び評価結果を表2及び表3に示す。

【0111】

(実施例1)

40

50

表 4 に示す条件としたこと以外は参考例 1 と同様の方法でハニカム構造体を得た。その後、吸引法により、得られたハニカム構造体の隔壁の表面に、予め調製した白金とアルミナからなる酸化触媒及び有機系造孔材（具体的には、ポリマー樹脂粒子）を含有するスラリー状の触媒層材料（触媒スラリー）を、その密度が 200 g/L となるように担持させた。その後、所定の温度に昇温して加熱乾燥させることによって有機系造孔材を酸化除去した。このようにして、ハニカム構造体の隔壁の表面に、多数の細孔を有する多孔質の触媒層を有するハニカム触媒体を得た。

【 0 1 1 2 】

本実施例のハニカム触媒体は、隔壁の厚さが $81.3 \mu\text{m}$ (3.2 mil)、セルの密度が 43.4 セル/cm^2 (280 cpsi)、セルの水力直径が 0.00144 m 、セル断面開口率が 89.6% 、隔壁の平均細孔径が $13 \mu\text{m}$ 、隔壁の気孔率が 27% 、隔壁のパーミアビリティが 1.25×10^{-12} 、 $\{(\text{セルの水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティ})\}$ の値が 1.65×10^6 であった。また、本実施例のハニカム触媒体は、圧力損失の評価結果が「 」、PM 捕集効率の評価結果が「 」、隔壁強度の評価結果が「 」、隔壁スス詰まりの評価結果が「 」、排気ガスの浄化性能の評価結果が「 」であった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 2 ~ 1 5、比較例 1 ~ 8、参考例 2 6)

表 4 に示す条件としたこと以外は実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 ~ 1 5、比較例 1 ~ 8、参考例 2 6 のハニカム触媒体を得た。得られたハニカム触媒体について各評価を行った。各測定結果を表 5 に示し、各評価結果を表 6 に示す。

【 0 1 1 4 】

10

20

【表 4】

	主原料						造孔材	
	タルク 質量% (平均粒子径)	カオリン 質量% (平均粒子径)	石英 質量% (平均粒子径)	溶融シリカ 質量% (平均粒子径)	酸化アルミニウム 質量% (平均粒子径)	水酸化アルミニウム 質量% (平均粒子径)	鉄紛 質量% (平均粒子径)	グラファイト 質量% (平均粒子径)
実施例1	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例2	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例3	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例4	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例5	40(32 μ m)	19 (35 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	20(30 μ m)	0
実施例6	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例7	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例8	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	5.5(6 μ m)	12.7(1 μ m)	0	0
実施例9	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	8.7(6 μ m)	20.3(1 μ m)	0	0
実施例10	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
参考例26	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
実施例11	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
実施例12	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
実施例13	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
実施例14	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.0(6 μ m)	0	0	0
実施例15	39.6(32 μ m)	31.8(7 μ m)	0	5(30 μ m)	7.1(6 μ m)	16.5(1 μ m)	0	0
比較例1	39.7(22 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	0
比較例2	39.7(50 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	10(50 μ m)
比較例3	40(35 μ m)	19 (7 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	0	0
比較例4	39.7(50 μ m)	51.2(7 μ m)	0	0	18.2(6 μ m)	0	0	10(50 μ m)
比較例5	40(20 μ m)	19 (7 μ m)	12(116 μ m)	—	14(6 μ m)	15(3 μ m)	0	0
比較例6	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0
比較例7	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0
比較例8	39.4(22 μ m)	21.5(7 μ m)	0	10(30 μ m)	29.1(6 μ m)	0	0	0

