

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5270879号
(P5270879)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.

F I

BO1J 35/04	(2006.01)	BO1J 35/04	3O1E
FO1N 3/28	(2006.01)	FO1N 3/28	3O1Q
BO1J 23/10	(2006.01)	BO1J 35/04	3O1G
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1J 35/04	3O1A
BO1D 53/86	(2006.01)	BO1J 35/04	3O1L

請求項の数 5 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-219774 (P2007-219774)
 (22) 出願日 平成19年8月27日(2007.8.27)
 (65) 公開番号 特開2008-168279 (P2008-168279A)
 (43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)
 審査請求日 平成22年7月29日(2010.7.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-525298 (P2008-525298)
 (32) 優先日 平成18年10月5日(2006.10.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000158
 イビデン株式会社
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (74) 代理人 100086586
 弁理士 安富 康男
 (74) 代理人 100128945
 弁理士 東 毅
 (72) 発明者 大野 一茂
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
 ン株式会社大垣北事業場内
 (72) 発明者 国枝 雅文
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
 ン株式会社大垣北事業場内
 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】

複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、前記セルのいずれか一方の端部が封止材により封止されるとともに、前記セル壁に触媒が担持された柱状のハニカム構造体であって、

前記複数のセルは、大容積セルと小容積セルとからなり、

前記大容積セルの長手方向に垂直な断面の面積は、前記小容積セルの長手方向に垂直な断面の面積より大きく、

前記大容積セルは前記ハニカム構造体の一端部で封止される一方、前記小容積セルは前記ハニカム構造体の他端部で封止され、

前記大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が一樣に担持されているか、又は、前記大容積セルをなすセル壁及び前記小容積セルをなすセル壁に触媒が一樣に担持され、前記大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量が、前記小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量よりも単位体積あたりで多く、前記大容積セルをなすセル壁に担持された単位体積あたりでの触媒量が、前記小容積セルをなすセル壁に担持された単位体積あたりでの触媒量の2~10倍であり、

前記大容積セルをなすセル壁は、大容積セルと小容積セルとを隔てるセル壁において、その厚さが2等分となるように切断して形成される部分のうち、大容積セル側に存在する部分であり、前記小容積セルをなすセル壁は、大容積セルと小容積セルとを隔てるセル壁において、その厚さが2等分となるように切断して形成される部分のうち、小容積セル側に

10

20

存在する部分であることを特徴とする八ニカム構造体。

【請求項 2】

前記大容積セルをなすセル壁に担持された単位体積あたりでの触媒量は、各大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量を全ての大容積セルについて合計した触媒量を、大容積セルの各々の体積を合計した体積で除して得た値であり、前記小容積セルをなすセル壁に担持された単位体積あたりでの触媒量は、各小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量を全ての小容積セルについて合計した触媒量を、小容積セルの各々の体積を合計した体積で除して得た値である請求項 1 に記載の八ニカム構造体。

【請求項 3】

前記触媒は、酸化物触媒であって、 CeO_2 、 ZrO_2 、 FeO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CuO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO 、及び、組成式 $A_nB_{1-n}CO_3$ （式中、 A は La 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 又は Y であり、 B はアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、 C は Mn 、 Co 、 Fe 又は Ni であり、 $0 < n < 1$ である）で表される複合酸化物のうち少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の八ニカム構造体。

10

【請求項 4】

前記触媒は、酸化物触媒であって、少なくとも CeO_2 を含むものである請求項 1 又は 2 に記載の八ニカム構造体。

【請求項 5】

前記触媒の前記八ニカム構造体の見掛け体積に対する担持量は、 $5 \sim 60 \text{ g/l}$ である請求項 3 又は 4 に記載の八ニカム構造体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、八ニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排ガス中に含有されるパティキュレートマター（以下、単にパティキュレートともいう）が環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

そこで、排ガス中のパティキュレートを捕集して、排ガスを浄化することができるフィルタとして、炭化珪素、コーディエライト等の多孔質セラミックからなる八ニカム構造体が種々提案されている。

30

【0003】

このような八ニカム構造体としては、図 6 に示したような、複数のセル 31 がセル壁 33 を隔てて長手方向（図 6（a）中、矢印 D の方向）に並設された円柱状の八ニカム構造体 30 が知られている。セル 31 は、図 6（b）に示したように、排ガスの流入側又は排出側の端部のいずれかが封止材 32 により目封じされ、一のセル 31 に流入した排ガスは、必ずセル 31 同士を隔てるセル壁 33 を通過した後、他のセル 31 から流出するようになっている。すなわち、このような八ニカム構造体 30 が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排ガス中のパティキュレートは、この八ニカム構造体 30 を通過する際にセル壁 33 により捕捉され、排ガスが浄化される。

40

【0004】

また、このような八ニカム構造体として、排ガス流出側の端部が封止されたセル（以下、流入側セルともいう）を容積の大きなセル（以下、大容積セルともいう）とし、排ガス流入側の端部が封止されたセル（以下、流出側セルともいう）を容積の小さなセル（以下、小容積セルともいう）とすることにより、排ガス流入側の開口率を排ガス流出側の開口率よりも相対的に大きくしたものが開示されている（特許文献 1）。

【0005】

特許文献 1 に開示された八ニカム構造体では、排ガス流入側の開口率と排ガス流出側の開口率とが等しい八ニカム構造体と比較して、排ガス流入側の開口率を排ガス流出側の開口

