

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年3月8日 (08.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/026844 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 35/04 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
B01D 53/86 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317268
- (22) 国際出願日: 2006年8月31日 (31.08.2006)
- (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2005-250873 2005年8月31日 (31.08.2005) JP  
特願2006-098911 2006年3月31日 (31.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田直美 (NODA, Naomi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 宮入

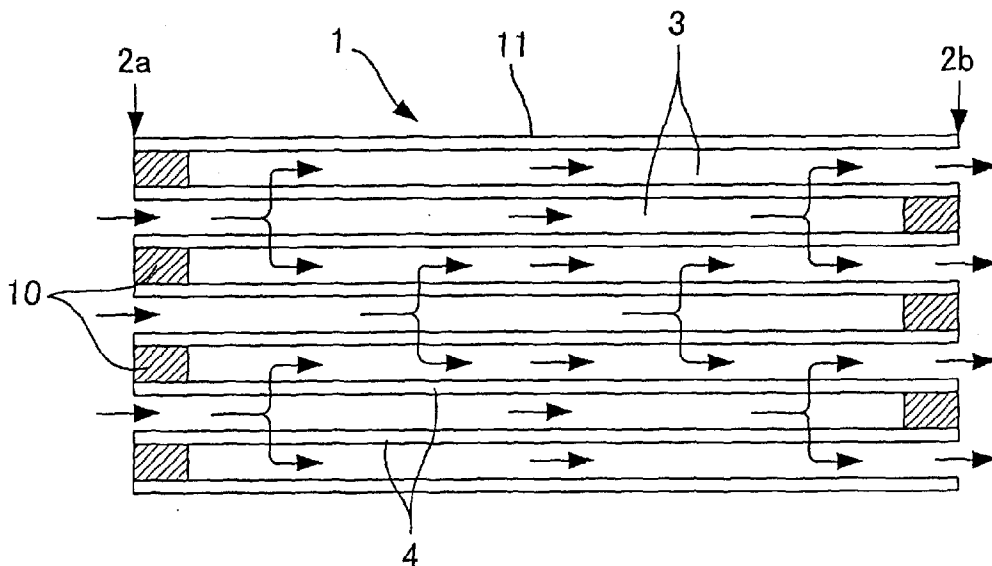
由紀夫 (MIYAIRI, Yukio) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山田敏雄 (YAMADA, Toshio) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 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, 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, 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.
- (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,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB CATALYTIC STRUCTURE, PRECOATED SUPPORT FOR PRODUCING HONEYCOMB CATALYTIC STRUCTURE, AND PROCESS FOR PRODUCING HONEYCOMB CATALYTIC STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム触媒体、ハニカム触媒体製造用のプレコート担体及びハニカム触媒体の製造方法



(57) Abstract: A honeycomb catalytic structure which comprises: a honeycomb structure comprising porous partition walls which have many fine pores and have been disposed so as to form cells connecting two edge faces and opening-end-filling parts disposed so as to block each of the cells at either of the edge faces; and a catalyst layer which comprises a catalyst and has been deposited at least on the inner surface of the fine pores. In this honeycomb catalytic structure, the proportion of the mass (g/cm<sup>3</sup>) of the catalyst layer per unit volume (1 cm<sup>3</sup>) of the honeycomb structure to the volume (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) of the fine pores per unit volume (1 cm<sup>3</sup>) of the honeycomb structure is 60% or lower.

[続葉有]

WO 2007/026844 A1



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

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約: 本発明のハニカム触媒体は、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、前記ハニカム構造体の単位体積 ( $1 \text{ cm}^3$ ) 当たりの前記触媒層の質量 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) が、前記ハニカム構造体の単位体積 ( $1 \text{ cm}^3$ ) 当たりの前記細孔の容積 ( $\text{cm}^3 / \text{cm}^3$ ) の60%以下である。

## 明 細 書

ハニカム触媒体、ハニカム触媒体製造用のプレコート担体及びハニカム触媒体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、自動車用、建設機械用及び産業用の定置エンジン並びに燃焼機器等から排出される排ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)等の被浄化成分の浄化に好適に用いられるハニカム触媒体と、当該ハニカム触媒体製造に用いるプレコート担体と、当該ハニカム触媒体の製造方法とに関する。

### 背景技術

[0002] 現在、各種エンジン等から排出される排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、図6に示すように、セル3を形成する隔壁4の表面に触媒層15が担持された構造を有するものである。また、図4, 5に示すように、このハニカム触媒体60(ハニカム構造体11)を用いて排ガスを浄化するに際しては、一方の端面2a側からハニカム触媒体60のセル3に排ガスを流入させ、隔壁4表面の触媒層(図示せず)に排ガスを接触させ、次いで、他方の端面2b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及び特許文献2参照)。

[0003] また、ディーゼルエンジンの排ガスに含まれる微粒子を捕集するためのディーゼルパーティキュレートフィルター(DPF)として、前記のようなハニカム構造体のセルをハニカム構造体の何れかの端面において互い違いになるように(通常はハニカム構造体の端面が市松模様状を呈するように)目封止することにより、一方の端面側から流入した排ガスが、濾過層となる多孔質の隔壁を通過して他方の端面側から外部へと流出するようにしたウォールフロー型のフィルターが広く使用されている(例えば、特許文献3参照)。

[0004] 最近において、本発明者らは、前記のようなハニカム触媒体に前記DPFのウォールフロー構造を適用すべく鋭意研究を行っている。すなわち、前記のようなハニカム

構造の触媒体に前記DPFのようなセルの目封止を施して、排ガスが多数の細孔を有する多孔質の隔壁を通過するようにし、この通過の際に、隔壁の細孔の内表面に担持させた触媒層に排ガスを接触させて排ガスを浄化するという試みである。

[0005] しかしながら、このようにハニカム触媒体にウォールフロー構造を適用するに当たっては、隔壁の細孔の内表面にどの程度の量の触媒層を担持させるかが触媒体の特性に大きな影響を及ぼすため、その担持量をどのように規定するかが重要な課題となっていた。すなわち、細孔の内表面に触媒層を形成すると、当該触媒層によって細孔が狭小化するため、触媒層の担持量が多すぎる場合には深刻な圧力損失の増大を招くことになる。また、細孔が狭小化するほど細孔内を通過する排ガスの流速が上昇するが、排ガスの流速が高すぎると、触媒層と排ガスとの接触効率が低下し、十分な浄化性能が得られない。一方、触媒層の担持量が少なすぎたり、触媒層の形成時において触媒層を構成する触媒粒子の細孔内への導入が不十分であったりして、触媒層が細孔の内表面の極一部にしか担持されていない場合にも、排ガスが細孔通過中に十分に触媒層と接触することができず、十分な浄化性能が得られない。

[0006] また、このようなハニカム触媒体は、触媒層の形成に、どのような粒子径を有する触媒粒子を用いるかも重要な検討課題である。通常、このような触媒層の形成は、 $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> やペロブスカイトのような高比表面積の耐熱性無機酸化物からなる粒子、又は酸素貯蔵機能を有するCeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>若しくはこれらの複合物からなる粒子の表面にPt等の触媒金属を分散担持させてなる触媒粒子を、基材となるハニカム構造体の隔壁の細孔内表面等に付着担持させることによってなされるが、例えば、この触媒粒子の粒子径が細孔径に対して大きすぎるような場合には、触媒層の形成時に、触媒粒子を細孔内に導入することが困難となったり、触媒粒子が細孔を閉塞して圧力損失の増大を招いたりすることになる。

[0007] 更に、ハニカム触媒体に触媒層を担持するに際しては、隔壁の細孔の狭小部に触媒層が溜まり付きしやすい傾向にある。このような触媒層が溜まり付きした部分には、他の部分よりも触媒が多く付着しているにも拘わらず、排ガスが流れ難くなるので、多くの触媒を排ガス浄化に有効に利用できない。最悪、触媒層によって細孔が閉塞してしまった場合には、その閉塞部分の触媒のみならず、閉塞部分に連なる細孔の内

表面に担持された全ての触媒が排ガス浄化に使われないことになる。このような触媒有効活用率の問題は、隔壁の一方の表面から他方の表面まで連通していない非連通細孔や微小細孔に入り込んだ触媒についても同様に生じる。こうした問題は、触媒性能上は勿論、触媒として用いられる貴金属資源の有効活用の観点からも好ましくなく、更にハニカム触媒体全体としての圧力損失の上昇という不利益も招く。

特許文献1:特開2003-33664号公報

特許文献2:特開2006-51475号公報

特許文献3:特開2001-269585号公報

### 発明の開示

- [0008] 本発明は、このような従来事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、DPFのようなウォールフロー構造を適用したハニカム触媒体であって、圧力損失や、触媒層と排ガスとの接触効率に優れ、また、触媒層形成時における隔壁細孔内への触媒粒子の導入も容易であるようなハニカム触媒体を提供することにある。
- [0009] 本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、前記ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの前記触媒層の質量(g/cm<sup>3</sup>)が、前記ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの前記細孔の容積(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)の60%以下であるハニカム触媒体(第一のハニカム触媒体)、が提供される。
- [0010] また、本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、前記細孔の内表面の20%以上が前記触媒層と接触しているハニカム触媒体(第二のハニカム触媒体)、が提供される。
- [0011] 更に、本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面にお

いて目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、前記触媒層が粒子によって形成されており、当該粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )が、前記細孔の平均細孔径の70%以下であるハニカム触媒体(第三のハニカム触媒体)、が提供される。

[0012] 更にまた、本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、前記触媒層が粒子によって形成されており、当該粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )が、前記細孔の平均細孔径の100%以下であるハニカム触媒体(第四のハニカム触媒体)、が提供される。

[0013] 更にまた、本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面の一部が、貴金属を含まない物質でコートされてなるプレコート担体、が提供される。

[0014] 更にまた、本発明によれば、前記プレコート担体に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体(第五のハニカム触媒体)、が提供される。

[0015] 更にまた、本発明によれば、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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面の一部を、貴金属を含まない物質でコートすることによりプレコート担体を得、当該プレコート担体に、触媒を含有する触媒層を担持させるハニカム触媒体の製造方法、が提供される。

[0016] 本発明の第一及び第二のハニカム触媒体によれば、触媒層の担持量を適切な量に規定することにより、隔壁の細孔内表面に担持された触媒層に起因する圧力損失の増大や、細孔内を通過する排ガスの流速上昇を適度に抑え、良好な触媒性能を

発揮することができる。また、本発明の第三及び第四のハニカム触媒体によれば、触媒層を形成する粒子(触媒粒子)の50%粒子径( $D_{50}$ )や90%粒子径( $D_{90}$ )を適切な値に規定することにより、触媒層形成時における隔壁細孔内への触媒粒子の導入を容易とするとともに、隔壁の細孔内表面に担持された触媒層に起因する圧力損失の増大も抑えることができる。本発明のプレコート担体を用いてハニカム触媒体の作製を行えば、隔壁の細孔の狭小部や非連通細孔・微小細孔への触媒層の溜まり付きを軽減することができる。本発明の第五のハニカム触媒体は、本発明のプレコート担体を用いて作製しているため、隔壁の細孔の狭小部や非連通細孔・微小細孔への触媒層の溜まり付きが軽減され、良好な触媒性能を得られるとともに、触媒として用いられる貴金属資源の有効活用を図ることができる。本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、本発明の第五のハニカム触媒体を容易に製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0017] [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]本発明のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す断面図である。  
[図3]本発明のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す部分拡大図である。  
[図4]従来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5]従来のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す断面図である。  
[図6]従来のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す部分拡大図である。  
[図7]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。

#### 符号の説明

- [0018] 1:ハニカム触媒体、2a, 2b:端面、3:セル、4:隔壁、5:触媒層、10:目封止部、11:ハニカム構造体、15:触媒層、25:細孔、60:ハニカム触媒体、T:隔壁厚さ。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明の実施の最良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。

- [0020] 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。ま

た、図2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断面図であり、図3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部分拡大図である。図1～3に示すように、本実施形態のハニカム触媒体1は、多数の細孔25を有する多孔質の隔壁4と、目封止部10と備えたハニカム構造体11を触媒層担持用の基材として用いたものである。隔壁4は、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ている。また、目封止部10は、いずれかの端面2a, 2bにおいてセル3を目封止するように配置されている。触媒層5は、少なくとも細孔25の内表面に層状に担持されており、通常はセル3の内表面にも担持されている。触媒層5には貴金属等の触媒成分が含有されている。なお、細孔径が小さい場合には、触媒層が連続的な状態で細孔内表面に担持されず、小さな塊状で不連続に担持される場合があるが、本発明で言う「触媒層」には、そのような不連続に担持されたものも含むものとする。

