

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6312481号
(P6312481)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 21/16 (2006.01)
B O 1 J 32/00 (2006.01)
B O 1 J 35/04 (2006.01)
F O 1 N 3/28 (2006.01)

B O 1 J 21/16 Z A B A
 B O 1 J 32/00
 B O 1 J 35/04 3 O 1 C
 F O 1 N 3/28 3 O 1 R
 F O 1 N 3/28 3 O 1 P

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-60082 (P2014-60082)
 (22) 出願日 平成26年3月24日 (2014. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2015-182006 (P2015-182006A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015. 10. 22)
 審査請求日 平成28年10月17日 (2016. 10. 17)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (74) 代理人 100089347
 弁理士 木川 幸治
 (74) 代理人 100154379
 弁理士 佐藤 博幸
 (74) 代理人 100154829
 弁理士 小池 成
 (72) 発明者 三浦 和人
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一方の端面である第1端面から他方の端面である第2端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有するハニカム構造部と、

前記ハニカム構造部の外周を取り囲む外周壁と、を備え、

前記セルの延びる方向に垂直な断面において、内側の領域であって前記隔壁からなる第1領域と該第1領域の周囲を取り囲む外側の領域であって前記隔壁および／または前記外周壁からなる第2領域とから構成され、

前記第1領域を構成する前記隔壁は、水銀圧入法により測定される細孔径10 μm以上の細孔の容積の合計が全細孔容積の60%以上であり、

前記第2領域を構成する前記隔壁および／または前記外周壁は、水銀圧入法により測定される細孔径10 μm以上の細孔の容積の合計が全細孔容積の43%以上50%未満であり、

前記隔壁の気孔率が30～70%であるハニカム構造体。

【請求項 2】

前記第2領域が、前記外周壁および前記ハニカム構造部の最外周から中心に向けて完全セルの個数に換算して0～10セルの幅を持つ領域である請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記第2領域が前記ハニカム構造部の一部を含む場合において、前記第2領域を構成す

る前記隔壁の厚さは、前記第 1 領域を構成する前記隔壁の厚さよりも厚い請求項 1 または 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記第 2 領域が前記ハニカム構造部の一部を含む場合において、前記第 2 領域を構成する前記隔壁と前記外周壁が同じセラミックスの組成からなる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

【請求項 5】

前記第 2 領域が前記外周壁のみから構成されている請求項 1 または 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 6】

一体成形により形成されている請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化用の触媒を担持するための担体として用い得るハニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスには、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO_x）などの有害物質が含まれている。こうした有害物質を低減し、排ガスを浄化する際には、触媒反応が広く用いられている。この触媒反応では、排ガスを触媒に接触させるという簡便な手段により、一酸化炭素（CO）などの有害な物質を無害な物質にすることが可能である。よって、自動車などでは、排気系の途中に触媒を設置することにより、排ガスの浄化を行うことが一般的になっている。

【0003】

自動車などの排気系に触媒を設置する際には、ハニカム構造体に触媒を担持させたハニカム触媒体が用いられている。ハニカム触媒体では、触媒を担持させた隔壁によってハニカム構造が形作られている。そのため、ハニカム触媒体では、排ガスと触媒との接触頻度が高く、その結果、排ガスの高い浄化効率を実現することが可能である。

【0004】

さらに、隔壁を多孔質として、触媒を隔壁の細孔の内壁面に担持させる技術が開示されている（例えば、特許文献 1）。多孔質の隔壁では、網目状に細孔が形成されており、細孔の内壁面の総表面積が大きい。そのため、触媒を隔壁の細孔の内壁面に担持させる場合、触媒を隔壁の外表面に担持させる場合と比べて、排ガスと触媒との接触頻度がより高く、その結果、排ガスの浄化効率をより高めることが可能になる。

【0005】

ハニカム構造体に触媒を担持させる際には、セル（隔壁に取り囲まれた空間）内に触媒を含むスラリー（以下、「触媒スラリー」）を入れることにより、触媒スラリーを隔壁に付着させる工程を経る。このとき、ハニカム構造体の隔壁が多孔質であると、触媒スラリーが隔壁の細孔内にしみ込ませることにより、細孔の内壁面に触媒を担持させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 154148 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、多孔質の隔壁であると、触媒スラリーが隔壁を通り抜けて、ハニカム構造体の外周部から染み出してしまうことがある。触媒がハニカム構造体の外周部から染み出し

10

20

30

40

50

てしまうと、ハニカム構造体の隔壁において触媒を十分に担持されていない部分を生じ、高い浄化効率のハニカム触媒体を得られなくなってしまう。

【 0 0 0 8 】

上記の問題に鑑みて、本発明の目的は、触媒を担持した際に外周部からの触媒の染み出しを抑制することが可能なハニカム構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、以下に示すハニカム構造体が提供される。

【 0 0 1 0 】

[1] 一方の端面である第 1 端面から他方の端面である第 2 端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有するハニカム構造部と、前記ハニカム構造部の外周を取り囲む外周壁と、を備え、前記セルの延びる方向に垂直な断面において、内側の領域であって前記隔壁からなる第 1 領域と該第 1 領域の周囲を取り囲む外側の領域であって前記隔壁および / または前記外周壁からなる第 2 領域とから構成され、前記第 1 領域を構成する前記隔壁は、水銀圧入法により測定される細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積の合計が全細孔容積の 60% 以上であり、前記第 2 領域を構成する前記隔壁および / または前記外周壁は、水銀圧入法により測定される細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積の合計が全細孔容積の 43% 以上 50% 未満であり、前記隔壁の気孔率が $30\sim 70\%$ であるハニカム構造体。

【 0 0 1 1 】

[2] 前記第 2 領域が、前記外周壁および前記ハニカム構造部の最外周から中心に向けて完全セルの個数に換算して $0\sim 10$ セルの幅を持つ領域である前記 [1] に記載のハニカム構造体。

【 0 0 1 2 】

[3] 前記第 2 領域が前記ハニカム構造部の一部を含む場合において、前記第 2 領域を構成する前記隔壁の厚さは、前記第 1 領域を構成する前記隔壁の厚さよりも厚い前記 [1] または [2] に記載のハニカム構造体。