50

率よりも相対的に大きくしていることから、排ガス浄化用フィルタとして用いた際に、圧力損失の上昇を抑制することや、パティキュレートの捕集限界量を多くして再生までの期間を長期化すること等が可能となる。

【0006】

また、ハニカム構造体のセル壁に触媒が担持された排気浄化装置として、複数のセルが形成され互いに隣り合うセルの隔壁に、排ガスが通過できる微細な孔が形成されたハニカムフィルタを備え、このハニカムフィルタの上記隔壁内部に触媒物質が担持されており、該隔壁を通過する排ガスの流入側の上記触媒物質の担持量が、その流出側に比較して多くなるように分布させた内燃機関の排気浄化装置が開示されている（特許文献2）。

【0007】

【特許文献1】W02004/024294号公報

【特許文献2】特開2001-207836号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、排ガスの浄化効率の向上、特に、パティキュレートの燃焼効率を向上させるために、大容積セルと小容積セルとを形成するセル壁全体に均一に触媒を担持させたハニカム構造体を作製した。このハニカム構造体では、排ガス流入側の開口率と排ガス流出側の開口率とが等しいハニカム構造体と比べて、パティキュレートの捕集に伴う圧力損失の上昇率がやや小さかった。しかし、蓄積したパティキュレートを燃焼させてハニカム構造体を再生させる再生時間がある程度の時間より短くすることができず、圧力損失を低減させつつより効率よく再生させることは困難であった。また、セル壁全体に触媒を担持させる必要があり触媒の総量が増加することから不経済ともなっていた。

【0009】

また、特許文献2に記載の方法によりセル壁に触媒を担持させたハニカム構造体では、パティキュレートの燃焼除去効率は充分でなく、排ガスの効率的な浄化に向けてさらなる改善の余地があった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、セル壁に担持させる触媒の総量を低く抑えつつ、パティキュレートと触媒との接触点を増加させて、パティキュレートを効率よく燃焼除去することができ、かつ、圧力損失の上昇を抑制することができるハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

【0011】

すなわち、本発明のハニカム構造体は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止材により封止されるとともに、上記セル壁に触媒が担持された柱状のハニカム構造体であって、

上記複数のセルは、大容積セルと小容積セルとからなり、

上記大容積セルの長手方向に垂直な断面の面積は、上記小容積セルの長手方向に垂直な断面の面積より大きく、

上記大容積セルは上記ハニカム構造体の一端部で封止される一方、上記小容積セルは上記ハニカム構造体の他端部で封止され、

上記大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されているか、又は、上記大容積セルをなすセル壁及び上記小容積セルをなすセル壁に触媒が担持され、上記大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量が、上記小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量よりも単位体積あたりで多いことを特徴とする。

【0012】

上記大容積セルをなすセル壁及び上記小容積セルをなすセル壁に触媒が担持され、

上記大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量は、上記小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量の2～10倍であることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0013】

上記触媒は、酸化物触媒であって、 CeO_2 、 ZrO_2 、 FeO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CuO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO 、及び、組成式 $\text{A}_n\text{B}_{1-n}\text{CO}_3$ （式中、AはLa、Nd、Sm、Eu、Gd又はYであり、Bはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、CはMn、Co、Fe又はNiであり、 $0 < n < 1$ である）で表される複合酸化物のうちの少なくとも一種であることが望ましい。

【0014】

また、上記触媒は、酸化物触媒であって、少なくとも CeO_2 を含むものであることも望ましい。

【0015】

上記触媒の上記ハニカム構造体の見掛け体積に対する担持量は、 $5 \sim 60 \text{ g/l}$ であることが望ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明のハニカム構造体では、大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されているか、又は、大容積セル及び小容積セルへのそれぞれの触媒担持量が所定の関係にあるので、一のハニカム構造体に担持させるのに必要な触媒量を低く抑えながらも、大容積セルに流入した排ガス中のパティキュレートと触媒との接触点を多くすることができ、パティキュレートを効率良く燃焼させて除去することができる。従って、本発明のハニカム構造体により、ハニカム構造体全体として経済的かつ効率的なパティキュレートの燃焼及び除去が可能となる。

【0017】

また、大容積セルと小容積セルとをなすセル壁に上記関係で触媒が担持されていることから、排ガスの流出側が開いた小容積セルをなすセル壁に過剰の触媒が担持されている場合に問題となるような、使用開始時における圧力損失の上昇を効果的に抑制することができる。さらに、触媒は、大容積セルをなすセル壁に対し選択的に又は集中的に担持されているので、一定の厚さで触媒をセル壁に担持させても、排ガスの流入側の開口率を高い値に保つことができ、ハニカム構造体の使用時における圧力損失の上昇を有効に抑制することができる。

【0018】

また、本発明のハニカム構造体は、大容積セルと小容積セルとを備えているので、大容積セルを流入側セルとすることにより、排ガス流入側の開口率を相対的に大きくすることができ、パティキュレートが蓄積したときの圧力損失の上昇幅を低減することができる。また、パティキュレートの燃焼後に残留するアッシュをより多量に蓄積させて寿命を長くすることも可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、図面を参照しつつ、本発明のハニカム構造体を説明する。