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

【表 5】

	リブ厚		セル密度		セル水力直径(d) (m)	セル断面(OFA) (%)	細孔径 (μm)	気孔率 (%)	隔壁ハミアビレティー (m^2)	d^2/P
	(mil)	(μm)	(cpsi)	(個/ cm^2)						
実施例1	3.2	81.3	280	43.4	0.00144	89.6	13	27	1.25×10^{-12}	1.65×10^6
実施例2	3.5	88.9	250	38.8	0.00152	89.2	13	27	1.25×10^{-12}	1.85×10^6
実施例3	4.5	114.3	180	27.9	0.00178	88.3	13	27	1.25×10^{-12}	2.53×10^6
実施例4	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	13	27	1.25×10^{-12}	2.27×10^6
実施例5	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	20	15	1.64×10^{-12}	1.72×10^6
実施例6	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	13	30	1.39×10^{-12}	2.04×10^6
実施例7	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	11	33	1.09×10^{-12}	2.59×10^6
実施例8	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	11	27	8.94×10^{-13}	3.17×10^6
実施例9	4.5	114.3	200	31.0	0.00168	87.7	9.5	34	8.39×10^{-13}	3.37×10^6
実施例10	6.7	170.2	100	15.5	0.00237	87.0	27	11	2.19×10^{-12}	2.56×10^6
参考例26	7.9	200.7	80	12.4	0.00264	86.2	13	27	1.25×10^{-12}	5.57×10^6
実施例11	6.7	170.2	100	15.5	0.00237	87.0	13	27	1.25×10^{-12}	4.50×10^6
実施例12	6	152.4	100	15.5	0.00239	88.4	13	27	1.25×10^{-12}	4.57×10^6
実施例13	5.2	132.1	100	15.5	0.00241	89.9	13	27	1.25×10^{-12}	4.65×10^6
実施例14	5	127.0	150	23.3	0.00195	88.1	13	27	1.25×10^{-12}	3.04×10^6
実施例15	6.5	165.1	170	26.4	0.00178	83.8	14	27	1.45×10^{-12}	2.20×10^6
比較例1	1.5	38.1	180	27.9	0.00186	96.0	15	27	1.66×10^{-12}	2.07×10^6
比較例2	12	304.8	300	46.5	0.00116	62.8	38	38	1.50×10^{-11}	8.99×10^4
比較例3	12	304.8	300	46.5	0.00116	62.8	38	13	5.13×10^{-12}	2.63×10^5
比較例4	12	304.8	70	10.9	0.00273	80.9	7	38	5.10×10^{-13}	1.47×10^7
比較例5	17	431.8	70	10.9	0.00260	73.6	5	7	4.79×10^{-14}	1.42×10^8
比較例6	7.2	182.9	300	46.5	0.00128	76.6	6	25	2.46×10^{-13}	6.69×10^6
比較例7	8	203.2	300	46.5	0.00126	74.2	5	30	2.05×10^{-13}	7.78×10^6
比較例8	9	228.6	300	46.5	0.00124	71.3	5	30	2.05×10^{-13}	7.47×10^6

【表 6】

	圧力損失	PM捕集効率	静水圧強度	隔壁スス詰まり	排気ガスの 浄化性能
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○	○
参考例26	○	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×	×
比較例2	×	×	○	×	×
比較例3	×	×	○	×	×
比較例4	×	○	○	×	×
比較例5	×	○	○	×	×
比較例6	×	○	○	×	×
比較例7	×	○	○	×	×
比較例8	×	○	○	×	×

【0117】

表6から明らかなように、実施例1～15のハニカム触媒体は、比較例1～8のハニカム構造体に比べて、隔壁の強度が十分で、圧力損失が低く、スス詰まりが生じ難く、PM捕集効率が十分に高く、排気ガスの浄化効率が高いことの全てを満たしていることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0118】

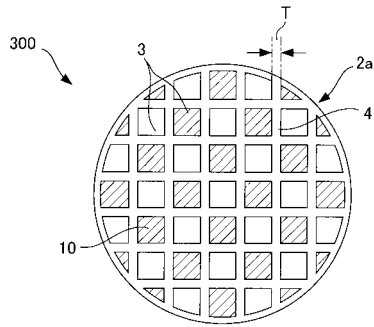
本発明のハニカム触媒体は、自動車用エンジン、建設機械用エンジン、産業機械用定置エンジン等の内燃機関、その他の燃焼機器等から排出される排気ガス中の粒子状物質を排気ガス中から除去するためのフィルタとして好適に利用することができる。