[0021] このようなウォールフロー型のハニカム触媒体において、排ガスは、ハニカム触媒体1の一方の端面2a側からセル3内に流入し、濾過層となる多孔質の隔壁4を通過して他方の端面2b側から外部へと流出する。そして、この隔壁4を通過する際に、隔壁4の細孔25の内表面に担持させた触媒層に排ガスが接触し、排ガス中に含まれるCO、HC、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の被浄化成分が浄化される。

[0022] 本発明に係る第一のハニカム触媒体は、このようなウォールフロー型の構造を持つものであって、ハニカム構造体11の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの触媒層5の質量(g/cm<sup>3</sup>)が、ハニカム構造体11の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの細孔25の容積(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)の60%以下、好ましくは40%以下、更に好ましくは20%以下であることを、その主要な特徴とするものである。

[0023] なお、この数値限定で比較対象となっている「ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの触媒層の質量(g/cm<sup>3</sup>)」と「ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの前記細孔の容積(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)」とは、単位の異なる物性値であるが、ここでの比較は両者の単位を無視した数値の比較である。また、ハニカム構造体の体積(単位体積)とは、目封止部・外壁部以外の部分のハニカム構造体の体積であって、ハニカム構造体内の空洞部分(セル内部や細孔内部)の体積をも含めた体積を言う。

- [0024] 本発明者らが、ウォールフロー型の触媒体について鋭意研究した結果、前記のとおり、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの触媒層の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )の60%以下となるように、触媒層の担持を行うと、細孔内表面に触媒層を担持させて細孔を狭小化させたことにより生じる圧力損失の増大を適度に抑え、触媒体として好適な圧力損失を保てることがわかった。また、同様に細孔を狭小化させたことにより生じる、細孔内を通過する排ガスの流速上昇を適度に抑え、排ガスと触媒層との良好な接触効率を得ることができ、その結果として、良好な触媒性能を発揮させられることがわかった。
- [0025] なお、この第一のハニカム触媒体において、触媒層の質量の下限値については特に限定はしないが、触媒層の担持量が少なすぎると十分な浄化性能が得られにくくなるので、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの触媒層の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )の5%以上となるようにすることが好ましく、10%以上となるようにするとより好ましい。
- [0026] 本発明に係る第二のハニカム触媒体も、前記のようなウォールフロー型の構造を持つものであって、隔壁の細孔の内表面の20%以上、好ましくは30%以上、更に好ましくは40%以上が触媒層と接触していることを、その主要な特徴とするものである。
- [0027] なお、この第二のハニカム触媒体において、「細孔の内表面のx%以上が触媒と接触している」とは、以下の意味合いである。すなわち、まず、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「T」とした場合に、縦×横＝T×Tの視野について、少なくとも5視野観察する。これをハニカム触媒体のガス流入側端部(目封止部除く)、長さ方向の中央部、ガス流出側端部(目封止部除く)の3箇所について実施する(少なくとも計15視野)。次いで、観察したそれぞれの視野内で、細孔の表面に当たる部分の長さLと、その内触媒層に接している部分の長さL'を測定する。この際、隔壁の細孔内以外の部分、例えば隔壁の表面等は考慮に入れない。そして、測定されたLとL'から、 $(L'/L) \times 100$ の値を求め、各視野において得られた値の平均値がx以上となることを、「細孔の内表面のx%以上が触媒と接触している」とした。なお、前記LとL'の測定には、市販の画像解析ソフト(COREL社製Paint Shop ProX(商品名))を用いた。測定に供するSEM写真の倍率は、鮮明な画像が得られるような倍率であれば良く、

例えば10～1000倍の任意の倍率を選べば良い。本願においては、50倍の倍率の画像を用いた。

- [0028] 本発明者らが、ウォールフロー型の触媒体について鋭意研究した結果、前記のとおり、隔壁の細孔の内表面の20%以上が触媒層と接触するように、触媒層の担持がなされていると、隔壁の細孔の露出面(すなわち、触媒が担持されていない内表面)が減少し、排ガスと触媒層との良好な接触効率を得ることができ、その結果として、良好な触媒性能を発揮させられることがわかった。
- [0029] なお、隔壁の細孔の内表面の30%以上が触媒層と接触していれば、使用による触媒劣化後にも必要な触媒性能を維持することができ、好ましい。ただし、隔壁の細孔の内表面の95%超が触媒層と接触していると、上述した細孔の狭小化・閉塞の問題や、これに伴う圧力損失の問題を併発し易くなるため、95%以下に抑えることが好ましい。隔壁の細孔の内表面の40%～80%程度が触媒層と接触していることが、両者のバランスがとれた、好適な範囲である。
- [0030] 本発明に係る第三のハニカム触媒体も、前記のようなウォールフロー型の構造を持つものであって、触媒層5が粒子によって形成されており、当該粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )が、細孔25の平均細孔径の70%以下、好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下であることを、その主要な特徴とするものである。
- [0031] なお、粒子径の測定には、堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-910を用いた。
- [0032] 本発明者らが、ウォールフロー型の触媒体について鋭意研究した結果、前記のとおり、触媒層5を形成する粒子(触媒粒子)の50%粒子径( $D_{50}$ )が、細孔25の平均細孔径の70%以下であると、細孔25の内表面に触媒層5を形成するために、触媒粒子を細孔25内に導入することが容易となることがわかった。また、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )をこのように限定すると、触媒粒子によって細孔25が閉塞されにくくなり、圧力損失の増大を抑えることができることがわかった。なお、細孔の平均細孔径が同値でも、細孔径分布が広い場合には、細孔径分布が狭い場合に比して、より小径の細孔が含まれることとなるが、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )を、細孔の平均細孔径の50%以下や30%以下と、より小さな値とすることで、小径の細孔にも触媒粒子を

導入し易くなる。

- [0033] この第三のハニカム触媒体において、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )の下限值については特に限定はしないが、この50%粒子径( $D_{50}$ )が小さすぎると、緻密な触媒層が形成されることにより、使用時に触媒層内部への排ガスの拡散が阻害される場合があるので、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )が、細孔の平均細孔径の3%以上となるようにすることが好ましい。
- [0034] 本発明に係る第四のハニカム触媒体も、前記のようなウォールフロー型の構造を持つものであって、触媒層5が粒子によって形成されており、当該粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )が、細孔25の平均細孔径の100%以下、好ましくは70%以下、更に好ましくは50%以下であることを、その主要な特徴とするものである。
- [0035] 本発明者らが、ウォールフロー型の触媒体について鋭意研究した結果、前記のとおり、触媒層5を形成する粒子(触媒粒子)の90%粒子径( $D_{90}$ )が、細孔25の平均細孔径の100%以下であると、細孔25の内表面に触媒層5を形成するために、触媒粒子を細孔25内に導入することが容易となることがわかった。また、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )をこのように限定すると、触媒粒子によって細孔25が閉塞されにくくなり、圧力損失の増大を抑えることができることがわかった。なお、細孔の平均細孔径が同値でも、細孔径分布が広い場合には、細孔径分布が狭い場合に比して、より小径の細孔が含まれることとなるが、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )を、細孔の平均細孔径の70%以下や50%以下と、より小さな値とすることで、小径の細孔にも触媒粒子を導入し易くなる。
- [0036] この第四のハニカム触媒体において、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )の下限值については特に限定はしないが、この90%粒子径( $D_{90}$ )が小さすぎると、緻密な触媒層が形成されることにより、使用時に触媒層内部への排ガスの拡散が阻害される場合があるので、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )が、細孔の平均細孔径の5%以上となるようにすることが好ましい。
- [0037] 本発明のプレコート担体は、それに触媒層を担持することにより、ハニカム触媒体を製造するために使用されるものであり、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と、前記セルを何れかの

前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面の一部が、貴金属を含まない物質(以下、「プレコート材」と言う。)でコートされていることを、その主要な特徴とする。

- [0038] ここで、プレコート材は、Pt、Pd、Rh等の貴金属を含有していない限り、有機物でも無機物でもよい。このようなプレコート材で、少なくとも細孔の内表面の一部をコートしておけば、触媒層を担持する際に、隔壁の細孔の狭小部、あるいは非連通細孔や微小細孔に触媒層が溜まり付きするのを軽減でき、良好な触媒性能を得られるとともに、触媒として用いられる貴金属資源を無駄なく有効活用することが可能となる。
- [0039] プレコート材として、有機物を用いる場合には、プレコート担体に触媒層を担持した後、熱処理を施すことによって燃焼除去又は気化除去できるものを用いるのが好ましい。この場合、燃焼除去又は気化除去により生成した空間を排ガスが流れるため、排ガスと触媒との接触効率を高めるとともに、圧力損失を低下させることもでき、更に、熱容量の増加も防ぐことができるからである。
- [0040] また、この有機物は、触媒層をハニカム構造体に固着させるために行われる通常の焼成の温度で、燃焼除去又は気化除去できるものであることが特に好ましい。このような通常の焼成温度では燃焼又は気化しないものの場合には、燃焼除去又は気化除去せずに使用することもでき、あるいは、燃焼除去又は気化除去のために通常の焼成温度より高い温度で熱処理することもできるが、後者の場合には、触媒が劣化しない温度範囲に留めることが肝要である。プレコート材として使用可能な有機物の具体例としては、ポリマー、カーボン、油脂等を挙げることができる。ポリマーは、天然ポリマーでも合成ポリマーでもよく、水やアルコール等の通常の溶媒に溶解又は高分散させ易いもの、例えばポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アクリル系ポリマー等が、好適に用いられる。かかる水溶性の観点から、分子量は50万以下が好ましい。更に、溶媒に応じて設定される通常の乾燥温度(水の場合100~200°C程度)で固化するものが好ましい。例えば、これらのような有機物を溶解又は分散させた液体(プレコート液)に、ハニカム構造体を浸漬させることにより、前記有機物で細孔の内表面をコートすることができる。
- [0041] プレコート材として、無機物を用いる場合には、焼成後にそれ自体十分な耐熱性を

有するものであれば特に制限されないが、ハニカム構造体の耐熱性や耐熱衝撃性を損ない難いものが好ましい。例えば、プレコート材をコートするハニカム構造体と同じ材質のものを使用すると、熱膨張が一致するので耐熱衝撃性の観点で好ましい。好適な実施態様として、コーゼライト質のハニカム構造体へのコーゼライト微粉末のプレコートなどが挙げられる。無機物は、前記の有機物のように熱処理による燃焼除去や気化除去はできないので、細孔の狭小部への触媒層の溜まり付きによる問題を軽減することは難しいが、非連通細孔や微小細孔への触媒層の入り込みは有効に防止することができる。また、無機物を用いる場合には、燃焼除去や気化除去される有機物を用いた場合に比して、その上に担持される触媒層と担体（ハニカム構造体）との密着性を維持することができる。

[0042] なお、使用する無機物が、後に続く触媒層の担持工程で、触媒スラリーに溶出する可能性がある場合には、触媒層の担持工程に先立って、プレコート担体に熱処理を施すなどして、溶出し難くしておいてもよい。プレコート材として使用可能な無機物の具体例としては、シリカゾル、アルミナゾル、貴金属を含まない触媒スラリー、担体と同材料の粉末のスラリー、その他無機材料粒子を含むスラリー等を挙げることができ、例えば、これらのゾルやスラリーに、ハニカム構造体を浸漬させることにより、前記無機物で細孔の内表面をコートすることができる。

[0043] 本発明のプレコート担体においては、ハニカム構造体の単位質量当たりの細孔容積（プレコート材をコートする前の容積）が、細孔の内表面にコートされたプレコート材により1.5～30%減少した状態となっていることが好ましく、2～25%減少した状態となっていることがより好ましく、3～20%減少した状態となっていることが更に好ましい。この減少率が1.5%未満では、細孔の狭小部や微小細孔のコートが不十分となる場合があり、30%を超えると、プレコート材のみで細孔が充填され過ぎて、触媒を担持する余地が極度に制限されてしまうとともに、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する場合があるためである。なお、このような細孔容積の減少率は、プレコート材のコート前後のハニカム構造体の単位質量当たりの細孔容積を、それぞれ水銀ポロシメーターにより測定し、その測定値から算出することにより求めることができる。

[0044] また、本発明のプレコート担体においては、ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当