【 0 0 1 3 】

[4] 前記第 2 領域が前記ハニカム構造部の一部を含む場合において、前記第 2 領域を構成する前記隔壁と前記外周壁が同じセラミックスの組成からなる前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のハニカム構造体。

【 0 0 1 4 】

[5] 前記第 2 領域が前記外周壁のみから構成されている前記 [1] または [2] に記載のハニカム構造体。

【 0 0 1 5 】

[6] 一体成形により形成されている前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のハニカム構造体。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のハニカム構造体によれば、第 1 領域を構成する隔壁および第 2 領域を構成する隔壁および / または外周壁が上述の細孔に関する構成を備えることにより、触媒を担持した際に外周部からの触媒の染み出しを抑制することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】本発明の一実施形態のハニカム構造体の模式的な斜視図である。

【図 2】図 1 中の A - A ' 断面の模式図である。

【図 3】図 2 中の枠 内の拡大模式図である。

【図 4】図 2 中の枠 内の拡大模式図である。

【図 5】ハニカム構造部の最外周から中心に向けてのセルの個数に換算した幅に関する説明図である。

10

20

30

40

50

【図 6】本発明の一実施形態のハニカム構造体を製造する際に用い得る柱状の坏土の模式的な斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0019】

1. ハニカム構造体：

図 1 ~ 図 4 に示されているように、本発明の一実施形態のハニカム構造体 1 はハニカム構造部 10 と、ハニカム構造部 10 の外周を取り囲む外周壁 17 と、を備える。ハニカム構造部 10 は、一方の端面である第 1 端面 3 から他方の端面である第 2 端面 5 まで延びる流体の流路となる複数のセル 7 を区画形成する多孔質の隔壁 9 を有する。さらに、ハニカム構造体 1 は、セル 7 の延びる方向（以下、「Z 方向」）に垂直な断面において、内側の領域である第 1 領域 13 と該第 1 領域 13 の周囲を取り囲む外側の領域である第 2 領域 15 とから構成される。

【0020】

第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 は、水銀圧入法により測定される細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計が隔壁 14 の全細孔容積の 60% 以上である。また、第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 および / または外周壁 17 は、水銀圧入法により測定される細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計が全細孔容積の 50% 未満である。以降において、説明の便宜上、「水銀圧入法により基づき算出される全細孔容積に対する細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計の割合 (%)」のことを、「細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔容積率 (%)」ということにする。上述の「第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 および / または外周壁 17 は、水銀圧入法により測定される細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計が全細孔容積の 50% 未満である」とは、以下のことを意味する。まず、第 2 領域 15 がハニカム構造部 10 の一部を含む場合には、「第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 および外周壁 17 における細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計が隔壁 16 および外周壁 17 の全細孔容積の 50% 未満である」ことを意味する。また、第 2 領域 15 がハニカム構造部 10 を含まない場合には、「第 2 領域 15 を構成する外周壁 17 における細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔 11 の容積の合計が外周壁 17 の全細孔容積の 50% 未満である」ことを意味する。

【0021】

なお、図 1 は、本発明の一実施形態のハニカム構造体の模式的な斜視図である。図 2 は、図 1 中の A - A' 断面の模式図である。図 3 は、図 2 中の枠 内の拡大模式図である。図 4 は、図 2 中の枠 内の拡大模式図である。

【0022】

本発明の一実施形態のハニカム構造体 1 によれば、触媒を担持した際に外周部からの触媒の染み出しを抑制することが可能になる。この触媒の染み出し抑制は、隔壁 14 における細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔容積率が 60% 以上であり、かつ、隔壁 16 および / または外周壁 17 における細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔容積率が 50% 未満であることによりもたらされる。

ハニカム構造体。

【0023】

詳しく述べると、一般に、ハニカム構造体のセル内に触媒スラリーを入れると、ハニカム構造体の外周に向けて触媒スラリーが流れていく傾向がある。ハニカム構造体 1 では、隔壁 14 における細孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の細孔容積率が 60% 以上であることにより（図 3 を参照）、第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 では、触媒スラリーが十分に細孔 11 内に浸入することが可能になる。その結果、第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 には、細孔 11 の内壁面 12 に十分な量の触媒を担持させることが可能になる。また、隔壁 16 および / ま

たは外周壁 17 における細孔径 10 μm 以上の細孔容積率が 50 % 未満であることにより (図 4 を参照)、触媒スラリーが細孔 11 を通過して隔壁 16 および / または外周壁 17 を抜けて出てしまうことを抑制することができる。その結果、外周壁 17 から触媒スラリーが染み出てしまうことを抑制することが可能である。

【0024】

さらに、ハニカム構造体 1 では、仮に、第 1 領域 13 において、触媒スラリーが外周に向けて流れてしまうことがあっても、第 1 領域 13 の外周にある第 2 領域 15 で、上述のように触媒スラリーの染み出しを抑えることができる。そのため、ハニカム構造体 1 では、ハニカム構造体 1 の外周壁 17 からの触媒スラリーの染み出しが生じにくい。また、第 2 領域 15 で上述のように触媒スラリーの染み出しを抑えることができるので、第 2 領域 15 の内側にある第 1 領域 13 内に十分な量の触媒スラリーを溜め込むことが可能になる。その結果、第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 の細孔 11 の内壁面 12 に良好に触媒を担持させることが可能になる。

【0025】

なお、水銀圧入法は、圧力を加えて細孔内に水銀を浸入させ、圧力と細孔内に圧入された水銀量とから細孔分布などを測定する方法である。水銀圧入法では、より低い圧力で水銀が浸入し得る細孔の細孔径はより大きな値となり、逆により高い圧力でしか水銀が浸入し得ない細孔の細孔径はより小さな値となる。この測定原理に基づく、水銀圧入法により測定される隔壁の細孔径が大きい場合には、当該隔壁では触媒スラリーが隔壁内に染み込み易いことになる。一方で、水銀圧入法により測定される隔壁の細孔径が小さい場合には、当該隔壁では触媒スラリーが隔壁内に染み込み難いことになる。「隔壁 14 における細孔径 10 μm 以上の細孔容積率が 60 % 以上であり、かつ、隔壁 16 および / または外周壁 17 における細孔径 10 μm 以上の細孔容積率が 50 % 未満である」との条件は水銀圧入法による測定値に基づく。当該条件が水銀圧入法による測定値に基づくことにより、上述の触媒スラリーの染み込みの度合いに関連させることができる。