【符号の説明】

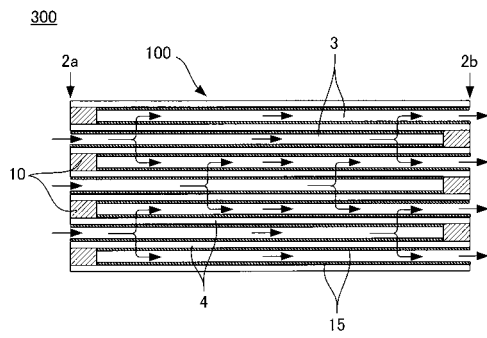
【0119】

3：セル、2a，2b：端面、4：隔壁、10：目封止部、15：触媒層、21：隔壁本体、22：微粒子、25：細孔、27：大径の細孔（貫通孔）、100：ハニカム構造体、105：リブ残り、200：試験片、300，301，302：ハニカム触媒体、T：セルの厚さ。

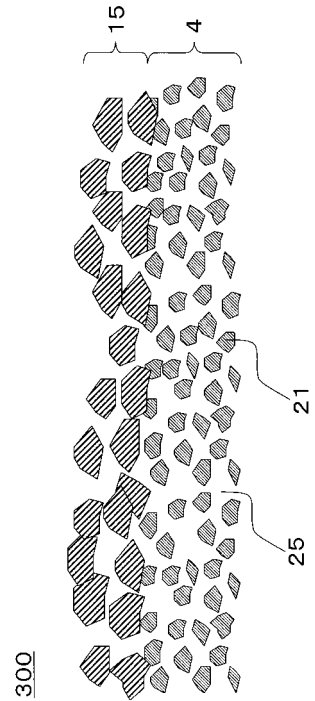
【図 1】



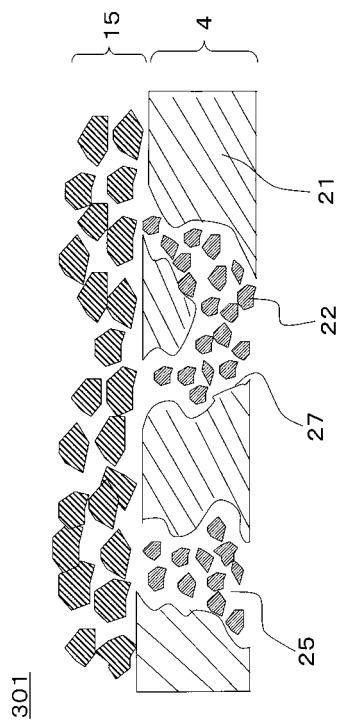
【図 2】



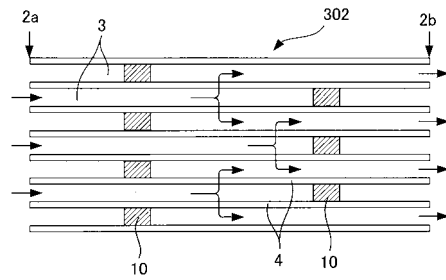
【図 3】



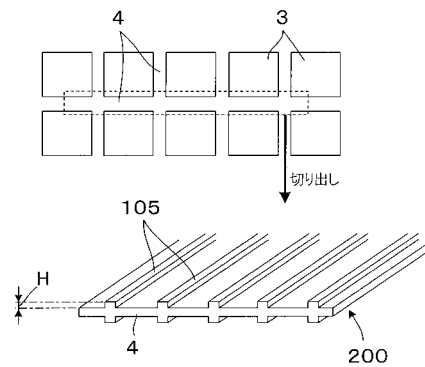
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/28 (2006.01) B 0 1 D 53/36 1 0 4 B
 B 0 1 D 39/14 B
 B 0 1 D 39/20 D
 F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

(72)発明者 齋藤 知佳
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
 (72)発明者 廣瀬 正悟
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
 (72)発明者 九鬼 達行
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
 (72)発明者 宮入 由紀夫
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
 (72)発明者 原田 昌史
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
 (72)発明者 野口 康
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 1 7 0 7 2 5 1 (E P , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 1 0 1 4 3 (U S , A 1)
 仏国特許出願公開第 0 2 8 9 3 8 6 1 (F R , A 1)
 国際公開第 2 0 0 3 / 0 8 0 5 3 9 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 6 - 2 3 9 6 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 2 6 1 9 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 2 9 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 2 5 3 1 6 (J P , A)

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