本発明のハニカム構造体は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止材により封止されるとともに、上記セル壁に触媒が担持された柱状のハニカム構造体であって、

上記複数のセルは、大容積セルと小容積セルとからなり、

上記大容積セルの長手方向に垂直な断面の面積は、上記小容積セルの長手方向に垂直な断面の面積より大きく、

上記大容積セルは上記ハニカム構造体の一端部で封止される一方、上記小容積セルは上記ハニカム構造体の他端部で封止され、

上記大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されているか、又は、上記大容積セルをなすセル壁及び上記小容積セルをなすセル壁に触媒が担持され、上記大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量が、上記小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量よりも単位体積あたりで多いことを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

図 1 は、本発明の八ニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (a) は、図 1 に示した八ニカム構造体を構成する八ニカム焼成体の一例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (b) は、図 2 (a) に示した八ニカム焼成体の A - A 線断面図である。

図 1 及び図 2 (a) 及び (b) に示したように、本発明の八ニカム構造体 1 0 では、八ニカム焼成体 2 0 がシール材層 (接着剤層) 1 4 を介して複数個結束されて八ニカムブロック 1 5 が構成され、この八ニカムブロック 1 5 の周囲に、排ガスの漏れを防止するためのシール材層 (コート層) 1 3 が形成されている。

【 0 0 2 1 】

なお、図 1 に示した本発明の八ニカム構造体 1 0 では、シール材層 (コート層) 1 3 及びシール材層 (接着剤層) 1 4 が設けられているが、本発明の八ニカム構造体は、シール材層 (接着剤層) 1 4 が設けられず、八ニカム焼成体 2 0 が単に物理的に複数個結束された構成のものであってもよい。また、本発明の八ニカム構造体は、全体が一体として焼結形成された一の八ニカムブロックから構成されている八ニカム構造体であってもよい。

なお、本明細書では、複数の八ニカム焼成体が結束された八ニカムブロックにより構成されている八ニカム構造体を集合型八ニカム構造体ともいい、全体が一体として焼結形成された一の八ニカムブロックから構成されている八ニカム構造体を一体型八ニカム構造体ともいう。以下では、本発明の八ニカム構造体として集合型八ニカム構造体である場合を中心に説明する。

【 0 0 2 2 】

図 2 (a) 及び (b) に示すように、八ニカム構造体 1 0 を構成する八ニカム焼成体 2 0 には、その長手方向 (図 2 (a) 中、矢印 C の方向) に複数のセル 2 1 がセル壁 2 3 を隔てて並設されている。セル 2 1 は、八ニカム焼成体 2 0 の流出側の端部が、封止材 2 2 により封止されてなる大容積セル 2 1 a と、八ニカム焼成体 2 0 の流入側の端部が、封止材 2 2 により封止されてなる小容積セル 2 1 b との 2 種類のセルからなる。

【 0 0 2 3 】

八ニカム焼成体 2 0 では、大容積セル 2 1 a と小容積セル 2 1 b とを比べると、大容積セル 2 1 a の長手方向に垂直な断面の面積が、小容積セル 2 1 b の長手方向に垂直な断面の面積より大きい。大容積セル 2 1 a に流入した排ガスは、図 2 (b) に示した矢印の方向で、必ずセル 2 1 同士を隔てるセル壁 2 3 を通過した後、小容積セル 2 1 b から流出するようになり、セル壁 2 3 が排ガスを浄化するフィルタとして機能するようになっている。

【 0 0 2 4 】

本発明の八ニカム構造体においては、大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されているか、又は、大容積セルをなすセル壁及び小容積セルをなすセル壁に触媒が担持され、大容積セルをなすセル壁には、小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量よりも単位体積あたりで多い触媒量が担持されている。

【 0 0 2 5 】

図 2 (a) 及び図 2 (b) に示す八ニカム焼成体 2 0 のセル 2 1 において、大容積セル 2 1 a をなすセル壁及び小容積セル 2 1 b をなすセル壁の両方に触媒 2 4 a 、 2 4 b がそれぞれ担持されている。このとき、大容積セル 2 1 a をなすセル壁には、小容積セル 2 1 b をなすセル壁に担持された触媒 2 4 b の量より単位体積あたりで多い量の触媒 2 4 a が担持されている。

なお、本明細書では、大容積セルをなすセル壁とは、大容積セルと小容積セルとを隔てるセル壁において、その厚さが 2 等分となるように切断したと仮定して形成される部分のうち、大容積セル側に存在する部分をいい、小容積セルをなすセル壁とは、大容積セルと小容積セルとを隔てるセル壁において、その厚さが 2 等分となるように切断したと仮定して形成される部分のうち、もう一方の小容積セル側に存在する部分をいう。

【 0 0 2 6 】

ここで、単位体積あたりでの触媒量 (g / l) とは、例えば、大容量セルでは、各大容積

10

20

30

40

50

セル 2 1 a をなすセル壁に担持された触媒量を全ての大容積セル 2 1 a について合計した触媒量 (g) を、大容積セルの各々の体積を合計した体積 (l) で除して得た値のことをいう。つまり、大容量セルの単位体積あたりの触媒量 (g / l) は、一の大容積セルをなすセル壁に担持された個々の触媒量をいうのではなく、大容積セル全体での触媒量を対象としている。同様に、小容積セルについての単位体積あたりでの触媒量を求める際にも、各小容積セル 2 1 b をなすセル壁に担持された触媒量を全ての小容積セル 2 1 b について合計した触媒量 (g) を、小容積セルの各々の体積を合計した体積 (l) で除して算出する。