【0026】

ハニカム構造体 1 では、第 2 領域 15 が、外周壁 17 およびハニカム構造部 10 の最外周から中心に向けて完全セル 35 の個数に換算して 0 ~ 10 セルの幅を持つ領域であることが好ましい。第 2 領域 15 の幅が上記の条件を満たす場合、触媒を担持した際に外周壁 17 からの触媒の染み出しをより良好に抑制することが可能になる。また、第 2 領域 15 の幅が上記の条件を満たす場合、第 1 領域 13 の大きさが十分に確保される。第 1 領域 13 は、第 2 領域 15 に比べ、隔壁 14 の細孔 11 の内壁面 12 に十分な触媒を担持させることができる。そのため、第 2 領域 15 の幅が上記の条件を満たすことにより、第 1 領域 13 の大きさが十分に確保されると、浄化効率の高いハニカム触媒体を作製し易くなる。

【0027】

ハニカム構造体 1 では、上記の作用効果を発揮させる観点から、第 2 領域 15 が、外周壁 17 およびハニカム構造部 10 の最外周から中心に向けて完全セル 35 の個数に換算して 0 ~ 10 セル分の幅を持つ領域であることがより好ましい。さらに、第 2 領域 15 が外周壁 17 のみから構成されていることが特に好ましい。なお、「第 2 領域 15 が外周壁 17 およびハニカム構造部 10 の最外周から中心に向けて完全セル 35 の個数に換算して 0 セルの幅を持つ」場合とは、第 2 領域 15 が外周壁 17 のみから構成されていることを意味する。

【0028】

図 5 は、不完全セル 31 および完全セル 35、ハニカム構造部 10 の最外周 (外周壁 17) から中心に向けての完全セル 35 の個数に換算した幅に関する説明図である。

【0029】

図 5 中において、不完全セル 31 を黒塗りの丸で示す。図示されているように、不完全セル 31 は、Z 方向に垂直な断面において、当該不完全セル 31 の断面の外周の一部がハニカム構造部 10 の外周形状に沿った形状になっている。図 5 中の不完全セル 31 では、当該不完全セル 31 の外周の一部が外周壁 17 の形状に沿った形状になっている。

【0030】

図5中において、ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて1個目の完全セル35a(以下、「1個目の完全セル35a」と簡略)を黒塗り三角で示す(なお、「2個目」以降も「2個目の完全セル35b」などと同様に称する)。1個目の完全セル35aについては、まず、不完全セル31と隔壁9を隔てて隣接する場合がある。これとは異なり、1個目の完全セル35aについては、1個目の完全セル35aの断面を構成する多角形の頂点がちょうど外周壁17に一致している場合がある。この場合には、1個目の完全セル35aと外周壁17との間に不完全セル31を挟まないものとする。

【0031】

1個目の完全セル35aと隔壁9を隔てて隣接する完全セル35を2個目の完全セル35bとする。さらに、3個目以降の完全セル35についても同様に、n個目の完全セル35に対し隔壁9を隔てて隣接する完全セル35を、「最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算してn+1個目の完全セル35」として規定していく。図5中では、3個目の完全セル35cをアスタリスクで示し、4個目の完全セル35dをプラス記号で示す。

10

【0032】

例えば、「第2領域15がハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して3セル分の幅を持つ領域」の場合、図5中の不完全セル31、完全セル35a、35b、35cが第2領域を構成するセル7となる。完全セル35dが第1領域13を構成するセル7となる。図1に示されているハニカム構造体1では、第2領域15が、ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して3セル分の幅を持つ領域である。図1中においては、第2領域15を構成するセル7を斜線で示す。また、「第2領域15がハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して4セル分の幅を持つ領域」の場合、図5中の不完全セル31、完全セル35a~35dが第2領域15を構成するセル7となる。

20

【0033】

ハニカム構造体1では、第2領域15については、「ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して3セル分の幅を持つ領域」の場合、ないし、「ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して20セル分の幅を持つ領域」の場合のうちに含まれるいずれの場合を適用してもよい。上記の適用例として、例えば、「ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して5セル分の幅を持つ領域」の場合や、「ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して10セル分の幅を持つ領域」の場合や、「ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して15セル分の幅を持つ領域」の場合を適用してもよい。

30

【0034】

なお、第1領域13と第2領域15との境界にある隔壁9は、第2領域15を構成する隔壁16に該当することとする。例えば、図1に示されているハニカム構造体1では、第2領域15が、ハニカム構造部10の最外周から中心に向けて完全セル35の個数に換算して3セル分の幅を持つ領域である。そのため、図1に示されているハニカム構造体1の場合には、図5中の完全セル35c(3個目の完全セル35)と完全セル35d(4個目の完全セル35)との境界にある隔壁9は、第2領域15を構成する隔壁16に該当する。

40

【0035】

ハニカム構造体1では、第2領域15がハニカム構造部10の一部を含む場合において、第2領域15を構成する隔壁16の厚さは、第1領域13を構成する隔壁14の厚さよりも厚いことが好ましい。第2領域15を構成する隔壁16の厚さが第1領域13を構成する隔壁14の厚さよりも厚い場合には、ハニカム構造体1の構造的強度を高めることが可能になる。

【0036】

50

ハニカム構造体 1 のように外周壁 17 を備えている場合、ハニカム構造体 1 の構造的強度を高めることができる。特に、外周壁 17 を備えることにより、ハニカム構造体 1 を側方から押し潰そうとする外力に対する構造的強度を高めることが可能になる。外周壁 17 の厚さは、特に限定されないが、0.1 ~ 4.3 mm が好ましい。外周壁 17 の厚さを上記範囲内とする場合には、ハニカム構造体 1 の強度を適度に維持しつつ、圧力損失の増大を防止することができる。