たりのプレコート材の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )の0.4~12%であることが好ましく、1.5~7%であることがより好ましく、2~4%であることが更に好ましい。これが0.4%未満では、細孔の狭小部や微小細孔のコートが不十分となる場合があり、12%を超えると、プレコート材のみで細孔が充填され過ぎて、触媒を担持する余地が極度に制限されてしまうとともに、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する場合があるためである。

[0045] なお、この数値限定で比較対象となっている「ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりのプレコート材の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )」と「ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )」とは、単位の異なる物性値であるが、ここでの比較は両者の単位を無視した数値の比較である。また、ハニカム構造体の体積(単位体積)とは、目封止部・外壁部以外の部分のハニカム構造体の体積であって、ハニカム構造体内の空洞部分(セル内部や細孔内部)の体積をも含めた体積を言う。

[0046] 更に、本発明のプレコート担体においては、ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりのプレコート材の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の平均細孔径( $\mu\text{m}$ )の逆数( $\mu\text{m}^{-1}$ )の1.5倍以下であることが好ましく、1.2倍以下であることがより好ましく、0.7倍以下であることが更に好ましい。これが1.5倍を超えると、平均細孔径の割にプレコート材が過剰になり、過剰なプレコート材により、触媒層担持時の細孔閉塞のリスクが高まるとともに、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する場合があるためである。

[0047] なお、この数値限定で比較対象となっている「ハニカム構造体の単位体積( $1\text{cm}^3$ )当たりのプレコート材の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )」と「ハニカム構造体の平均細孔径( $\mu\text{m}$ )の逆数( $\mu\text{m}^{-1}$ )」とは、単位の異なる物性値であるが、ここでの比較は両者の単位を無視した数値の比較である。また、ハニカム構造体の体積(単位体積)とは、目封止部・外壁部以外の部分のハニカム構造体の体積であって、ハニカム構造体内の空洞部分(セル内部や細孔内部)の体積をも含めた体積を言う。

[0048] 本発明に係る第五の触媒体は、前記本発明のプレコート担体に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体である。このハニカム触媒体は、本発明のプレコート担体を用いて作製しているため、隔壁の細孔の狭小部や非連通細孔・微小細孔への触媒層の溜まり付きが軽減され、良好な触媒性能を得られるとともに、触

媒として用いられる貴金属資源の有効活用を図ることができる。

- [0049] 本発明の第五の触媒体においては、プレコート担体に担持されているプレコート材に対する触媒層の質量比(触媒層質量/プレコート材質量)が、2~30であることが好ましく、2.5~20であることがより好ましい。この質量比が2未満であると、プレコート材に対して触媒層が少なすぎて、細孔表面への触媒層の適切な密着性が得られにくい場合があり、30を超えると、細孔の狭小部や微小細孔のプレコート材によるコートが不十分で、当該部位に触媒層が溜まり付きしている場合がある。
- [0050] また、本発明の第五の触媒体は、プレコート担体に触媒層が担持された後、触媒層をプレコート担体に固着させたり、プレコート材を燃焼除去又は気化除去させたりする目的で熱処理が施された状態になっていてもよいが、このような熱処理を施す前の乾燥体の段階において、細孔の内表面にコートされたプレコート材と触媒層とにより、ハニカム構造体の全細孔容積(プレコート材と触媒層とがコートされる前の容積)の10~60%が減少した状態となっていることが好ましく、20~50%減少した状態となっていることがより好ましい。この減少率が10%未満では、プレコート材と触媒層とが共に各々の役割を十分に発現できない場合があり、60%を超えると、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する場合があるためである。
- [0051] また、前記のような熱処理を施した後の焼成体の段階において、プレコート材の一部又は全部が燃焼除去や気化除去されず残っている場合には、細孔の内表面にコートされたプレコート材と触媒層とにより、ハニカム構造体の全細孔容積(プレコート材と触媒層とがコートされる前の容積)の10~60%が減少した状態となっていることが好ましく、20~50%減少した状態となっていることがより好ましい。この減少率が10%未満では、プレコート材と触媒層とが共に各々の役割を十分に発現できない場合があり、60%を超えると、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する場合があるためである。
- [0052] また、前記のような熱処理を施した後の段階において、プレコート材が燃焼除去や気化除去されて残存していない場合には、細孔の内表面にコートされた触媒層により、ハニカム構造体の全細孔容積(プレコート材と触媒層とがコートされる前の容積)の5~50%が、減少した状態となっていることが好ましく、10~35%減少した状態と

なっていることがより好ましい。この減少率が5%未満では、触媒層がその役割を十分に発揮できない場合があり、50%を超えると、圧力損失が許容範囲を超えて上昇する可能性があるためである。

- [0053] 本発明において、ハニカム構造体11のセル3の密度(セル密度)は、0.25~62個/cm<sup>2</sup>(1.61~400cps)であることが好ましく、1.55~46.5個/cm<sup>2</sup>(10~300cps)であることが更に好ましく、1.55~31個/cm<sup>2</sup>(10~200cps)であることが特に好ましい。セル密度が0.25個/cm<sup>2</sup>未満であると、排ガスとの接触効率が不足する傾向にある。一方、セル密度が62個/cm<sup>2</sup>超であると、圧力損失が増大する傾向にある。なお、「cps」は「cells per square inch」の略であり、1平方インチ当りのセル数を表す単位である。10cpsは、約1.55個/cm<sup>2</sup>である。
- [0054] 隔壁4の厚さ(隔壁厚さT)は、0.15~7mm(6~280mil)であることが好ましく、0.25~2mm(10~80mil)であることが更に好ましく、0.38~1.5mm(15~60mil)であることが特に好ましい。隔壁厚さTが0.15mm未満であると、強度が不足して耐熱衝撃性が低下する可能性がある。一方、隔壁厚さTが7mm超であると、圧力損失が増大する傾向にある。なお、1milは、1000分の1インチであり、約0.025mmである。
- [0055] 隔壁4の平均細孔径は、10~3000 $\mu$ mであることが好ましく、20~500 $\mu$ mであることが更に好ましく、30~200 $\mu$ mであることが特に好ましい。10 $\mu$ m未満では、触媒層の担持時に、上述したような細孔の狭小化・閉塞の問題が発現し易い。隔壁4の平均細孔径が、50 $\mu$ m以上であれば、圧力損失が大きく軽減され、更に60 $\mu$ m以上であれば、ディーゼルエンジンから排出される排ガスに含まれるカーボン微粒子等の微粒子が捕捉され難くなり、使用に伴う圧力損失の増大が軽減される。一方、平均細孔径が3000 $\mu$ m超であると、排ガスと細孔内表面に形成された触媒層との接触面積を十分に確保し難くなる傾向にある。なお、本明細書に言う「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、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「T」とした場合に、縦×横=T×T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を「平均細孔径」とした。前記画像解

析には、市販の画像解析ソフト(COREL社製Paint Shop ProX(商品名))を用いた。SEM写真の倍率は、鮮明な画像が得られるような倍率であれば良く、例えば10～1000倍の任意の倍率を選べば良い。本願においては、50倍の倍率の画像を用いた。

[0056] 隔壁4の気孔率は、30～80%であることが好ましく、40～65%であることが更に好ましい。気孔率が30%未満であると、隔壁通過流速が増大化し、浄化性能が悪化する傾向にある。一方、気孔率が80%超であると、強度が不十分となる傾向にある。なお、本明細書に言う「気孔率」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、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「T」とした場合に、縦×横＝T×T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、これを3/2乗して得た値の、全ての視野について平均した値を「気孔率」とした。前記画像解析には、市販の画像解析ソフト(COREL社製Paint Shop ProX(商品名))を用いた。SEM写真の倍率は、鮮明な画像が得られるような倍率であれば良く、例えば10～1000倍の任意の倍率を選べば良い。本願においては、50倍の倍率の画像を用いた。

[0057] 隔壁4の細孔径分布の常用対数標準偏差(細孔径分布 $\sigma$ )は、0.1～0.6であることが好ましく、0.2～0.6であることが更に好ましい。細孔径分布 $\sigma$ が0.1未満であると、隔壁通過圧損が増加する傾向にある。一方、細孔径分布 $\sigma$ が0.6超であると、大きな細孔のみにガスが流れてしまうため浄化性能が悪化する傾向にある。

[0058] なお、セル密度が0.25～46.5個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが0.15～7mm、隔壁の平均細孔径が40～3000 $\mu$ m、隔壁の気孔率が30～80%、及び隔壁の細孔径分布の常用対数標準偏差が0.1～0.6である場合には、産業用燃焼機器から排出される排ガス浄化用(産業用)の触媒体を構成するための担体として好適である。

[0059] また、セル密度が1.55～12.4個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが0.7～1.5mm、隔壁の平均細孔径が40 $\mu$ mを超えて500 $\mu$ m以下、隔壁の気孔率が40～65%、及び隔壁の細孔径分布の常用対数標準偏差が0.2～0.6である場合には、産業用の触媒体を構成する担体のなかでも、特に、自動車用エンジンから排出される排ガス浄化用(車載用)の触媒体を構成するための担体として好適である。

[0060] ハニカム構造体11の隔壁4のパーミアビリティーは、 $7 \times 10^{-12} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-11} \sim 8 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ であることが更に好ましく、 $3 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ であることが特に好ましい。隔壁4のパーミアビリティーを前記数値範囲とすると、このハニカム構造体11に所定の触媒層5を担持させてハニカム触媒体1として用いた場合、ディーゼルエンジンから排出される排ガスに含まれるカーボン微粒子等は隔壁4で捕捉され難く、それらのほとんどが通過する。したがって、このようなハニカム構造体11を用いると、圧力損失が小さく、また長期間使用した場合であっても圧力損失の上昇し難いハニカム触媒体1を得ることができる。

[0061] なお、ここで言う「パーミアビリティー」とは、下記式(1)により算出される物性値をいい、所定のガスがその物(隔壁)を通過する際の通過抵抗を表す指標となる値である。ここで、下記式(1)中、Cはパーミアビリティー( $\text{m}^2$ )、Fはガス流量( $\text{cm}^3/\text{s}$ )、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)をそれぞれ示す。また、下記式(1)中の数値は、 $13.839 \text{ (PSI)} = 1 \text{ (atm)}$ であり、 $68947.6 \text{ (dynes} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2) = 1 \text{ (PSI)}$ である。

[0062] [数1]

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

[0063] 図7は、パーミアビリティーの測定に用いる試験片について説明する模式図である。図7に示すように、まず、ハニカム構造体、又はハニカム触媒体から、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100を切り出す。この試験片100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100に室温空気を通過させ、その際のパーミアビリティーを前記式(1)により算出する。リブ残り105によって形成される、試験片100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/sec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。なお、パーミアビリティーの測定対象が、ハ

ニカム触媒体の隔壁である場合には、セルの内壁面と切断面とで、触媒層の付き方が異なる。ただし、本発明のハニカム触媒体は、隔壁の細孔の内表面に触媒層が担持されているため、リブ残りの影響は小さく、ハニカム構造体の場合と同じ測定方法によって、ハニカム触媒体の隔壁のパーミアビリティーを測定することができる。

- [0064] ハニカム構造体11のセル水力直径D(m)と、隔壁4のパーミアビリティー(m<sup>2</sup>)とは、(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー) = 2 × 10<sup>3</sup>以上、6 × 10<sup>5</sup>未満の関係を満たすことが好ましく、(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー) = 5 × 10<sup>3</sup> ~ 1 × 10<sup>5</sup>の関係を満たすことが更に好ましく、(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー) = 1 × 10<sup>4</sup> ~ 5 × 10<sup>4</sup>の関係を満たすことが特に好ましい。
- [0065] ガスがセル内を流通する際に生ずる圧力損失(セル流通圧力損失)は、セルの水力直径の二乗に反比例する。また、ガスが隔壁を通過する際に生ずる圧力損失(隔壁通過圧力損失)と、セル流通圧力損失との比「(隔壁通過圧力損失) / (セル流通圧力損失)」は、「(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー)」に比例する。ここで、「(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー)」が2 × 10<sup>3</sup>以上であると、このハニカム構造体11を用いて得られたハニカム触媒体1の隔壁4の全域にわたって均一にガスが流れ易くなるために好ましい。一方、「(セル水力直径)<sup>2</sup> / (パーミアビリティー)」が6 × 10<sup>5</sup>未満であると、このハニカム構造体11を用いて得られたハニカム触媒体1全体の圧力損失が増大し難くなるために好ましい。
- [0066] ハニカム構造体11を構成する材料としては、セラミックスを主成分とする材料、又は焼結金属等を好適例として挙げることができる。また、ハニカム構造体11が、セラミックスを主成分とする材料からなるものである場合、このセラミックスとしては、炭化珪素、コーージェライト、アルミナタイトネート、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、若しくはシリカ、又はこれらを組み合わせたものを好適例として挙げることができる。特に、炭化珪素、コーージェライト、ムライト、窒化珪素、アルミナ等のセラミックスが、耐アルカリ特性上好適である。なかでも酸化物系のセラミックスは、コストの点でも好ましい。
- [0067] 本実施形態のハニカム構造体11の、40~800℃における、セルの連通方向の熱膨張係数は、1.0 × 10<sup>-6</sup> / °C未満であることが好ましく、0.8 × 10<sup>-6</sup> / °Cである