【 0 0 2 7 】

触媒 2 4 a、2 4 b は、セル壁 2 3 上に担持されており、実質的にセル壁 2 3 の内部には担持されていないことが望ましい。

10

触媒 2 4 a、2 4 b が実質的にセル壁 2 3 の内部に担持されていないことにより、セル壁 2 3 の内部の気孔等が触媒で塞がれることがない。これにより、排ガスはセル壁 2 3 をスムーズに通過することができ、圧力損失の上昇を抑制することができる。

なお、本明細書において、実質的にセル壁の内部に触媒が担持されていないとは、触媒がセル壁の内部に侵入している領域の最大深さが、セル壁の厚さの 3 0 % までの深さであることをいう。

【 0 0 2 8 】

また、触媒 2 4 a、2 4 b は、セル壁 2 3 上に一様に担持されていることが望ましい。

触媒 2 4 a、2 4 b がセル壁 2 3 上に一様に担持されると、触媒が偏って担持されている場合に生じるようなセル内でのパティキュレートの不均一な燃焼を防止することができ、パティキュレートの効率的な燃焼及び除去が可能となるからである。

20

【 0 0 2 9 】

本発明のハニカム構造体では、大容積セルをなすセル壁及び小容積セルをなすセル壁に触媒が担持され、上記大容積セルをなすセル壁に担持された触媒量は、上記小容積セルをなすセル壁に担持された触媒量の 2 ~ 1 0 倍であることが望ましい。

大容積セルへの触媒の単位体積あたりの担持量が、小容積セルへの触媒の担持量の 2 倍未満であると、ハニカム構造体全体での触媒量に対して小容積セルをなすセル壁に担持させた触媒量の割合が大きくなり、圧力損失が大きくなるおそれがある。一方、大容積セルをなすセル壁に担持させた触媒量が小容積セルをなすセル壁に担持させた触媒量の 1 0 倍の量を超えても、パティキュレートの燃焼及び除去の効果はほとんど変化しないため、ハニカム構造体全体の触媒量の削減の観点から、上記触媒量の比率の上限は 1 0 倍が望ましい。

30

【 0 0 3 0 】

このように、小容積セルをなすセル壁に触媒が担持されているか否かに関わらず、大容積セルをなすセル壁に選択的又は集中的により多くの触媒が担持されていることにより、必要とされる触媒の総量を低く抑えつつ、パティキュレートと触媒との接触点を増加させることができる。その結果、本発明のハニカム構造体により、パティキュレートを効率良く燃焼及び除去することができる。

【 0 0 3 1 】

40

上記触媒は、酸化物触媒であって、 CeO_2 、 ZrO_2 、 FeO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CuO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO 、及び、組成式 $A_n B_{1-n} CO_3$ (式中、A は La、Nd、Sm、Eu、Gd 又は Y であり、B はアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、C は Mn、Co、Fe 又は Ni であり、 $0 < n < 1$ である) で表される複合酸化物のうちの少なくとも一種であることが望ましい。

ハニカム構造体に担持させる触媒が上記列挙した酸化物触媒であると、特に排ガス中のパティキュレートの燃焼及び除去の効率が高く、効率的に排ガスを浄化することができる。また、入手や触媒の調製が容易であるため望ましい。また、上記酸化物触媒を用いると、パティキュレートを確実に燃焼及び除去させることができ、ハニカム構造体の再生率をも向上させることができる。

50

【0032】

なお、八ニカム構造体の再生率とは、パーティキュレートが堆積することにより増大した八ニカム構造体の重量が、再生処理によりどれだけパーティキュレートを堆積する前の重量に近づくかを示すものであり、再生処理により八ニカム構造体の重量が、パーティキュレートを堆積する前の重量に近づくほど再生率は高いことになる。

【0033】

上記触媒は、酸化物触媒であって、少なくとも CeO_2 を含むものであることが望ましい。
このような酸化物触媒では、触媒効率が良好であることからパーティキュレートの燃焼及び除去の度合いを向上させることができ、排ガスの浄化効率を向上させることができる。

10

【0034】

上記触媒の上記八ニカム構造体の見掛け体積に対する担持量は、 $5 \sim 60 \text{ g/l}$ であることが望ましい。
上記担持量が 5 g/l 未満では、八ニカム構造体のセル壁に対して酸化物触媒が担持されていない部分が多くなってパーティキュレートと酸化物触媒とが接触しない部分が生じ、パーティキュレートの燃焼温度を低下させるといふ触媒活性が十分に発揮されない場合があり、一方、上記担持量が 60 g/l を超えてもパーティキュレートと触媒との接触点はそれほど増加せず、パーティキュレートの処理能力がそれほど向上しないからである。
なお、本明細書において、八ニカム構造体の見掛けの体積とは、八ニカム構造体の最外形状で規定される見掛けの体積であり、八ニカム構造体内部のセルや気孔といった空間や空隙等の体積を全て合計した上での体積をいう。