【0037】

ハニカム構造体 1 では、第 2 領域 15 がハニカム構造部 10 の一部を含む場合において、第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 と外周壁 17 とが同じ材質からなることが好ましい。第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 と外周壁 17 とが同じ材質からなる場合、隔壁 16 と外周壁 17 との間での熱膨張率の差が小さくなり、その結果、ハニカム構造体 1 の耐熱衝撃性を高めることが可能になる。なお、本明細書にいう「隔壁 16 と外周壁 17 とが同じ材質からなる」とは、隔壁 16 の主成分と外周壁 17 の主成分とが同じことを意味する。なお、本明細書において「主成分」というときは、全体の 50 質量%以上含有することをいう。例えば、「コーゼライトを主成分とする隔壁 16」とは、隔壁 16 がコーゼライトを 50 質量%以上含有していることをいう。特に、ハニカム構造体 1 では、第 2 領域 15 がハニカム構造部 10 の一部を含む場合において、第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 と外周壁 17 とが同じセラミックスの組成からなることがより好ましい。

【0038】

また、ハニカム構造体 1 は、一体成形により形成されていることが好ましい。ハニカム構造体 1 が一体成形により形成されている場合、ハニカム構造体 1 の耐熱衝撃性を高めることが可能になる。特に、ハニカム構造体 1 が外周壁 17 を備えている場合、ハニカム構造体 1 が一体成形により形成されていると、ハニカム構造部 10 と外周壁 17 との間でのひび割れや剥離が生じ難くなるのでよい。

【0039】

以下、ハニカム構造体 1 における「その他の特徴」を説明する。

【0040】

ハニカム構造体 1 では、隔壁 9 の気孔率が通常 20 ~ 70 % である。さらに、隔壁 9 の気孔率は、30 ~ 70 % であることが好ましく、40 ~ 60 % であることがより好ましく、特に、45 ~ 55 % であることが最も好ましい。隔壁 9 の気孔率が 30 % 未満の場合には、ハニカム構造体 1 の重量が増加してしまい、また、ハニカム構造体 1 の熱容量が増大してしまう。隔壁 9 の気孔率が 70 % 超の場合には、ハニカム構造体 1 の構造的強度が低下してしまう。本明細書において「隔壁の気孔率」とは、水銀ポロシメーターにより測定した値である。

【0041】

ハニカム構造体 1 では、隔壁 9 の厚さは、通常 0.06 ~ 0.27 mm であり、0.09 ~ 0.21 mm であることが好ましく、0.11 ~ 0.21 mm であることが更に好ましく、0.11 ~ 0.17 mm であることが特に好ましい。このような隔壁 9 の厚さの場合には、ハニカム構造体 1 における熱容量を低減することができ、また、圧力損失の増大を抑制することができる。

【0042】

さらに、上述のような「第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 の厚さが第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 の厚さよりも厚い」場合、隔壁 14 の厚さが 0.06 ~ 0.27 mm 且つ隔壁 16 の厚さが 0.06 ~ 0.31 mm であることが好ましい。さらに、隔壁 14 の厚さが 0.09 ~ 0.21 mm 且つ隔壁 16 の厚さが 0.09 ~ 0.25 mm であることがより好ましく、隔壁 14 の厚さが 0.11 ~ 0.17 mm 且つ隔壁 16 の厚さが 0.11 ~ 0.21 mm であることが最も好ましい。「隔壁 16 の厚さが隔壁 14 の厚さよりも厚い」場合に、隔壁 14 の厚さが 0.06 ~ 0.27 mm 且つ隔壁 16 の厚さが 0.06 ~ 0.31 mm であると、ハニカム構造体 1 の構造的強度を高めることが可能になる。

【0043】

本明細書において「隔壁 9 の厚さ」とは、Z 方向に対して垂直な断面において、隣接する 2 つのセル 7 を区画する隔壁 9 の厚さのことを意味する。「隔壁 9 の厚さ」は、例えば、画像解析装置（ニコン社製、商品名「NEXIV、VMR-1515」）によって測定することができる。

【0044】

ハニカム構造体 1 では、セル密度は、 $15 \sim 140$ 個 / cm^2 であることが好ましく、さらに、 $30 \sim 120$ 個 / cm^2 であることがより好ましく、特に、 $45 \sim 95$ 個 / cm^2 であることが最も好ましい。セル密度が 15 個 / cm^2 未満である場合には、排気ガスと触媒との接触面積が小さくなるので、排気ガスの浄化性能が劣る恐れがある。セル密度が 140 個 / cm^2 超である場合には、圧力損失が著しく高くなってしまふことがある。

10

【0045】

ハニカム構造体 1 では、Z 方向に垂直な断面における完全セル 35 の断面形状としては、特に制限はない。さらに、ハニカム構造体 1 においては、Z 方向に垂直な断面における完全セル 35 の断面形状が多角形であることが好ましく、正方形、長方形、菱形、および六角形のうちのいずれかであることがより好ましい。「完全セル 35 の断面形状が正方形、長方形、菱形、および六角形のうちのいずれかである」とは、例えば、1 個のハニカム構造体 1 において、特定の完全セル 35 では断面形状が正方形であり、他の完全セル 35 では断面形状が六角形である場合もこれに該当する。また、「セルの断面形状が正方形」という場合には、上述の基本的な形状が正方形で、当該正方形の 1 以上の頂点が丸みを帯びたものもこれに該当することとする（なお、長方形、菱形、六角形などの他の多角形についても同様である）。

20

【0046】

隔壁 9 の材料としては、セラミックが好ましい。セラミックの中では、コーージェライト、炭化珪素、珪素 - 炭化珪素系複合材料、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム、窒化珪素、及び炭化珪素 - コージェライト系複合材料からなる群から選択される少なくとも 1 種がさらに好ましい。これらの材料を用いることにより、強度および耐熱性に優れたものとなる。また、隔壁 9 が、コーージェライト、炭化珪素、珪素 - 炭化珪素系複合材料、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム、窒化珪素、及び炭化珪素 - コージェライト系複合材料からなる群から選ばれる 1 種以上を主成分として含有するセラミック材料から形成されていることがより好ましい。これらの中でも、隔壁 9 が、コーージェライトを主成分として含有する、または、炭化珪素もしくは珪素 - 炭化珪素系複合材料を主成分として含有することが最も好ましい。隔壁 9 の材料としてコーージェライトを用いると、ハニカム構造体 1 は、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れたものとなる。隔壁 9 の材料として炭化珪素または珪素 - 炭化珪素系複合材料を用いると、ハニカム構造体 1 は、耐熱衝撃性に優れたものとなる。なお、「珪素 - 炭化珪素系複合材料」とは、炭化珪素 (SiC) を骨材としてかつ珪素 (Si) を結合材として形成されたものである。