ことが更に好ましく、 $0.5 \times 10^{-6}$ 未満/°Cであることが特に好ましい。40~800°Cにおけるセルの連通方向の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}$ /°C未満であると、高温の排気ガスに晒された際の発生熱応力を許容範囲内に抑えられ、ハニカム構造体の熱応力破壊を防止することができる。

[0068] また、ハニカム構造体11の、セルの連通方向に垂直な面で径方向に切断した断面の形状は、設置しよう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、又は左右非対称な異形状を挙げることができる。なかでも、円、楕円、長円が好ましい。

[0069] 本発明に使用されるハニカム構造体は、例えば、従来公知のディーゼルパーティキュレートフィルター(DPF)の製造方法に準じた製造方法に従って、製造することができる。

[0070] 本発明のハニカム触媒体1の隔壁4のパーミアビリティーは、 $6.8 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ であることが好ましく、 $8 \times 10^{-12} \sim 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ であることが更に好ましく、 $2 \times 10^{-11} \sim 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ であることが特に好ましい。隔壁4のパーミアビリティーが $6.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 未満であると、圧力損失が大きくなるとともに、長期間使用した場合に圧力損失が増大し易くなる傾向にある。一方、隔壁4のパーミアビリティーが $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 超であると、排ガスと触媒層5との接触面積を十分に確保し難くなる傾向にある。

[0071] また、本発明のハニカム触媒体1のセル水力直径D(m)と、隔壁4のパーミアビリティー( $\text{m}^2$ )が、 $(\text{セル水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティー}) = 2 \times 10^3$ 以上、 $6 \times 10^5$ 未満、の関係を満たすことが好ましく、 $(\text{セル水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティー}) = 5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ の関係を満たすことが更に好ましく、 $(\text{セル水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティー}) = 1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ の関係を満たすことが特に好ましい。「 $(\text{セル水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティー})$ 」が $2 \times 10^3$ 以上であると、隔壁4の全域にわたって均一にガスが流れ易くなるために好ましい。一方、「 $(\text{セル水力直径})^2 / (\text{パーミアビリティー})$ 」が $6 \times 10^5$ 未満であると、ハニカム触媒体1全体の圧力損失が増大し難くなるために好ましい。

[0072] 本発明において、触媒層5が担持された状態における隔壁4の平均細孔径は、10~2000  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、20~300  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、30~100  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。この平均細孔径が10  $\mu\text{m}$ 未満であると、例えばデ

ディーゼルエンジンから排出される排ガスに含まれるカーボン微粒子等の微粒子が捕捉され易くなり、圧力損失が上昇する傾向にある。一方、この平均細孔径が2000  $\mu$  m超であると、排ガスと細孔の内表面に形成された触媒層との接触面積を十分に確保し難くなる傾向にある。

- [0073] 触媒層5が担持された状態における隔壁4の気孔率は、30～80%であることが好ましく、40～70%であることが更に好ましい。気孔率が30%未満であると、隔壁通過流速が増大化し、浄化性能が悪化する傾向にある。一方、気孔率が80%超であると、強度が不十分となる傾向にある。
- [0074] なお、触媒層5が担持された状態において、平均細孔径が10～2000  $\mu$  mで、気孔率が30～80%である場合には、産業用燃焼機器から排出される排ガス浄化用(産業用)の触媒体として好適である。また、触媒層5が担持された状態において、平均細孔径が30  $\mu$  m以上、更に好ましくは50  $\mu$  mを超えて500  $\mu$  m以下で、気孔率が40～70%である場合には、産業用の触媒体のなかでも、特に、自動車用エンジンから排出される排ガス浄化用(車載用)の触媒体として好適である。
- [0075] 本発明の第一～第四のハニカム触媒体は、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量が10～250g/L(リットル)であることが好ましく、10～150g/Lであることがより好ましい。10g/L未満では十分な触媒性能が得られにくく、250g/Lを超えると圧力損失が大きくなり過ぎるためである。本発明のプレコート担体を用いて製造される本発明の第五のハニカム触媒体については、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量が10～200g/Lであることが好ましく、20～130g/Lであることがより好ましい。10g/L未満では十分な触媒性能が得られにくく、200g/Lを超えるとプレコート材のコート量を制限したとしても、触媒層によって細孔閉塞が生じるのを回避するのが難しくなるためである。
- [0076] 触媒層は、隔壁の細孔の内表面以外の部分、例えば、隔壁の表面や目封止部にも担持されていてよく、そうすることにより触媒性能を向上させることが可能であるとともに、触媒層の担持も容易となる。一方、触媒層を、主として隔壁の細孔の内表面に担持し、隔壁の表面や目封止部には極力担持しないようにすれば、圧力損失の点で好ましい。隔壁の細孔の内表面に担持される触媒層の厚さは、圧力損失を抑える観

点から50  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に20  $\mu\text{m}$ 以下であると、触媒層が深部まで活用され易くなるのでより好ましい。

[0077] ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量は、ハニカム触媒体全体で均一である必要はない。ハニカム触媒体においては、一般に、排ガスが最初に接触する入口側の端面の近傍部に触媒が多く存在する方が触媒性能上好ましいので、例えば、ハニカム構造体の一方の端面(出口側の端面)の近傍部に対し、他方の端面(入口側の端面)の近傍部の方が、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量が5%以上多くなるようにする。また、排ガスは目封止部の直後や直前の部分で多く流れる傾向にあるので、セルの両端部に目封止部が配置されているような場合には、それら目封止部の直後や直前の部分に触媒を多く存在させて浄化性能を向上させるために、ハニカム構造体の長さ方向の中央部に対し、両端面の近傍部の方が、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量が5%以上多くなるようにすることも好ましい。更に、こうすることで、触媒層の担持量を多くした部分の圧力損失が局所的に上昇して排ガス流量が低減し、その分だけ他の排ガス流量が少ない部分の排ガス流量が増加するため、ハニカム触媒体全体の排ガス流量のバランスが良くなり、隔壁全体を有効活用することができるという効果も得られる。

[0078] ハニカム触媒体の一方の端面の近傍部と他方の端面の近傍部とで、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量に差を設ける場合には、ハニカム構造体の長さ方向において段階的に差を設けてもよいし、ハニカム構造体の一方の端面から他方の端面に向かって、担持量が徐々に増加していくようにしてもよい。

[0079] ハニカム触媒体1を構成する触媒層5に含有される触媒としては、例えば、自動車排ガス浄化用途に用いる場合、貴金属を用いることが好ましい。この貴金属としては、Pt、Rh、若しくはPd、又はこれらを組み合わせたものを好適例として挙げることができる。貴金属の合計量は、ハニカム構造体の体積1リットル当たり、0.17~7.07gとすることが好ましい。

[0080] 貴金属は、通常、耐熱性無機酸化物の粒子に分散担持された状態でハニカム構造体の細孔内表面等にコートされる。耐熱性無機酸化物には、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いるのが一般的であるが、 $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を用いてもよい。ペロブスカイト構

造を有する酸化物、中でも貴金属を含有するものを用いることも、耐熱性の観点から好適な実施態様である。また、貴金属は、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の助触媒に固定化した上で、ハニカム構造体にコートしてもよい。前記のような $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用する場合には、希土類、 $\text{SiO}_2$ 等を添加して耐熱性を向上させることも好適である。

- [0081] また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ としては、ゾルーゲル法により調製された $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゲル(キセロゲル、エアロゲル、クリオゲル等)も好適に使用できる。この場合、ゲルを調製する過程において触媒成分(貴金属、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等)をゲル中に含有させてもよく、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゲル調製後に当該ゲルに触媒成分を担持させてもよい。ハニカム触媒体作製中に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゲルが水等の液体に接触する工程が存する場合には、耐水性の有るクリオゲルを用いることが好ましい。
- [0082] また、圧力損失の増加を抑制するために、貴金属を直接ハニカム構造体に担持することも可能であり、この場合には、ハニカム構造体に対し、酸処理やアルカリ処理に代表される表面改質等の貴金属が固定化され易くなるような処理を事前に施すようにしてもよい。
- [0083] 本発明の第一～第四のハニカム触媒体は、前述のハニカム構造体に、従来公知の方法に準じた製造方法に従って、触媒を担持することにより製造することができる。具体的には、まず、触媒を含有する触媒スラリーを調製する。次いで、この触媒スラリーを、吸引法等の方法により、ハニカム構造体の隔壁の細孔内表面にコートする。その後、室温又は加熱条件下で乾燥することにより、本発明の第一～第四のハニカム触媒体を製造することができる。なお、触媒スラリーに有機物を混合しておけば、触媒の担持の際に、細孔の狭小部に溜まり付きや、それにより閉塞が発生しても、触媒層中に含まれる有機物が燃焼除去されることにより排ガスの流路が形成される。
- [0084] 本発明の第五のハニカム触媒体は、前述のハニカム構造体の少なくとも細孔の内表面の一部を、プレコート材でコートすることによりプレコート担体を得、当該プレコート担体に、触媒を含有する触媒層を担持させることにより製造することができる。具体的には、まず、プレコート材を溶解又は分散させた液体(プレコート液)に、ハニカム構造体を浸漬させることなどにより、プレコート材で少なくとも細孔の内表面の一部をコートしてプレコート担体を得る。ここで、一度のコート作業(例えば浸漬)では必要と

するコート量が得られない場合には、必要なコート量が得られるまでコート作業を複数回繰り返す。次いで、触媒を含有する触媒スラリーを調製し、この触媒スラリーにプレコート担体を浸漬させることなどにより、ハニカム構造体の隔壁の細孔内表面に触媒スラリーをコートする。その後、室温又は加熱条件下で乾燥させ、必要に応じて熱処理を施すことにより本発明の第五のハニカム触媒体を製造することができる。なお、別の製造法として、ハニカム構造体の一端面側からプレコート液や触媒スラリーを流入させ、他端面側からそれ等を流出させる方法もある。この場合、流入側外部から加圧したり流出側外部から減圧したりすると、プレコート液や触媒スラリーの隔壁通過が容易となって好ましい。

[0085] なお、前記プレコート液については、その粘性を触媒スラリーの粘性より低くすることが、微小細孔にプレコート液を浸透しやすくする観点から好ましい。プレコート液の粘性は、具体的には、 $0.8 \sim 40 \text{mPa} \cdot \text{s}$ とすることが好ましく、 $5 \sim 30 \text{mPa} \cdot \text{s}$ とすることがより好ましい。プレコート液の粘性が $0.8 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 未満では、流動性が高すぎて微小細孔を効果的に埋めることができない場合があり、一方、 $40 \text{mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、微小細孔に浸透しにくくなる場合がある。前記のような範囲内において、微小細孔への浸透性を確保した上で、なるべく高い粘性のプレコート液を使用すると、より少ない回数のコート作業で必要なコート量が得られる。

[0086] 微小細孔へのプレコート液への浸透を十分にするため、減圧条件下でプレコート液のコートを行うことも好適な実施態様の1つである。減圧の手法は、ハニカム構造体とプレコート液との接触時に負圧を実現できれば、特に制限されず、例えば、プレコート液にハニカム構造体を浸漬させ、その全体を減圧チャンバー内に置いて真空引きしてもよいし、上述の如くハニカム構造体の一端面側からプレコート液を流入しながら、他端面側より真空引きし、ハニカム構造体内にプレコート液を通じてもよい。減圧条件下でプレコート液のコートを行う場合には、プレコート液の粘性が触媒スラリーの粘性以上であっても、プレコート液を微小細孔に十分に浸透させることができる。

[0087] プレコート液が、スラリー、すなわち粒子を含むものである場合には、含まれる粒子の粒度は $5 \text{nm} \sim 10 \mu \text{m}$ であることが好ましく、 $10 \text{nm} \sim 5 \mu \text{m}$ であることがより好ましい。粒度が $5 \text{nm}$ 未満では、粒子同士の凝集が起こりやすく、 $10 \mu \text{m}$ を超えると、細孔