20

【0035】

また、本発明の八ニカム構造体には、図2(a)及び(b)に示したような触媒の担持の態様に加えて、大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されている態様も含まれる。
本発明の八ニカム構造体では、大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持され、小容積セルをなすセル壁には触媒を担持されていなくても、小容積セルをなすセル壁と比較してセル内の面積(容積)が大きい大容積セルのセル壁上に充分量の触媒が担持されている。従って、本発明の八ニカム構造体では、セル壁を通過する際に捕集されたパーティキュレートと触媒との接触点を充分確保することができ、効率良くパーティキュレートを燃焼及び除去することができる。

30

【0036】

大容積セルをなすセル壁にのみ触媒が担持されている場合における単位体積あたりの触媒量としては、上記触媒の上記八ニカム構造体の見掛け体積に対する担持量、即ち、 $5 \sim 60 \text{ g/l}$ の範囲であればよい。

【0037】

また、本発明の八ニカム構造体のセル壁には、上記酸化物触媒以外に、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属触媒が担持されていてもよい。
セル壁に貴金属触媒が担持されていると、パーティキュレートの他、排ガス中に含まれる有害ガス成分等を効率的に分解、転換又は消滅させることができ、さらに高度に排ガスを浄化することができるからである。

40

【0038】

このとき、本発明の八ニカム構造体のセル壁には、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ等の酸化物セラミックで構成された触媒担持層が形成されていてもよい。
上記触媒担持層がセル壁に形成されていると、上記触媒をセル壁へ担持させるのに必要な分散を効率良く行うことができ、また、確実に触媒を固着し担持させることができる。

【0039】

また、本発明の八ニカム構造体では、圧力損失の上昇を効率よく抑制することができる。
図8は、八ニカム構造体の圧力損失に影響を及ぼす主な要因を記載した概念図である。
排ガス浄化の際に八ニカム構造体の圧力損失に影響を及ぼす主な要因としては、図8に示すように、(i)排ガス流入側の開口率； P_a 、(ii)排ガスがセルを通過する際の

50

摩擦（ $(i i) - 1$ 流入側セル； $P_{b - 1}$ 、 $(i i) - 2$ 流出側セル； $P_{b - 2}$ ）、
 $(i i i)$ 排ガスがセル壁を通過する際の抵抗； P_c 等が挙げられる。

【0040】

大容積セルと小容積セルとが設けられている八ニカム構造体では、流入側セルと流出側セルとで長手方向に垂直な断面の面積の総和が異なることとなる。このため、全てのセルの容積がほぼ等しい八ニカム構造体と比べると、大容積セルと小容積セルとを有する八ニカム構造体は、パティキュレート捕集する前の状態においては、流入側セルの断面積が大きくなる。そして、流入側セルの断面積が大きくなることで、流入側セルには排ガスが流入しやすくなり、排ガス流入側の開口率及び流入側セルを通過する際の摩擦（ (i) ； $P_a + (i i) - 1$ ； $P_{b - 1}$ ）に起因する圧力損失を低減させることができると考えられる。

10

【0041】

一方、流出側セルの断面積を小さくすると、排ガスが流出側セルを通過する際の摩擦（ $(i i) - 2$ ； $P_{b - 2}$ ）は大きくなってしまふ。また、排ガスがセル壁を通過する際の抵抗（ $(i i i)$ ； P_c ）が大きくなってしまふ。その結果、パティキュレート捕集初期段階における圧力損失が高くなってしまふ。

【0042】

大容積セルと小容積セルとを有する八ニカム構造体では、上記のような圧力損失の要因が各々影響し合うことで全体の圧力損失が定まる。

一般にパティキュレートを捕集すると、上記のような圧力損失の上昇の要因のうち、排ガスがセル壁を通過する際の抵抗（ $(i i i)$ ； P_c ）が大きくなるが、本発明の八ニカム構造体では、排ガスがセル壁を通過する際の抵抗（ $(i i i)$ ； P_c ）の上昇を抑制できるので、全体として従来の八ニカム構造体において生じていた圧力損失の上昇を抑制することができる。

20

【0043】

また、本発明の八ニカム構造体では、大容積セルをなすセル壁と小容積セルをなすセル壁とにおける触媒量が所定の関係にあるので、上記圧力損失を上昇させる要因のうち、排ガスが流出側のセルを通過する際の摩擦（ $(i i) - 2$ ； $P_{b - 2}$ ）やセル壁を通過する際の摩擦（ $(i i i)$ ； P_c ）を有効に低減させることができる。従って、本発明の八ニカム構造体は、八ニカム構造体全体として圧力損失の上昇が抑制された構成を有していることになる。

30

【0044】

また、本発明の八ニカム構造体は、一の容積セル21aが隣接する大容積セル21aと共有するセル壁と、一の容積セル21aが隣接する小容積セル21bと共有するセル壁の両方を有してもよい。従って、本発明の八ニカム構造体では、隣接する大容積セルと小容積セルとが共有するセル壁だけでなく、隣接する大容積セル同士が共有するセル壁にも一様にパティキュレートが蓄積する。

【0045】

本発明の八ニカム構造体では、大容積セルにおける触媒量と小容積セルにおける触媒量が所定の関係を有しているので、圧力損失を低減させつつ、パティキュレートを効率良く燃焼及び除去することができる。