30

【0047】

ハニカム構造体 1 では、外周壁 17 の材質は、隔壁 9 と同じであることが好ましいが、異なってもよい。

40

【0048】

ハニカム構造体 1 では、外周壁 17 の形状は、特に限定されない。外周壁 17 の形状は、図 1 に示された円筒形状や、それ以外にも、Z 方向に垂直な断面形状が楕円形の筒形状、Z 方向に垂直な断面形状が四角形、五角形、六角形等の多角形の筒形状等であってもよい。

【0049】

ハニカム構造体 1 は、Z 方向の長さ H が $50 \sim 260$ mm であることが好ましく、 $76.2 \sim 215.9$ mm であることが更に好ましい。上記範囲とすることにより、各種エンジンからの排ガスの浄化に必要最小限のスペースの範囲で確保できる。

50

【0050】

ハニカム構造体1は、Z方向に直交する断面における幅Wが75～360mmであることが好ましく、100～260mmであることが更に好ましい。上記範囲とすることにより、各種エンジンからの排ガスの浄化に必要な最小限のスペースの範囲で確保できる。

【0051】

ハニカム構造体1は、「長さH/幅W」の値が0.2～1.4であることが好ましく、0.3～1.2であることが更に好ましい。上記範囲とすることにより、リングクラックを抑制することができる。

【0052】

2. ハニカム構造体の製造方法：

次に、本実施形態のハニカム構造体を製造する方法について説明する。本実施形態の製造方法では、坏土調製工程、成形工程、焼成工程を順次行うことによりハニカム構造体を得る。坏土調製工程は、セラミック原料を含有する成形原料を混合し混練して坏土を得る工程である。成形工程は、坏土調製工程によって得られた坏土をハニカム形状に押出成形し、複数のセルが形成されたハニカム成形体を得る工程である。焼成工程は、ハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得る工程である。

【0053】

2-1. 坏土調製工程：

坏土調製工程においては、セラミック原料を含有する成形原料を混合し混練して坏土を得る。

【0054】

セラミック原料としては、コージェライト化原料、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素-コージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、およびアルミニウムチタネートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。ここに列挙したセラミック原料の中でも、コージェライト化原料、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料が好ましい。コージェライト化原料を用いる場合には、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得られる。また、炭化珪素および/または珪素-炭化珪素系複合材料を用いる場合には、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得られる。なお、「コージェライト化原料」とは、シリカが42～56質量%、アルミナが30～45質量%、マグネシアが12～16質量%の範囲に入る化学組成となるように配合されたセラミック原料であって、焼成されてコージェライトになるものである。「珪素-炭化珪素系複合材料」とは、炭化珪素(SiC)を骨材としてかつ珪素(Si)を結合材として形成されたものである。

【0055】

また、成形原料は、造孔材を含有する。造孔材としては、発泡樹脂や、吸水性ポリマー、でんぷんなどを用いることができる。

【0056】

造孔材の平均粒子径は、50～150μmであることが好ましい。造孔材の平均粒子径が50～150μmである場合、最終的に得られるハニカム構造体の隔壁の強度を十分なものとでき、かつ、隔壁の細孔の内壁面に触媒を担持させる効率を高めることが可能になる。さらに、造孔材の平均粒子径は、60～140μmであることが更に好ましく、80～120μmであることが特に好ましい。

【0057】

さらに、上述のような「隔壁14における細孔径10μm以上の細孔容積率60%以上、かつ、隔壁16および/または外周壁17における細孔径10μm以上の細孔容積率50%未満」とするために、第1領域13を形作るための坏土(以下、「坏土(A)」)と、第2領域15を形作るための坏土(以下、「坏土(B)」)とが異なる平均粒子径の造孔材を含有していてもよい。このとき、坏土(A)の造孔材の平均粒子径が坏土(B)の平均粒子径よりも大きいことが好ましい。具体的には、坏土(A)に含まれる造孔材の平均粒子径は50～150mmであり、かつ、坏土(B)に含まれる造孔材の平均粒子径は

10

20

30

40

50

30 ~ 130 mmであるとともに、坏土(A)に含まれる造孔材の平均粒子径が坏土(B)に含まれる造孔材の平均粒子径よりも大きいことが好ましい。さらに、坏土(A)に含まれる造孔材の平均粒子径は80 ~ 120 mmであり、かつ、坏土(B)に含まれる造孔材の平均粒子径は30 ~ 70 mmであるとともに、坏土(A)に含まれる造孔材の平均粒子径が坏土(B)に含まれる造孔材の平均粒子径よりも大きいことがより好ましい。

【0058】

なお、本明細書にいう「造孔材の平均粒子径」とは、篩いにより分級した平均粒子径(ふるい分け法によって測定した試験用ふるい目開きで表したもの)を意味する。

【0059】

本実施形態の製造方法では、成形原料は、セラミック原料および造孔材以外に、分散媒、添加剤などを含むものであってもよい。

10

【0060】

分散媒としては、例えば、水などを挙げることができる。添加剤としては、有機バインダ、界面活性剤等を挙げることができる。分散媒の含有量は、セラミック原料100質量部に対して、30 ~ 150質量部であることが好ましい。

【0061】

有機バインダとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシセルロース、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。これらの中でも、メチルセルロースとヒドロキシプロポキシセルロースとを併用することが好ましい。有機バインダの含有量は、セラミック原料100質量部に対して、1 ~ 10質量部であることが好ましい。

20

【0062】

界面活性剤としては、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を用いることができる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。界面活性剤の含有量は、セラミック原料100質量部に対して、0.1 ~ 5.0質量部であることが好ましい。