の狭小部や微小細孔への浸入が不十分となる場合がある。

- [0088] 本発明のハニカム触媒体は、産業用(固定床)の燃焼機器等から排出される排ガスを浄化するための触媒体としても、エンジンから排出される排ガスを浄化するための車載用の触媒体としても適用できるが、コンパクト化、低圧力損失化の要請が強い車載用として特に好適である。また、車載用として用いる場合には、ガソリン車にもディーゼル車にも適用できるが、微粒子の堆積による圧力損失の上昇を回避する意味で、ガソリン車により好適に使用できる。ただし、堆積した微粒子を除去する手段を併載すれば、ディーゼル車にも好適に使用できる。例えば、DPFのような含塵ガスから微粒子状を除去するためのフィルターの下流側において、前記フィルターにより微粒子が除去された後の排ガスを浄化するための触媒体としても好適に使用できる。また、本発明のハニカム触媒体は、本発明のハニカム触媒体とは異なる他の触媒体の下流側に配置して使用してもよい。例えば、自動車の排ガス浄化に用いる場合、上流側に暖機性に優れる通常のハニカム触媒体を配し、下流側に排ガスと触媒層との接触効率が良く浄化性能に優れる本発明のハニカム触媒体を配することも好適な使用形態である。この場合、両者を近接させて連続的に配置してもよいし、前者をエンジン直下に搭載し、後者を床下位置に搭載するなどして、分離配置してもよい。

### 実施例

- [0089] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0090] (実施例1~22、比較例1~3)

触媒層を担持するためのハニカム構造体として、表1に示すような材質、セル構造、平均細孔径、パーミアビリティーを有するものを用意した(なお、パーミアビリティーに関しては、代表的な実施例及び比較例についてのみ、その値を表中に記載した。)。平均細孔径とパーミアビリティーの測定方法は後述のとおりである。外形寸法は、各実施例及び比較例ごとに、直径5.66インチ×長さ6インチのものと、直径1インチ×長さ2インチのものとの2種類を用意し、前者をハニカム構造体A、後者をハニカム構造体Bとした。なお、これらハニカム構造体は、その両端面が市松模様状を呈するように、各セルを何れかの端面において互い違いに目封止してある。

- [0091] これらハニカム構造体について、触媒層を担持する前に単位体積当たりの細孔容積を後述の方法により求め、更に、初期圧損測定装置により触媒層担持前のハニカム構造体Aの圧力損失を測定した。
- [0092]  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末70質量部、 $\text{CeO}_2$  粉末20質量部及び $\text{ZrO}_2$  粉末10質量部からなる粉末に、ジニトロジアンミン白金溶液と水とを加えて湿式解砕し、触媒層を形成するための触媒スラリーを調製した。この触媒スラリーに、前記ハニカム構造体A及びハニカム構造体Bをディッピングすることにより、ハニカム構造体のセル内表面や隔壁の細孔内表面に触媒層を担持させ、これを加熱乾燥することによりハニカム触媒体を得た。なお、触媒層の担持量は、表1に示す値になるように制御した。また、触媒層中の白金(Pt)のハニカム構造体単位体積当たりの担持量は実施例17及び18を除き、一律値( $0.00035\text{g}/\text{cm}^3$ )となるように、触媒スラリーを調製する段階で添加するジニトロジアンミン白金の添加量を調整した。
- [0093] 実施例17は、ハニカム構造体の長さ方向において、ハニカム構造体の上流側端面からハニカム構造体の全長の $1/2$ の長さまでの部分(上流部)と、ハニカム構造体の下流側端面からハニカム構造体の全長の $1/2$ の長さまでの部分(下流部)とで、触媒層中のPtのハニカム構造体単位体積当たりの担持量を変えている(上流部: $0.00048\text{g}/\text{cm}^3$ 、下流部: $0.00024\text{g}/\text{cm}^3$ )。
- [0094] 実施例18は、ハニカム構造体の長さ方向において、ハニカム構造体の上流側端面からハニカム構造体の全長の $1/4$ の長さまでの部分(上流部)及びハニカム構造体の下流側端面からハニカム構造体の全長の $1/4$ の長さまでの部分(下流部)と、これらの部分を除いた部分(中央部)とで、表1に示すようにハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量を変えている。また、触媒層中のPtのハニカム構造体単位体積当たりの担持量も、触媒層の担持量に応じて変えている(上流部及び下流部: $0.00048\text{g}/\text{cm}^3$ 、中央部: $0.00024\text{g}/\text{cm}^3$ )。
- [0095] こうして得られたハニカム触媒体のうち、ハニカム構造体Aを用いて作製したものについて、細孔内表面と触媒層との接触率を、後述の方法で調べ、表1に示した。また、触媒層の担持による圧力損失の増加、長期耐目詰まり、長期耐久による圧力損失の増加を、それぞれ後述の方法により評価し、その結果を表2に示した。更に、得ら

れたハニカム触媒体のうち、ハニカム構造体Bを用いて作製したものについて、後述の方法により触媒性能を調べ、その結果を表2に示した。なお、長期耐目詰まりと、長期耐久による圧力損失の増加に関しては、代表的な実施例及び比較例についてのみ評価を行った。

[0096] [平均細孔径]

隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「T」とした場合に、縦×横＝T×T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を「平均細孔径」とした。

[0097] [パーミアビリティ]

隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなるように加工したものを試料とし、この試料をφ20mmのサンプルホルダーでガス漏れのないよう上下から挟み込んだ後、試料の下流側が1atmとなるように試料に特定のガス圧をかけてガスを透過させた。この際、試料を通過したガスについて、下記式(1)に基づいてパーミアビリティを算出した。なお、下記式(1)中、Cはパーミアビリティ(m<sup>2</sup>)、Fはガス流量(cm<sup>3</sup>/s)、Tは試料厚み(cm)、Vはガス粘性(dynes・sec/cm<sup>2</sup>)、Dは試料直径(cm)、Pはガス圧力(PSI)をそれぞれ示す。また、下記式(1)中の数値は、13.839(PSI)＝1(atm)であり、68947.6(dynes・sec/cm<sup>2</sup>)＝1(PSI)である。なお、測定に際しては、測定装置として、商品名「Capillary Flow porometer」(Porous Materials, Inc. 製、型式:1100AEX)を用いた。

[0098] [数2]

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

[0099] [ハニカム構造体の単位体積当たりの細孔容積]

水銀ポロシメーターによりハニカム構造体(目封止部除く)の細孔容積(cm<sup>3</sup>/g)を測定し、これにハニカム構造体の嵩密度(g/cm<sup>3</sup>)を掛け合わせることで、ハニカ

ム構造体の単位体積当たりの細孔容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )を算出した。

[0100] [細孔内表面と触媒との接触率]

まず、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「T」とした場合に、縦×横＝T×Tの視野について、少なくとも5視野観察する。これをハニカム触媒体のガス流入側端部（目封止部除く）、長さ方向の中央部、ガス流出側端部（目封止部除く）の3箇所について実施する（少なくとも計15視野）。次いで、観察したそれぞれの視野内で、細孔の表面に当たる部分の長さLと、その内触媒層に接している部分の長さL'を測定する。そして、測定されたLとL'から、 $(L'/L) \times 100$ の値を求め、各視野について得られた値の平均値を「細孔内表面と触媒層との接触率」とした。

[0101] [触媒層の担持による圧力損失の増加]

初期圧損測定装置により触媒層担持後のハニカム構造体の圧力損失を測定し、その測定結果と、予め測定しておいた触媒層担持前のハニカム構造体の圧力損失とから、触媒層を担持したことによる圧力損失の増加率を算出し、得られた結果を相対評価（相対比較指数）として示した。

[0102] [長期耐目詰まり]

軽油バーナー用の燃料軽油95質量部に対して、市販のエンジン潤滑オイルを5質量部添加して得られた燃料を、リーン条件でススを発生させない状態で燃焼させた燃焼ガスを、 $600^\circ\text{C}$ 、 $2.1\text{Nm}/\text{min}$ の流速でハニカム触媒体に30日間に渡って流入させ、以下に示す基準で「長期耐目詰まり」を評価した。

○：問題無し、良好

△：若干の目詰まりがあるが、実使用可能

×：目詰まりにより実使用不可能

[0103] [長期耐久による圧力損失の増加]

軽油バーナー用の燃料軽油95質量部に対して、市販のエンジン潤滑オイルを5質量部添加して得られた燃料を、リーン条件でススを発生させない状態で燃焼させた燃焼ガスを、 $600^\circ\text{C}$ 、 $2.1\text{Nm}/\text{min}$ の流速でハニカム触媒体に30日間に渡って流入させるという長期耐久を実施した。その後、初期圧損測定装置により長期耐久後のハニカム構造体の圧力損失を測定し、その測定結果と、予め測定しておいた触媒層

担持前のハニカム構造体の圧力損失とから、触媒層を担持し更に長期耐久を実施したことによる圧力損失の増加率を算出し、得られた結果を相対評価(相対比較指数)として示した。

[0104] [触媒性能]

ハニカム触媒体に、合成ガス( $C_3H_6$ :500ppm、 $O_2$ :1%、 $N_2$ :残部)を、空間速度(SV)50000hr<sup>-1</sup>、ガス温度400℃で通し、ハニカム触媒体通過前の入口側と通過後の出口側との $C_3H_6$ の濃度差を検出し、その結果を相対評価(相対比較指数)として示した。

[0105] [表1]

	ハニカム構造体の材質	ハニカム構造体のセル構造 隔壁厚さ(mi)/セル密度(cps)	ハニカム構造体の平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	パーミアピリティー		ハニカム構造体 単位体積当たり の細孔容積 $V_1$ ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	ハニカム構造体 単位体積当たり の触媒層持量 $W_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$W_1/V_1 \times 100$ (%)	細孔内表面と触媒層との接触率 (%)
				触媒層持前 ( $\text{m}^2$ )	触媒層持後 ( $\text{m}^2$ )				
実施例1	コージアイト*2	17/100	350	—	—	0.17	0.05	30	95
実施例2	コージアイト*2	17/100	300	—	—	0.17	0.1	60	99
実施例3	コージアイト*2	17/100	300	—	—	0.17	0.05	30	89
実施例4	コージアイト*1	17/100	150	—	—	0.23	0.05	22	86
実施例5	コージアイト*1	17/100	300	—	—	0.15	0.05	32	94
実施例6	コージアイト*1	12/200	100	—	—	0.15	0.05	32	85
実施例7	コージアイト*1	12/200	65	—	—	0.15	0.03	20	79
実施例8	コージアイト*1	12/200	55	—	—	0.15	0.03	20	70
実施例9	コージアイト*1	12/200	38	—	—	0.15	0.03	20	53
実施例10	コージアイト*1	12/200	26	—	—	0.15	0.03	20	45
実施例11	コージアイト*1	12/200	8	$6.3 \times 10^{-12}$	$5.5 \times 10^{-12}$	0.15	0.03	20	18
実施例12	コージアイト*1	12/200	15	$8.0 \times 10^{-12}$	$7.2 \times 10^{-12}$	0.15	0.03	20	39
比較例1	コージアイト*1	12/200	15	$8.0 \times 10^{-12}$	$4.3 \times 10^{-12}$	0.15	0.1	66	96
実施例13	コージアイト*1	12/200	15	—	—	0.15	0.05	33	51
実施例14	コージアイト*1	12/200	15	—	—	0.15	0.07	46	65
実施例15	コージアイト*1	12/300	15	—	—	0.18	0.05	28	48
比較例2	コージアイト*2	12/200	15	$8.5 \times 10^{-12}$	$5.0 \times 10^{-12}$	0.16	0.1	62	93
実施例16	コージアイト*2	12/200	8	$6.9 \times 10^{-12}$	$6.1 \times 10^{-12}$	0.16	0.03	19	16
実施例17	コージアイト*1	12/200	15	—	—	0.15	上流部:0.03 下流部:0.03	上流部:20 下流部:20	上流部:39 下流部:39
実施例18	コージアイト*1	12/200	15	—	—	0.15	上:下流部:0.04 中実部:0.02	上:下流部:27 中実部:13	上:下流部:46 中実部:32
実施例19	SIC	12/300	20	—	—	0.20	0.03	15	37
実施例20	SIC	12/300	20	—	—	0.19	0.05	26	54
比較例3	SIC	12/200	20	—	—	0.16	0.1	62	98
実施例21	アルミナ/チタン	12/300	15	—	—	0.23	0.03	13	35
実施例22	アルミナ/チタン	12/300	15	—	—	0.23	0.05	21	46