40

【0046】

本発明の八ニカム構造体のセル壁の厚さは、特に限定されないが、0.20～0.40mmが望ましい。

セル壁の厚さが0.20mm未満であると、八ニカム構造を支持するセル壁の厚さが薄くなり、八ニカム構造体の強度を保つことができなくなるおそれがあり、一方、上記厚さが0.40mmを超えると、圧力損失の上昇を引き起こす場合があるからである。

【0047】

本発明の八ニカム構造体10の大きさとしては特に限定されず、使用する内燃機関の排気通路の大きさ等を考慮して適宜決定される。また、本発明の八ニカム構造体の形状として

50

は柱状であれば特に限定されず、例えば、円柱状、楕円柱状、角柱状等の任意の形状を挙げることができるが、通常、図1に示したような円柱状のものが用いられる。

【0048】

本発明のハニカム構造体において、ハニカム焼成体の構成材料の主成分は、特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コーゼライト、ムライト、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等が挙げられる。

これらのなかでは、非酸化物セラミックが好ましく、炭化ケイ素が特に好ましい。耐熱性、機械強度、熱伝導率等に優れるからである。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミック等のセラミック原料も構成材料として挙げられ、これらのなかでは、炭化ケイ素に金属ケイ素が配合されたもの（ケイ素含有炭化ケイ素）が望ましい。

10

【0049】

上記ハニカム焼成体の気孔率は特に限定されないが、35～60%であることが望ましい。

気孔率が35%未満であると、本発明のハニカム構造体がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が60%を超えると、ハニカム焼成体の強度が低下して容易に破壊されることがあるからである。

【0050】

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

20

【0051】

上記ハニカム焼成体の平均気孔径は5～30 μ mであることが望ましい。

平均気孔径が5 μ m未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均気孔径が30 μ mを超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがあるからである。

【0052】

上記ハニカム焼成体を製造する際に使用するセラミック粒子の粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3～50 μ mの平均粒径を有するセラミック粒子100重量部と、0.1～1.0 μ mの平均粒径を有するセラミック粒子5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。このように、上記粒径のセラミック粒子を上記配合で混合することにより、多孔質性を有するハニカム焼成体を作製することができる。

30

【0053】

上記封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

本発明のハニカム構造体において、上記ハニカム焼成体は、多孔質セラミックからなるものであるため、上記封止材を上記ハニカム焼成体と同じ多孔質セラミックからなるものとするので、両者の接着強度を高くすることができる。また、封止材の気孔率を上述したハニカム焼成体と同様に調整することで、ハニカム焼成体の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材とセル壁との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分のセル壁にクラックが発生したりすることを防止することができる。

40

【0054】

上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては特に限定されず、例えば、上述したハニカム焼成体を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。

【0055】

本発明のハニカム構造体においては、図1に示すように、シール材層（接着剤層）14、

50

シール材層（コート層）13は、それぞれ八ニカム焼成体20間、及び、八ニカムブロック15の外周に形成されている。そして、八ニカム焼成体20間に形成されたシール材層（接着剤層）14は、複数の八ニカム焼成体20同士を結束する接着剤として機能し、一方、八ニカムブロック15の外周に形成されたシール材層（コート層）13は、本発明の八ニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、八ニカムブロック15の外周から排ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

【0056】

上記シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維、無機粒子又はこれらの組み合わせからなるものを挙げる事ができる。

10

【0057】

なお、上述した通り、本発明の八ニカム構造体において、シール材層は、八ニカム焼成体間、及び、八ニカムブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なってもよい。

【0058】

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げる事ができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

20

【0059】

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げる事ができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

【0060】

上記無機繊維としては、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等からなるセラミックファイバ等を挙げる事ができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記セラミックファイバのなかでは、シリカ-アルミナファイバが望ましい。

30

【0061】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げる事ができ、具体的には、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げる事ができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化ケイ素が望ましい。本明細書において、無機粒子は、上述のように、無機粉末及びウイスキーを含むものとする。

【0062】

シール材層（接着剤層）14やシール材層（コート層）13は、緻密体からなるものであってもよく、多孔質体であってもよい。

【0063】

本発明の八ニカム構造体では、上記セルの断面の形状は、多角形のなかでも4角形以上の多角形が望ましく、特に、大容積セルの断面の形状は8角形であることが望ましい。多角形と異なりセルの断面の形状を円形状や楕円形状とすると、セル壁の断面の面積が大きくなり、開口率を高くすることが困難となるからである。また、大容積セルの断面のみを4角形、5角形、6角形、台形、8角形等の多角形としてもよく、小容積セルの断面のみを上述した多角形としてもよく、大容積セル及び小容積セルの両方の断面を上述した多角形としてもよい。また、セルの断面の形状として、種々の多角形を混在させてもよい。

40

【0064】

本発明の八ニカム構造体において、小容積セルの長手方向に垂直な断面に対する大容積セルの長手方向に垂直な断面の面積比（大容積セル断面積 / 小容積セル断面積；以下、開口

50

比率ともいう)の望ましい下限は1.20であり、望ましい上限は6.00である。
上記開口比率が1.20未満であると、大容積セルと小容積セルとを設けた効果をほとんど得ることができず、また、上記開口比率が6.00を超えると、小容積セルの容積が小さすぎるため、圧力損失が大きくなりすぎることがあるからである。