【0063】

坏土調製工程では、成形原料を混練して坏土を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機などを用いる方法を挙げることができる。

【0064】

30

また、図6は、本実施形態の製造方法に用い得る柱状の坏土20の模式的な斜視図である。上述のように、坏土(A)21と坏土(B)23とが互いに異なる平均粒子径の造孔材を含有している場合、図6に示されているように、成形工程に用いる柱状の坏土20の内側に坏土(A)21、坏土(A)21を取り囲む外側に坏土(B)23を配するとよい。

【0065】

2-2. 成形工程：

成形工程では、坏土調製工程で得られた坏土をハニカム形状に押出成形してハニカム成形体を得る。このハニカム成形体では、ハニカム成形体を貫通する複数のセルが形成されている。押出成形は、口金を用いて行うことができる。口金に関しては、ハニカム成形体におけるセル形状、隔壁の交差部の形状(例えば、R形状交差部の形状)、隔壁厚さ、セル密度に対応させたかたちで、スリット形状(スリットに取り囲まれたピンの形状)、スリット幅、ピンの密度などを適宜設計すればよい。口金の材質としては、摩耗し難い超硬合金が好ましい。

40

【0066】

本実施形態の製造方法では、ハニカム成形体を焼成する前に乾燥させてもよい。乾燥方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥などを挙げることができる。これらの中でも、誘電乾燥、マイクロ波乾燥または熱風乾燥を単独でまたは組合せて行うことが好ましい。

【0067】

50

さらに、「隔壁 14 における細孔径 10 μm 以上の細孔容積率 60 % 以上、かつ、隔壁 16 および / または外周壁 17 における細孔径 10 μm 以上の細孔容積率 50 % 未満」とするために、ハニカム成形体の外周部分（第 2 領域 15 に該当する部分）を冷やしなが乾燥してもよい。上述のようにハニカム成形体の外周部分を冷やしなが乾燥する場合、造孔材として発泡樹脂を用いていると、ハニカム成形体の外周部分（第 2 領域 15 に該当する部分）における発泡樹脂の発泡を抑制することが可能になる。その結果、第 2 領域 15 を構成する隔壁 16 における細孔径の大きさを、第 1 領域 13 を構成する隔壁 14 における細孔径の大きさよりも小さくすることが可能になる。

【0068】

2 - 3 . 焼成工程：

焼成工程では、上述の成形工程で得られるハニカム成形体を焼成し、ハニカム構造体を得る。こうして得られるハニカム構造体は、流体の流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を備えている。

【0069】

本実施形態の製造方法の焼成工程では、焼成温度は、ハニカム成形体の材質によって適宜決定することができる。例えば、ハニカム成形体の材質がコージェライトの場合、焼成温度は、1380 ~ 1450 が好ましく、1400 ~ 1440 が更に好ましい。また、焼成時間は、3 ~ 10 時間程度とすることが好ましい。

【実施例】

【0070】

以下、本発明を実施例に基づいてさら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。

【0071】

（実施例 1）

コージェライト化原料として、アルミナ、水酸化アルミニウム、カオリン、タルク、およびシリカを使用した。コージェライト化原料 100 質量部に、造孔材 5 質量部、水（分散媒）85 質量部、吸水性ヒドロキシプロピルメチルセルロース（有機バインダ）8 質量部、および界面活性剤 3 質量部を添加した。その後、混合、さらに混練して、坯土を得た。

【0072】

なお、坯土（A）および坯土（B）の 2 種類の坯土を作製した。坯土（A）に含まれる造孔材の平均粒子径を 103 μm 、坯土（B）に含まれる造孔材の平均粒子径を 74 μm とした（表 1）。造孔材は、発泡樹脂を用いた。

【0073】

後述の押出成形に用いる柱状の坯土は、柱状にした坯土（A）の外周に坯土（B）を巻き付けることにより作製した（図 6 を参照）。

【0074】

次に、所定の口金を用いて坯土を押出成形してハニカム成形体を得た。ハニカム成形体は、セルの延びる方向に直交する断面において四角形のセルが形成され、全体形状が円柱形状であった。

【0075】

そして、得られたハニカム成形体をマイクロ波乾燥機で乾燥した。その後、更に熱風乾燥機で完全に乾燥させた。なお、乾燥時にハニカム成形体の外周を冷やすことは行わなかった（表 1）。

【0076】

続いて、乾燥させたハニカム成形体の両端面を切断し、所定の寸法に整えた。

【0077】

このようにして得られたハニカム成形体を、更に、1410 ~ 1440 で、5 時間、焼成することによってハニカム構造体を得た。

【0078】

得られたハニカム構造体における、Z方向に垂直な断面における直径、Z方向の長さ（全長）、隔壁の厚さ、セルピッチを表2に示す。

【0079】

（実施例2～6、比較例1～8）

坏土の条件、およびハニカム成形体の乾燥の条件を表1に示すものとし、ハニカム構造体の直径、全長、隔壁の厚さ、セルピッチ、外周コートの有無を表2に示すものとした以外は、実施例1と同じ方法によってハニカム構造体を作製した。表1の「坏土（B）」の「造孔材の平均粒子径」の欄が「-」のものは、押出成形前の柱状の坏土を「坏土（A）」のみから構成しているものである。また、「外周コートの有無」で「有」としたものは、押出成形後のハニカム成形体の外周に、坏土（B）と同じ組成の外周コート材を塗布したものである。但し、柱状の坏土が坏土（A）のみから構成されている場合には、坏土（A）と同じ組成の外周コート材を塗布したものである。なお、比較例1～6では、坏土（A）と坏土（B）との間で造孔材の平均粒子径が僅かに異なるが、得られたハニカム構造体における「坏土（A）に由来する領域」と「坏土（B）に由来する領域」との間に隔壁の細孔分布（例えば、「細孔径10 μm 以上の細孔容積率」）に差を認めることができなかった。そのため、「外周からの第2領域のセル数（セル）」については判別不能（表2中では「 」と表記）とした。