\*1:低気孔率タイプのもの

\*2:高気孔率タイプのもの

[0106] [表2]

	触媒層の担持による 圧力損失の増加*1	触媒性能*2	長期耐目詰まり	長期耐久による 圧力損失の増加*3
実施例1	4	87	—	—
実施例2	31	98	○	3
実施例3	7	79	○	0
実施例4	12	74	○	1
実施例5	10	86	—	—
実施例6	15	75	—	—
実施例7	17	63	—	—
実施例8	22	69	—	—
実施例9	29	86	—	—
実施例10	31	89	—	—
実施例11	68	56	△	78
実施例12	35	95	○	37
比較例1	100	49	×	125
実施例13	45	74	—	—
実施例14	61	67	—	—
実施例15	45	80	—	—
比較例2	96	40	×	115
実施例16	50	52	△	57
実施例17	35	97	—	—
実施例18	35	100	—	—
実施例19	33	97	—	—
実施例20	41	79	—	—
比較例3	97	48	—	—
実施例21	32	95	—	—
実施例22	42	86	—	—

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0107] 表2に示すとおり、ハニカム構造体の単位体積当たりの触媒層の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の単位体積当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )の60%以下である実施例1~22のハニカム触媒体は、ハニカム構造体の単位体積当たりの触媒層の質量( $\text{g}/\text{cm}^3$ )が、ハニカム構造体の単位体積当たりの細孔の容積( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )の60%を超えている比較例1~3のハニカム触媒体に比して、触媒層を担持したことによる圧力損失の増加率が低く、かつ、高い触媒性能(浄化能力)を示した。また、実施例1~22の内でも、細孔の内表面の20%以上が触媒層と接触している実施例1~10、12~15及び17~22は、特に良好な結果を示した。また、触媒層担持前の隔壁のパーミアビリティーが $7 \times 10^{-12} \sim 4 \times 10^{-8} \text{m}^2$ の範囲内にあり、かつ、触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが $6.8 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-8} \text{m}^2$ の範囲内にある実施例12は、触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが前記範囲外である比較例1及び2や、触媒層担持前及び触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが何れも前記範囲外

である実施例11及び16に比して、細孔が目詰まりし難く、目詰まりに伴う圧力損失の増加もし難いものであった。

[0108] (実施例23～34、比較例4及び5)

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末70質量部、 $\text{CeO}_2$  粉末20質量部及び $\text{ZrO}_2$  粉末10質量部からなる粉末に、ジニトロジアンミン白金溶液と水とを加えて湿式解砕し、触媒層を形成するための触媒スラリーを調製した。なお、この湿式粉砕の時間を5水準(3時間、12時間、24時間、48時間、72時間)設けることにより、触媒スラリーに含まれる粒子(触媒粒子)の50%粒子径( $D_{50}$ )と90%粒子径( $D_{90}$ )とを表3に示すような値に調整した。

[0109] この触媒スラリーに、表3に示すような材質、セル構造、平均細孔径、パーミアビリティーを有する、コーゼライトからなる前記ハニカム構造体Aをディッピングすることにより、当該ハニカム構造体のセル内表面や隔壁の細孔内表面に触媒層を担持させ、これを加熱乾燥することによりハニカム触媒体を得た。なお、ハニカム構造体単位体積当たりの触媒層の担持量及び触媒層中に含まれる白金(Pt)のハニカム構造体単位体積当たりの担持量は、一律値(触媒層担持量:0.03g/cm<sup>3</sup>、Pt担持量:0.00035g/cm<sup>3</sup>)となるように制御した。

[0110] こうして得られたハニカム触媒体について、触媒層の担持による圧力損失の増加、長期耐目詰まり、長期耐久による圧力損失の増加を、それぞれ前述の方法により評価し、その結果を表4に示した。なお、長期耐目詰まりと、長期耐久による圧力損失の増加に関しては、代表的な実施例及び比較例についてのみ評価を行った。

[0111] [表3]

	ハニカム構造体の材質	ハニカム構造体のセル構造 隔壁厚さ(mi)/セル密度(cpi <sup>2</sup> )	ハニカム構造体の 平均細孔径 Da ( $\mu\text{m}$ )	バニアピリティー		触媒スラリーの 湿式粉碎時間 (hrs)	触媒粒子の D50 ( $\mu\text{m}$ )	触媒粒子の D90 ( $\mu\text{m}$ )	D50/Da x 100 (%)	D90/Da x 100 (%)
				触媒層担持前 ( $\text{m}^2$ )	触媒層担持後 ( $\text{m}^2$ )					
実施例 23	コージェライト	12/200	15	--	--	12	9.7	13.8	64.7	92.0
実施例 24	コージェライト	12/200	15	--	--	24	8.1	11	54.0	73.3
実施例 25	コージェライト	12/200	15	--	--	48	4.9	8.5	32.7	56.7
実施例 26	コージェライト	12/200	15	$8.0 \times 10^{-12}$	$7.2 \times 10^{-12}$	72	1.7	5.2	11.3	34.7
比較例 4	コージェライト	12/200	15	$8.0 \times 10^{-12}$	$5.6 \times 10^{-12}$	3	12.3	19.6	82.0	130.7
実施例 27	コージェライト	12/200	350	--	--	3	12.3	19.6	3.5	5.6
実施例 28	コージェライト	12/200	300	--	--	3	12.3	19.6	4.1	6.5
実施例 29	コージェライト	12/200	150	--	--	3	12.3	19.6	8.2	13.1
実施例 30	コージェライト	12/200	100	--	--	3	12.3	19.6	12.3	19.6
実施例 31	コージェライト	12/200	65	$1.7 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-11}$	3	12.3	19.6	18.9	30.2
実施例 32	コージェライト	12/200	55	--	--	3	12.3	19.6	22.4	35.6
実施例 33	コージェライト	12/200	38	--	--	3	12.3	19.6	32.4	51.6
実施例 34	コージェライト	12/200	25	--	--	3	12.3	19.6	49.2	78.4
比較例 5	コージェライト	12/200	8	$6.3 \times 10^{-12}$	$4.0 \times 10^{-12}$	3	12.3	19.6	153.8	245.0

[0112] [表4]

	触媒層の担持による 圧力損失の増加*1	長期耐目詰まり	長期耐久による 圧力損失の増加*2
実施例 23	56	○	43
実施例 24	44	—	—
実施例 25	29	—	—
実施例 26	23	○	26
比較例4	100	△	122
実施例 27	2	—	—
実施例 28	2	○	0
実施例 29	5	—	—
実施例 30	10	○	7
実施例 31	15	○	16
実施例 32	22	—	—
実施例 33	28	—	—
実施例 34	44	—	—
比較例5	160	×	193

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

[0113] 表4に示すとおり、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )が、細孔の平均細孔径の70%以下であるか、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )が、細孔の平均細孔径の100%以下である実施例23~34のハニカム触媒体は、触媒粒子の50%粒子径( $D_{50}$ )が、細孔の平均細孔径の70%超であるか、触媒粒子の90%粒子径( $D_{90}$ )が、細孔の平均細孔径の100%超である比較例4及び5のハニカム触媒体に比して、触媒層を担持したことによる圧力損失の増加率が低かった。また、触媒層担持前の隔壁のパーミアビリティーが $7 \times 10^{-12} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ の範囲内にあり、かつ、触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが $6.8 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ の範囲内にある実施例26及び31は、触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが前記範囲外である比較例4や、触媒層担持前及び触媒層担持後の隔壁のパーミアビリティーが何れも前記範囲外である比較例5に比して、細孔が目詰まりし難く、目詰まりに伴う圧力損失の増加もし難いものであった。

[0114] (実施例35~56、比較例6)

表5~9に示すようなセル構造、細孔容積、平均細孔径等を有するハニカム構造体を用意し、初期質量を測定した後、これらハニカム構造体(比較例6のハニカム構造体は除く)を室温中、大気圧下又は0.05MPa(絶対圧)の減圧下において、プレコート液A~Dの何れかに1時間浸漬した。なお、表中に示されたハニカム構造体の細

孔容積と平均細孔径は水銀ポロシメーターにより測定されたものであり、圧力損失は初期圧損測定装置により測定された結果を相対評価(相対比較指数)として示したものである。また、プレコート液A~Dとは、それぞれ以下のようなものである。

[0115] ・プレコート液A

PVA(ポリビニルアルコール)を、濃度が7質量%(一部の実施例では3質量%)となるように、水(一部の実施例ではエタノール)に溶解したものを。

・プレコート液B

カーボン粉末(粒径15nm)を、有機バインダーであるCMC(カルボキシメチルセルロース)の5%水溶液に、カーボン粉末含有量が10質量%となるように均一に分散混合させたもの。

・プレコート液C

市販のアルミナゾル(固形分20質量%、粒径15nm)。

・プレコート液D

コーゼライト粉末(粒径0.4 $\mu$ m)に、市販のアルミナゾル(固形分20質量%、粒径15nm)をその固形分がコーゼライト粉末の5質量%となるよう添加し、更に水を添加混合して、コーゼライト粉末含有量が20質量%となるようにしたもの。

[0116] プレコート液への浸漬後、ハニカム構造体をプレコート液から引き上げ、余剰のプレコート液を圧力0.4MPa(絶対圧)の圧縮エアで吹き払った。その後、120°Cに設定された熱風乾燥機にて、水分が完全に蒸発するまで乾燥させて、プレコート担体を得た。こうして得られたプレコート担体の質量を測定し、その測定値とハニカム構造体の初期質量とから、ハニカム構造体にコートされたプレコート材の質量を算出した。なお、プレコート材が所定量に満たないものについては、所定量に達するまで、同様のコート作業(プレコート液への浸漬、乾燥)を繰り返した。

[0117] ジニトロジアミン白金溶液を用いてPtを粒子表面に固定化した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末70質量部、CeO<sub>2</sub>粉末20質量部及びZrO<sub>2</sub>粉末10質量部からなる粉末に、水を加えて湿式解砕し、触媒層を形成するための触媒スラリーを調製した。この触媒スラリーに、前記のようにして得られたプレコート担体(実施例35~56のプレコート担体)と、プレコート液への浸漬を行っていないハニカム構造体(比較例6のハニカム構造体)とを、そ

れぞれ室温中、大気圧下において、10分間浸漬した。

[0118] 触媒スラリーへの浸漬後、プレコート担体及びハニカム構造体を触媒スラリーから引き上げ、余剰の触媒スラリーを圧力0.4MPa(絶対圧)の圧縮エアで吹き払った。その後、120℃に設定された熱風乾燥機にて、水分が完全に蒸発するまで乾燥させて、ハニカム触媒体を得た。こうして得られたハニカム触媒体の質量を測定し、その測定値とプレコート材の質量とハニカム構造体の初期質量とから、ハニカム構造体に担持された触媒層の質量を算出した。なお、触媒層が所定量に満たないものについては、所定量に達するまで、同様のコート作業(触媒スラリーへの浸漬、乾燥)を繰り返した。

[0119] 次いで、各ハニカム触媒体について、大気雰囲気にて600℃で1時間の焼成(熱処理)を行った。プレコート担体の作製時にプレコート液A又はプレコート液Bを用いたハニカム触媒体については、この焼成工程において、プレコート材が完全に燃焼除去された(不完全燃焼であった実施例51は除く)。焼成後のハニカム触媒体について、圧力損失と触媒性能とを測定し、結果を表5～9に示した。なお、圧力損失は初期圧損測定装置により測定された結果を相対評価(相対比較指数)として示したものであり、触媒性能は前述の方法と同様の方法で測定した。

[0120] [表5]