【0065】

ここで、本明細書において、大容積セルをなすセル壁にのみ、又は、大容積セルをなすセル壁及び小容積セルをなすセル壁に触媒が担持されている場合には、上記セルの断面の面積は、触媒を担持させた際の触媒の厚さを考慮しない値をいう。すなわち、上記開口比率は、触媒を担持させない状態で求めた開口比率のことをいう。

【0066】

上記開口比率のより望ましい下限は1.30であり、さらに望ましい下限は1.55であり、特に望ましい下限は2.00である。上記開口比率のより望ましい上限は2.75であり、さらに望ましい上限は2.54であり、特に望ましい上限は2.42である。このような開口比率とすることにより、パティキュレート捕集時の圧力損失をより低減することができる。

【0067】

図3(a)~(f)及び図4(a)~(g)は、本発明の八ニカム構造体を構成する八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面の一例を示した模式図であり、図3(g)は、従来の八ニカム構造体を構成する八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面の一例を示した模式図である。なお、図3(a)~(g)及び図4(a)~(g)では触媒を図示しない。

【0068】

図3(a)では、上記開口比率が1.55、図3(b)では、上記開口比率が2.54、図3(c)では、上記開口比率が4.45、図3(d)では、上記開口比率が9.86、図3(e)では、上記開口比率が1.55、図3(f)では、上記開口比率が2.00、図3(g)では、上記開口比率が1.00である。

また、図4(a)、(c)、(f)では、上記開口比率がすべて4.45であり、図4(b)、(d)、(g)では、上記開口比率がすべて6.00であり、図4(e)では、上記開口比率が1.64である。

なお、図3(d)に示した八ニカム焼成体70では、上記開口比率が9.86と非常に大きくなっている。上述した通り、上記開口比率が6.00を超える大きなものであると、セル壁73を通った排ガスが流入する小容積セル71bの容積が小さすぎるため、圧力損失が大きくなりすぎることがある。

【0069】

図3(a)~(d)に示した八ニカム焼成体20、40、50、70は、大容積セルの長手方向に垂直な断面の形状が八角形であり、小容積セルの断面の形状が四角形(正方形)の八ニカム焼成体である。このような八ニカム焼成体では、小容積セルの長手方向に垂直な断面は、四角形であることが望ましい。

なお、図3(a)~(d)において、21a、41a、51a、71aは大容積セルであり、21b、41b、51b、71bは小容積セルであり、23、43、53、73はセル壁である。

【0070】

図3(e)に示した八ニカム焼成体90は、断面の形状が異なる4種類のセル、即ち、断面の形状が四角形の小容積セル91b、断面の形状が六角形の大容積セル911a、931a、及び、断面の形状が八角形の大容積セル921aから構成されており、各セルを八ニカム焼成体の外縁のセル壁の厚さが均一となるように配設している。この八ニカム焼成体90では、断面の面積が最も小さいセルが小容積セル91bであり、小容積セル91bより断面の面積が大きいセルが大容積セル911a、921a、931aである。

なお、図3(e)中、93はセル壁である。

【0071】

図3(f)に示した八ニカム焼成体120は、大容積セル121aの長手方向に垂直な断

10

20

30

40

50

面の形状も、小容積セル 1 2 1 b の断面の形状もともに 4 角形（正方形）である。このように、大容積セル及び小容積セルの断面の形状は相似形であってもよい。なお、図 3（f）中、1 2 3 はセル壁である。

【 0 0 7 2 】

図 4（a）及び図 4（b）に示す八ニカム焼成体 1 6 0、2 6 0 では、大容積セル 1 6 1 a、2 6 1 a の断面の形状は 5 角形であり、そのうちの 3 つの角がほぼ直角となっている。一方、小容積セル 1 6 1 b、2 6 1 b の断面の形状は 4 角形であり、それぞれ大きな四角形の斜めに対向する部分を占めるように構成されている。

なお、図 4（a）、（b）中、1 6 3、2 6 3 はセル壁である。

【 0 0 7 3 】

図 4（c）及び図 4（d）に示す八ニカム焼成体 1 7 0、2 7 0 では、図 3（a）～（d）に示す断面の形状を変形したものであって、大容積セル 1 7 1 a、2 7 1 a と小容積セル 1 7 1 b、2 7 1 b とが共有するセル壁を小容積セル側にある曲率を持って凸状にたわませた形状である。この曲率は任意のものであってよい。

なお、図 4（c）、（d）中、1 7 3、2 7 3 はセル壁である。

【 0 0 7 4 】

図 4（c）及び図 4（d）では、大容積セル 1 7 1 a、2 7 1 a のいずれかと小容積セル 1 7 1 b、2 7 1 b のそれに対応するいずれかとは共有するセル壁を構成する曲線が 1 / 4 円に相当するものが例示されている。この場合、その開口比率が最小となる形状は、おおよそ図 4（c）のような形状となり、そのときの開口比率は、ほぼ 3 . 6 6 となる。

【 0 0 7 5 】

図 4（e）に示す八ニカム焼成体 3 7 0 は、図 4（c）、（d）に示す断面の形状をさらに変形したものであって、大容積セル 3 7 1 a と小容積セル 3 7 1 b とが共有するセル壁を小容積セル側にある曲率を持って凸状にたわませた形状であるとともに、大容積セル 3 7 1 a の断面の形状が曲線のみで構成された形状であり、八ニカム焼成体 1 7 0、2 7 0 とは異なり、大容積セル 3 7 1 a 同士が共有する直線状のセル壁が存在しない。