【0080】

【表 1】

	坏土		ハニカム成形体を 乾燥する際の 外周の冷却の 有無
	坏土(A)	坏土(B)	
	造孔材の 平均粒子径 (μm)	造孔材の 平均粒子径 (μm)	
実施例1	103	74	無
実施例2	102	85	無
実施例3	106	76	無
実施例4	102	—	有
実施例5	103	77	無
実施例6	105	74	無
比較例1	21	20	無
比較例2	103	105	無
比較例3	102	104	無
比較例4	21	20	無
比較例5	104	103	無
比較例6	105	104	無
比較例7	106	89	無
比較例8	105	90	無

10

20

30

【 0 0 8 1 】

【表 2】

	サイズ		第1領域				第2領域				外周コート の有無	性能		
	直径 (mm)	全長 (mm)	隔壁の 厚さ (μ m)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	細孔径10 μ m以上の 細孔容積 率 (%)	隔壁の 厚さ (μ m)	セルピッチ (mm)	気孔率 (%)	細孔径10 μ m以上の 細孔容積 率 (%)	外周からの第 二領域のセル 数 (セル)	圧力損失 (kPa)	耐熱衝撃性	触媒染み出し
実施例1	190.5	152.4	140	1.27	50	70	165.1	1.27	50	45	10	1.00	合格	無
実施例2	190.5	152.4	114	1.04	50	65	114.3	1.04	50	46	10	1.20	合格	無
実施例3	190.5	152.4	89	0.85	50	64	88.9	0.85	50	43	10	1.40	合格	無
実施例4	143.8	152.4	140	1.27	50	67	-	-	-	47	0 (外周壁のみ)	1.00	合格	無
実施例5	143.8	152.4	140	1.04	50	65	165.1	1.04	50	45	10	1.20	合格	無
実施例6	143.8	152.4	140	0.85	50	66	165.1	0.85	50	44	12	1.38	合格	無
比較例1	190.5	152.4	114	1.27	35	10	114.3	1.27	35	10	-	1.45	合格	無
比較例2	190.5	152.4	140	1.27	50	65	139.7	1.27	50	65	-	1.00	不合格	無
比較例3	190.5	152.4	140	1.27	50	66	139.7	1.27	50	66	-	1.00	合格	有
比較例4	190.5	152.4	89	1.04	35	10	88.9	1.04	35	10	-	1.43	合格	無
比較例5	190.5	152.4	140	1.27	50	65	139.7	1.27	50	65	-	1.20	不合格	無
比較例6	190.5	152.4	140	1.27	50	67	139.7	1.27	50	67	-	1.20	合格	有
比較例7	190.5	152.4	89	0.85	50	64	88.9	0.85	50	52	10	1.42	合格	有
比較例8	190.5	152.4	89	0.85	50	64	-	-	-	53	0 (外周壁のみ)	1.42	合格	有

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 8 のハニカム構造体について、[気孔率]、[細孔径 10 μm 以上の細孔容積率]、[圧力損失]、[耐熱衝撃性]、[触媒染み出し] に関する評価を行った。

【 0 0 8 3 】

[気孔率 (%)]

ハニカム構造体における気孔率 (%) は、水銀ポロシメーター (水銀圧入法) によって測定した。水銀ポロシメーターとしては、Micromeritics 社製、商品名 : Auto Pore III 型式 9 4 0 5 を用いた。なお、ハニカム構造体の中心部分 (第 1 領域) と外周部分 (第 2 領域) を切り出すことにより、2 種類の試験片を作製し、これらの 2 種類の試験片のそれぞれについて気孔率 (%) を測定した。結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 8 4 】

[細孔径 10 μm 以上の細孔容積率]

上述のハニカム構造体の中心部分 (第 1 領域) と外周部分 (第 2 領域) の試験片について、水銀ポロシメーター (水銀圧入法) による測定結果に基づいて「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

[圧力損失]

室温 (2 5 、 1 気圧) 条件下において 0 . 5 m^3 / 分の流量で空気をハニカム触媒体に流通させた。この状態で、流入側の圧力と流出側の圧力との差を測定した。この圧力の差を圧力損失 (kPa) として算出した。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 8 6 】

[耐熱衝撃性]

7 0 0 に保った電気炉内に室温のハニカム構造体を入れて 2 0 分間保持後、電気炉内からハニカム構造体を取り出し、耐火レンガ上でハニカム構造体を 1 5 分間以上自然放置し、ハニカム構造体の温度が室温になるまで冷却した。ハニカム構造体の外観を観察しながら、金属棒でハニカム構造体の外周部を軽く叩くことにより耐熱衝撃性を評価した。ハニカム構造体にクラックが観察されず、かつ打音が鈍い音でなく、金属音である場合を「合格」とし、それ以外の場合を「不合格」とした。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

[触媒染み出し]

30

まず、SCR 触媒用の触媒スラリーを準備した。SCR 触媒の粒子径は 4 ～ 5 μm 、触媒スラリーの粘度を 7 ～ 6 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ に調整した。続いて、ハニカム構造体を容器内に収納し、容器内を真空引きした後、ハニカム構造体のセル内に上記触媒スラリーを注いだ。その後、セル内に残った触媒スラリーを排出し、乾燥した後、ハニカム構造体の外周側面において触媒スラリーの染み出しが生じたか否かを観察した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 では、触媒の染み出しが発生していない場合を「無」、触媒の染み出しが発生した場合を「有」と表記した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

[考察]

実施例 1 ～ 6 では、「圧力損失」、「耐熱衝撃性」、および「触媒染み出し」の全ての項目の評価が良好であった。対して、比較例 1 , 4 では、第 1 領域 [坏土 (A) に由来する領域] および第 2 領域 [坏土 (B) に由来する領域] における「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」が低く、圧力損失に劣っていた。比較例 3 , 6 では、「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」が高く、「触媒染み出し」が生じてしまった。さらに、比較例 2 , 5 のように外周コートを施さねばならない場合、「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」が高いことに起因して耐熱衝撃性にも劣っていた。比較例 7 , 8 では第 2 領域 [坏土 (B) に由来する領域] の「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」が第 1 領域 [坏土 (A) に由来する領域] の「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」よりも低い。しかしながら、比較例 7 , 8 では第 2 領域 [坏土 (B) に由来する領域] の「細孔径 10 μm 以上の細孔容積率」が 5 0 % 超であるので、「触媒染み出し」が生じてしまっていた。