	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
プレコート液					
種類	A	A	A	A	A
濃度(%)	3	7	7	7	7
原料粒径	—	—	—	—	—
粘性(mPa·s)	5	12	12	12	12
浸漬時圧力(MPa)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ハニカム構造体					
セル構造 隔壁厚さ(mil)/セル密度(cps)	12/300	12/300	12/300	12/300	12/300
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.80	0.60	0.60	0.60	0.60
単位体積当たりの細孔容積 V <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
平均細孔径(μm)	55	55	55	55	55
平均細孔径の逆数R(μm <sup>-1</sup> )	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
圧力損失*1	100	100	100	100	100
プレコート担体					
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.57	0.59	0.57	0.57	0.54
単位体積当たりのプレコート材質量W <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.005	0.002	0.005	0.005	0.010
プレコート材のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	5.0	1.7	5.0	5.0	10.0
W <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> × 100(%)	2.60	1.04	2.60	2.60	5.21
W <sub>2</sub> /R	0.275	0.11	0.275	0.275	0.55
触媒スラリー					
粘性(mPa·s)	20	20	20	20	20
触媒体					
単位質量当たりの細孔容積(乾燥後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.39	0.42	0.39	0.28	0.35
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	35.00	30.00	35.00	53.33	41.67
焼成後のプレコート材の残留	無	無	無	無	無
単位質量当たりの細孔容積(焼成後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.42	0.43	0.42	0.31	0.41
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(焼成後)(%)	30.00	28.33	30.00	48.33	31.67
単位体積当たりの触媒層質量W <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.06	0.06	0.06	0.12	0.06
単位体積当たりの Pt 担持量(g/L)	1	1	1	1	1
W <sub>3</sub> /W <sub>2</sub>	12	30	12	24	6
圧力損失*2	130	150	130	150	130
触媒性能*3	105	64	100	77	97

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0121] [表6]

	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44
プレコート液					
種類	A	A	A	A	A
濃度(%)	7	7	7	7	7
原料粒径	—	—	—	—	—
粘性(mPa·s)	12	12	12	12	12
浸漬時圧力(MPa)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ハニカム構造体					
セル構造	17/100	12/300	17/100	12/300	12/300
隔壁厚さ(mil)/セル密度(cps)					
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
単位体積当たりの細孔容積 V <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.17	0.19	0.17	0.19	0.19
平均細孔径(μm)	55	55	55	70	80
平均細孔径の逆数R(μm <sup>-1</sup> )	0.018	0.018	0.018	0.014	0.013
圧力損失*1	90	100	90	85	75
プレコート担体					
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.54	0.47	0.47	0.47	0.47
単位体積当たりのプレコート材質量W <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020
プレコート材のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	10.0	21.7	21.7	21.7	21.7
W <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> × 100(%)	5.95	10.42	11.90	10.42	10.42
W <sub>2</sub> /R	0.55	1.1	1.1	1.4	1.6
触媒スラリー					
粘性(mPa·s)	20	20	20	20	20
触媒体					
単位質量当たりの細孔容積(乾燥後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.35	0.27	0.27	0.27	0.27
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	41.67	55.00	55.00	55.00	55.00
焼成後のプレコート材の残留	無	無	無	無	無
単位質量当たりの細孔容積(焼成後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.41	0.40	0.40	0.40	0.40
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(焼成後)(%)	31.67	33.33	33.33	33.33	33.33
単位体積当たりの触媒層質量W <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
単位体積当たりの Pt 担持量(g/L)	1	1	1	1	1
W <sub>3</sub> /W <sub>2</sub>	6	3	3	3	3
圧力損失*2	120	135	140	120	120
触媒性能*3	96	91	90	85	81

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0122] [表7]

	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49
プレコート液					
種類	A	A	A	A	A
濃度(%)	7	7	7	7	7
原料粒径	—	—	—	—	—
粘性(mPa·s)	12	12	12	12	12
浸漬時圧力(MPa)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ハニカム構造体					
セル構造	12/300	12/300	12/300	17/100	12/300
隔壁厚さ(mil)/セル密度(cps)					
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.49	0.49	0.74	0.74	0.74
単位体積当たりの細孔容積 V <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.18	0.18	0.21	0.19	0.21
平均細孔径(μm)	55	55	55	55	55
平均細孔径の逆数R(μm <sup>-1</sup> )	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
圧力損失*1	130	130	70	65	70
プレコート担体					
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.46	0.34	0.71	0.71	0.73
単位体積当たりのプレコート材質量W <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.005	0.020	0.005	0.005	0.001
プレコート材のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	6.1	30.6	4.1	4.1	1.35
W <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> ×100(%)	2.76	11.03	2.33	2.70	0.47
W <sub>2</sub> /R	0.275	1.1	0.275	0.275	0.055
触媒スラリー					
粘性(mPa·s)	20	20	20	20	20
触媒体					
単位質量当たりの細孔容積(乾燥後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.27	0.15	0.55	0.55	0.58
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	44.90	69.39	25.68	25.68	21.62
焼成後のプレコート材の残留	無	無	無	無	無
単位質量当たりの細孔容積(焼成後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.30	0.30	0.58	0.58	0.59
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(焼成後)(%)	38.78	38.78	21.62	21.62	20.27
単位体積当たりの触媒層質量W <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
単位体積当たりの Pt 担持量(g/L)	1	1	1	1	1
W <sub>3</sub> /W <sub>2</sub>	12	3	12	12	60
圧力損失*2	170	170	90	85	130
触媒性能*3	79	77	122	120	55

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0123] [表8]

	実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53
プレコート液				
種類	A	A	A	A
濃度(%)	7	7	7	7
原料粒径	—	—	—	—
粘性(mPa·s)	12	12	12	8 (エタノール使用)
浸漬時圧力(MPa)	0.05	0.05	大気圧	大気圧
ハニカム構造体				
セル構造	17/100	12/300	12/300	12/300
隔壁厚さ(mil)/セル密度(cpsi)				
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.74	0.60	0.60	0.60
単位体積当たりの細孔容積 V <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.19	0.19	0.19	0.19
平均細孔径(μm)	55	20	55	55
平均細孔径の逆数R(μm <sup>-1</sup> )	0.018	0.050	0.018	0.018
圧力損失*1	65	145	100	100
プレコート担体				
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.73	0.41	0.55	0.58
単位体積当たりのプレコート材質量W <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.001	0.005	0.005	0.005
プレコート材のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	1.35	31.7	8.3	3.3
W <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> ×100(%)	0.54	2.60	2.60	2.60
W <sub>2</sub> /R	0.055	0.1	0.275	0.275
触媒スラリー				
粘性(mPa·s)	20	20	20	20
触媒体				
単位質量当たりの細孔容積(乾燥後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.58	0.19	0.34	0.40
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	21.62	68.33	43.33	33.33
焼成後のプレコート材の残留	無	有 (不完全燃焼)	無	無
単位質量当たりの細孔容積(焼成後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.59	0.25	0.39	0.42
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(焼成後)(%)	20.27	58.33	35.00	30.00
単位体積当たりの触媒層質量W <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.06	0.06	0.06	0.06
単位体積当たりの Pt 担持量(g/L)	1	1	1	1
W <sub>3</sub> /W <sub>2</sub>	60	12	12	12
圧力損失*2	125	205	135	130
触媒性能*3	55	40	93	96

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0124] [表9]

	実施例 54	実施例 55	実施例 56	比較例6
プレコート液				
種類	B	C	D	—
濃度(%)	10	(20)	20	—
原料粒径	15nm	(15nm)	0.4 μm	—
粘性(mPa·s)	18	15	12	—
浸漬時圧力(MPa)	0.05	0.05	0.05	—
ハニカム構造体				
セル構造	12/300	12/300	12/300	12/300
隔壁厚さ(mil)/セル密度(cpsi)				
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.60	0.60	0.60	0.60
単位体積当たりの細孔容積 V <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.19	0.19	0.19	0.19
平均細孔径(μm)	55	55	55	55
平均細孔径の逆数R(μm <sup>-1</sup> )	0.018	0.018	0.018	0.018
圧力損失*1	100	100	100	100
プレコート担体				
単位質量当たりの細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.56	0.57	0.56	—
単位体積当たりのプレコート材質量W <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.007	0.007	0.010	—
プレコート材のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	6.7	5.0	6.7	—
W <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> × 100(%)	3.65	3.65	5.21	—
W <sub>2</sub> /R	0.385	0.385	0.55	—
触媒スラリー				
粘性(mPa·s)	20	20	20	20
触媒体				
単位質量当たりの細孔容積(乾燥後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.37	0.39	0.37	—
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(乾燥後)(%)	38.33	35.00	38.33	—
焼成後のプレコート材の残留	無	有	有	—
単位質量当たりの細孔容積(焼成後)(cm <sup>3</sup> /g)	0.41	0.39	0.37	—
プレコート材と触媒層のコートによる 細孔容積減少率(焼成後)(%)	31.67	35.00	38.33	—
単位体積当たりの触媒層質量W <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.06	0.06	0.06	0.06
単位体積当たりの Pt 担持量(g/L)	1	1	1	1
W <sub>3</sub> /W <sub>2</sub>	9	9	6	—
圧力損失*2	130	135	140	220
触媒性能*3	98	95	91	43

\*1: 相対比較指数

\*2: 相対比較指数

\*3: 相対比較指数

[0125] 表5～9に示すとおり、プレコート担体に触媒層を担持することにより得られた実施例35～56のハニカム触媒体は、ハニカム構造体にプレコート材をコートすることなく、直接、触媒層を担持することにより得られた比較例6のハニカム構造体に比して、概ね良好な圧力損失と触媒性能とを示した。

### 産業上の利用可能性

[0126] 本発明は、自動車用、建設機械用及び産業用の定置エンジン並びに燃焼機器等から排出される排ガスに含まれるCO、HC、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の被浄化成分を浄化するための触媒体、当該触媒体の製造に用いるプレコート担体、及び当該触媒体の製造

方法として好適に使用することができる。

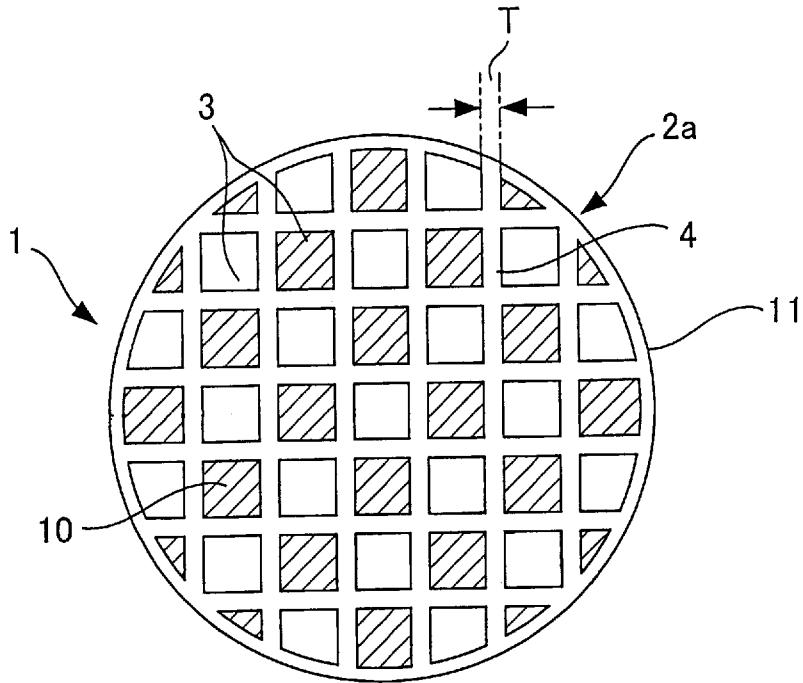
## 請求の範囲

- [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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、  
前記ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの前記触媒層の質量(g/cm<sup>3</sup>)が、前記ハニカム構造体の単位体積(1cm<sup>3</sup>)当たりの前記細孔の容積(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)の60%以下であるハニカム触媒体。
- [2] 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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、  
前記細孔の内表面の20%以上が前記触媒層と接触しているハニカム触媒体。
- [3] 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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、  
前記触媒層が粒子によって形成されており、当該粒子の50%粒子径(D<sub>50</sub>)が、前記細孔の平均細孔径の70%以下であるハニカム触媒体。
- [4] 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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体であって、  
前記触媒層が粒子によって形成されており、当該粒子の90%粒子径(D<sub>90</sub>)が、前記細孔の平均細孔径の100%以下であるハニカム触媒体。
- [5] 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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面の一

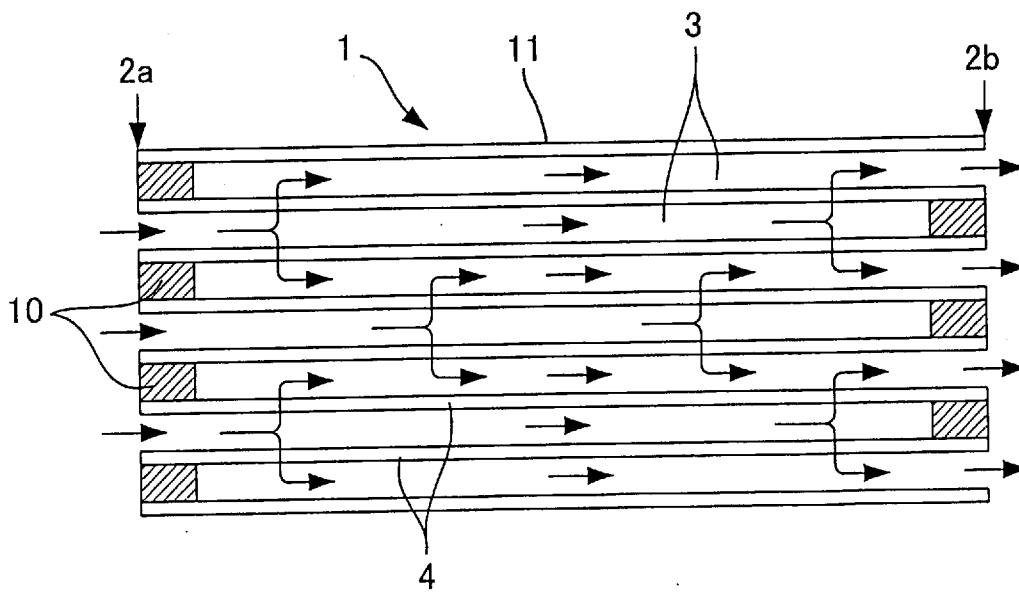
部が、貴金属を含まない物質でコートされたプレコート担体。

- [6] 請求項5に記載のプレコート担体に、触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム触媒体。
- [7] 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と、前記セルを何れかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面の一部を、貴金属を含まない物質でコートすることによりプレコート担体を得、当該プレコート担体に、触媒を含有する触媒層を担持させるハニカム触媒体の製造方法。

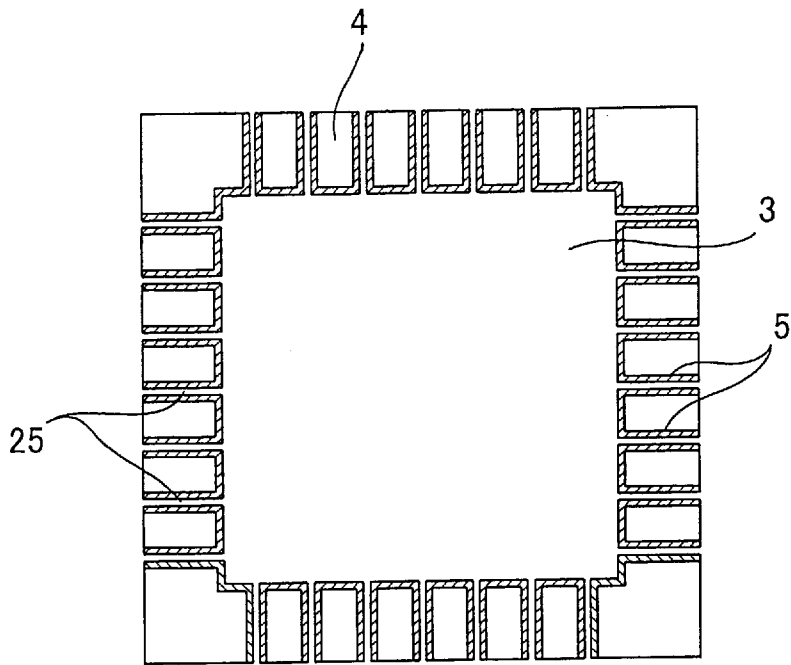
[図1]



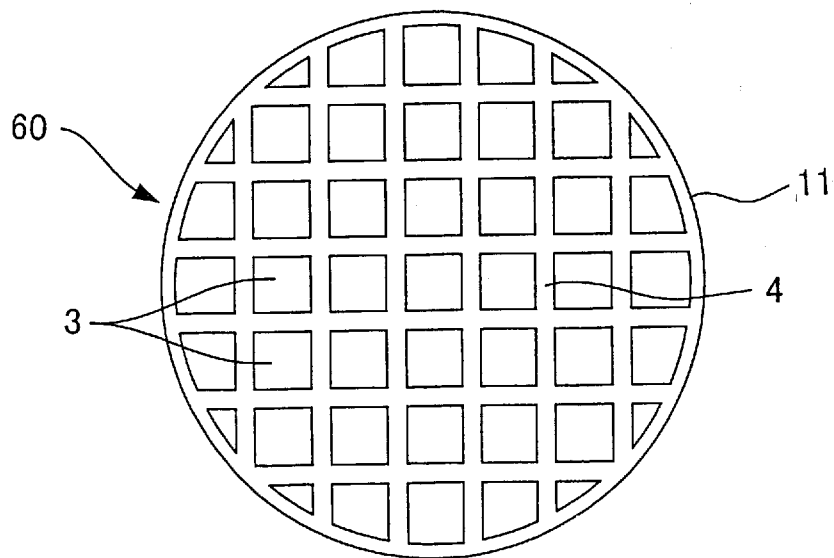
[図2]



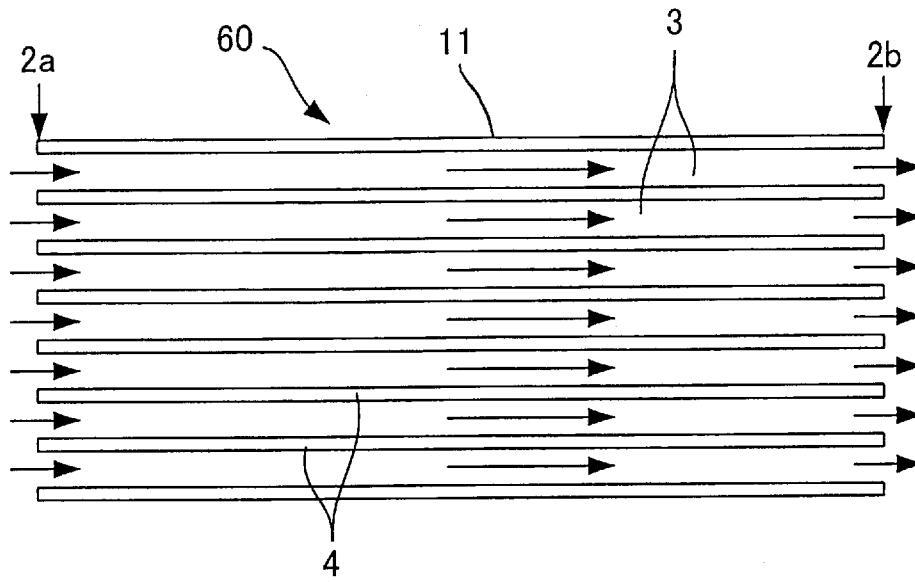
[図3]



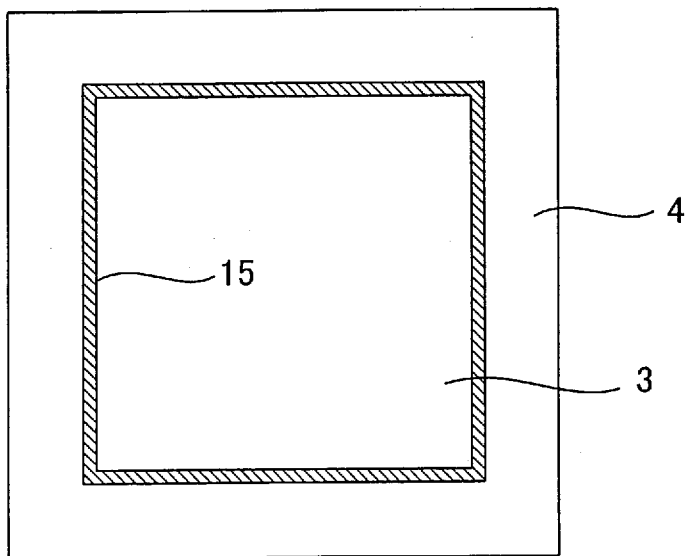
[図4]



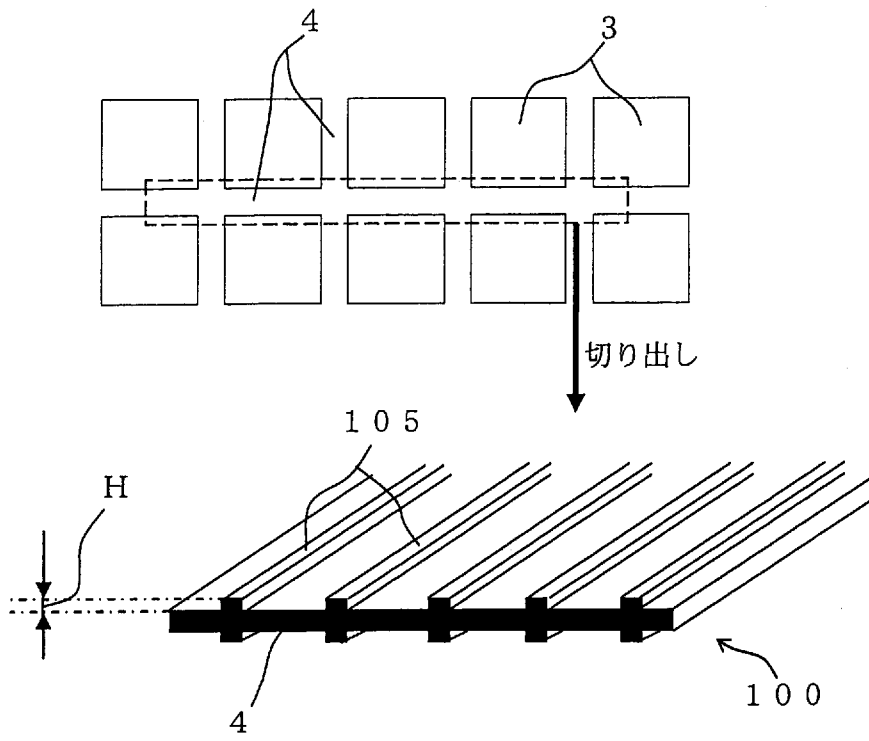
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J35/04(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J37/02(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) B01J35/04, B01D53/86, B01J37/02, F01N3/28		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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	JP 2004-167440 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Par. Nos. [0027] to [0036]; examples & US 2006/014636 A1 & EP 1566214 A1 & WO 2004/047984 A1	1
A	JP 2003-210922 A (Ibiden Co., Ltd.), 29 July, 2003 (29.07.03), Full descriptions (Family: none)	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 November, 2006 (02.11.06)		Date of mailing of the international search report 14 November, 2006 (14.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2006/317268

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-4 have a technical matter common among these which is "a honeycomb structure which comprises: a honeycomb structure comprising porous partition walls which have many fine pores and have been disposed so as to form cells connecting two edge faces and opening-end-filling parts disposed so as to block each of the cells at either of the edge faces; and a catalyst layer which comprises a catalyst and has been deposited at least on the inner surface of the fine pores." However, this matter was known at the time of the filing of this application as apparent from the fact that it is described in, e.g., WO 2005/075053 A1 (Toyota Motor Corp.) (18 August, 2005 (18.08.05)). Consequently, the technical matter (continued to extra sheet)

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/317268

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

is within the scope of the prior art. That matter is hence not a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Therefore, there is no special technical matter common among all of claims 1-4. Likewise, there is no special technical feature common between claim 5 and claim 1, claims 2 and 3, or claim 4. Furthermore, it is not considered that there is a technical feature common between claim 1 and claim 7.

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, B01D53/86(2006.01)i, B01J37/02(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. B01J35/04, B01D53/86, B01J37/02, 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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	JP 2004-167440 A (日本碍子株式会社) 2004.06.17, 【0027】-【0036】 実施例 & US 2006/014636 A1 & EP 1566214 A1 & WO 2004/047984 A1	1	
A	JP 2003-210922 A (イビデン株式会社) 2003.07.29, 明細書全体 (ファミリーなし)	1	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 02.11.2006		国際調査報告の発送日 14.11.2006	
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	4G 9342 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～4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と、前記セルをいずれかの前記端面において目封止するように配置された目封止部とを備えたハニカム構造体の少なくとも前記細孔の内表面に触媒を含有する触媒層が担持されてなるハニカム構造体」という共通の技術的事項を有するが、このことは例えばW0 2005/075053 A1（トヨタ自動車株式会社）（2005.08.18）に記載されているように本願出願時公知である。結果として上記技術的事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴ではない。したがって、請求の範囲1～4全てに共通の特別な技術的事項はない。同様に、請求の範囲5と請求の範囲1あるいは2、3または4との間に共通の特別な技術的特徴はない。また請求の範囲1と請求の範囲7との間に共通の技術的特徴があるとも認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

1

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。