40

50

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明は、排ガス浄化用の触媒を担持するための担体として用い得るハニカム構造体として利用できる。

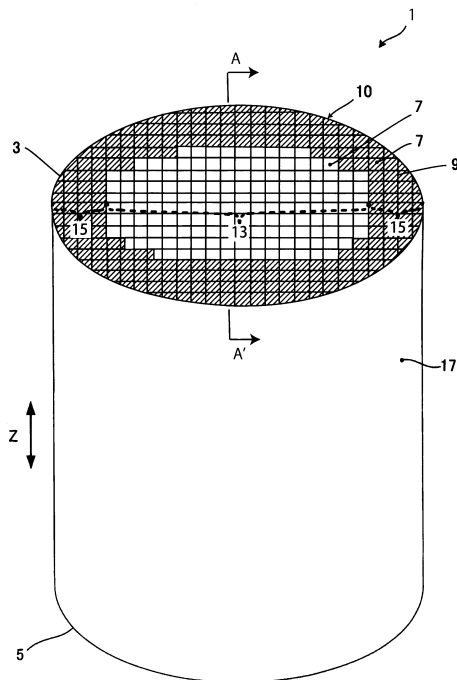
【符号の説明】

【0090】

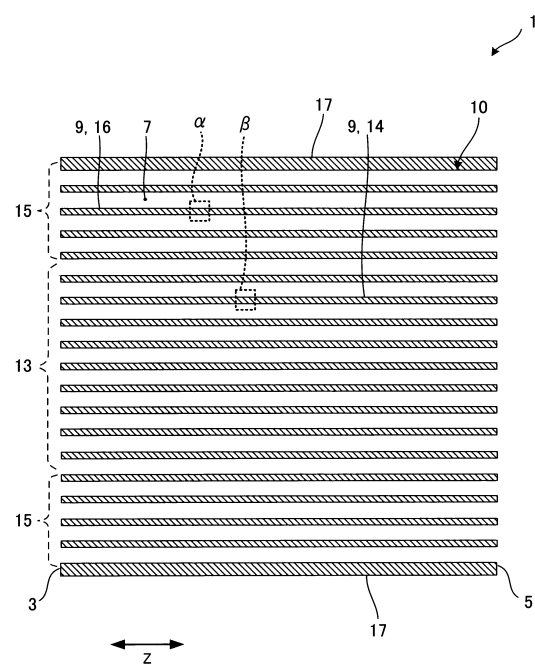
1：ハニカム構造体、3：第1端面、5：第2端面、7：セル、9：隔壁、10：ハニカム構造部、11：細孔、12：（細孔の）内壁面、13：第1領域、14：（第1領域を構成する）隔壁、15：第2領域、16：（第2領域を構成する）隔壁、17：外周壁、20：柱状の坏土、21：坏土（A）、23：坏土（B）、31：不完全セル、35, 35a~35d：完全セル。

10

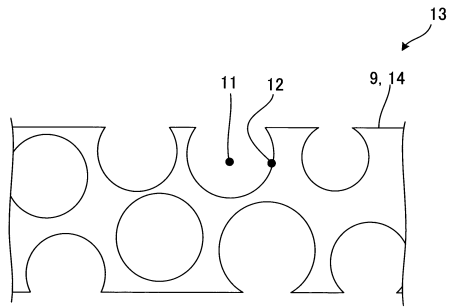
【図1】



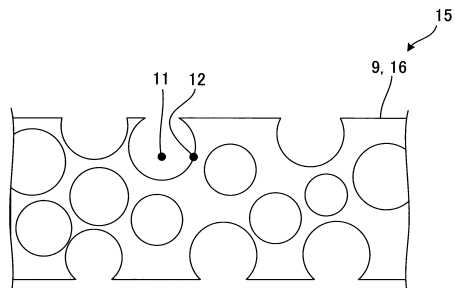
【図2】



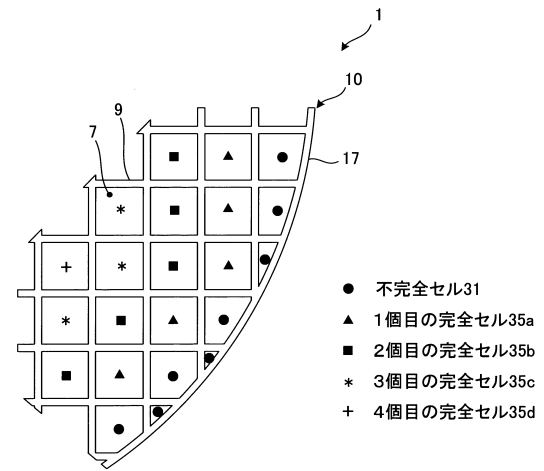
【図 3】



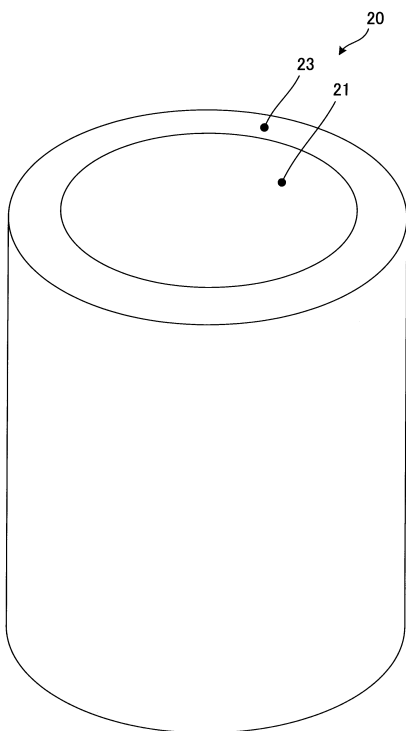
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 正悟

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特開2003-024726(JP,A)

特開昭56-129043(JP,A)

特開2013-189358(JP,A)

特開2002-326034(JP,A)

特開2013-173133(JP,A)

特開平11-277653(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/16

B01J 32/00

B01J 35/04

F01N 3/28