なお、図 4（e）中、3 7 3 はセル壁である。

【 0 0 7 6 】

図 4（f）及び図 4（g）に示す八ニカム焼成体 1 8 0、2 8 0 では、いずれも 4 角形（長方形）の大容積セル 1 8 1 a、2 8 1 a のいずれかと小容積セル 1 8 1 b、2 8 1 b のそれに対応するいずれかとは上下に隣接して設けられて長方形の構成単位を形成しており、上記構成単位が上下方向に連続し、左右方向に互い違いになって構成されている。

なお、図 4（f）、（g）中、1 8 3、2 8 3 はセル壁である。

【 0 0 7 7 】

また、本発明の八ニカム構造体において、上記大容積セル及び小容積セルのうち少なくとも一方のセルは、長手方向に垂直な断面の形状が、R 面取り形状又は C 面取り形状のいずれかの面取り形状を有することが望ましい。

上記セルの角部における応力集中を防止することができ、クラックの発生を防止することができるからである。

【 0 0 7 8 】

なお、本明細書において、面取り形状とは、断面の形状が例えば四角形のセルに対し、四角形の角部に面取りを施したような形状をいう。セルの形状をこのような形状とする具体的な方法は特に限定されるものではないが、そのような形状となるような金型を作製し、押出成形を行う方法等が挙げられる。

また、R 面取り形状とは、断面の形状が例えば四角形のセルに対し、四角形の角部に円弧状の面取りを施したような形状とすることをいう。また、C 面取り形状とは、断面の形状が例えば四角形のセルに対し、四角形の角部を直線で切り落とし鈍角のみが存在するように面取りを施したような形状とすることをいう。

【 0 0 7 9 】

また、図 3（a）～（f）に示したように、八ニカム構造体又は八ニカム構造体を構成す

10

20

30

40

50

るハニカム焼成体の外周の角部は、R面取り又はC面取りが施されていることが望ましい。

【0080】

ハニカム焼成体の角部に施す上記R面取りのR寸法や上記C面取りのC寸法としては、望ましい下限が0.3mmであり、より望ましい下限が0.5mmであり、一方、望ましい上限が2.5mmである。

上記寸法が0.3mm未満であると、上記角部に熱応力が集中することを十分に抑制することができなかつたり、上記角部に位置するセルにおける気体の流動性を十分に向上させることができなかつたりする場合がある。また、上記寸法が2.5mmを超えると、角部の丸みが大きすぎるために、角部に位置するセルにおいて、鋭角となる角部が生じるので、逆にクラックが発生しやすくなってしまうおそれがある。

10

なお、本明細書において、R寸法とは、角部を円弧状にするR面取りにおける上記円弧の半径を意味する。また、C寸法とは、角部を本来構成する2つの辺のうち、C面取りでより長く切り取られた側の辺についての切り取られた長さを意味する。

【0081】

次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

まず、セラミック粉末を主成分とする原料ペーストを用いて押出成形、焼成等を行い、セルの端部が目封じされておらず、触媒が担持されていないこと以外は、図2(a)に示したハニカム焼成体20と略同形状のハニカム成形体を作製する。

【0082】

20

上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後のハニカム焼成体20の気孔率が20~60%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えたもの等を挙げることができる。

【0083】

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1~10重量部程度が望ましい。

【0084】

30

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

【0085】

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形してハニカム成形体を作製する。

【0086】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて、成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、脂肪酸、ポリアルコール等を挙げることができる。

40

【0087】

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて、酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

【0088】

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FABバルーン)及びムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

【0089】

次に、上記ハニカム成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機

50

、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、必要に応じて乾燥させた八ニカム成形体の両端を切断する。次に、所定のセルに封止材となる封止材ペーストを充填して上記セルを目封じする封口処理を施す。

【0090】

上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、製造後の封止材の気孔率が35～60%となるものが望ましい。上記封止材ペーストとして、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができ、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。

【0091】

次に、上記乾燥処理及び封口処理を経た八ニカム成形体に対し、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された八ニカム焼成体を製造することができる。

なお、上記八ニカム成形体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から八ニカム焼成体を製造する際に用いられている条件等を適用することができる。

【0092】

次に、八ニカム焼成体20の側面に、シール材層（接着剤層）14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層を形成し、このシール材ペースト層の上に、順次他の八ニカム焼成体20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の八ニカム焼成体20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料は、既に説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

【0093】

次に、この八ニカム焼成体20の積層体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層（接着剤層）14とし、その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、八ニカムブロック15を作製する。

【0094】

そして、八ニカムブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層（コート層）13を形成することで、八ニカム焼成体20がシール材層（接着剤層）14を介して複数個結束されて構成された八ニカム構造体10を製造することができる。

【0095】

その後、八ニカム構造体のセル壁に、触媒、例えば酸化物触媒を担持させ、集合型八ニカム構造体を製造する。上記触媒の担持は集合体を作製する前の八ニカム焼成体に行ってもよい。

【0096】

上記セル壁に酸化物触媒を担持させる方法としては、例えば、酸化物触媒を含むスラリーに八ニカム構造体を浸漬した後、引き上げて加熱する方法等が挙げられる。

【0097】

ここで、大容積セルにのみ酸化物触媒を担持させるには、例えば、上述の工程で得られた八ニカム構造体に対し、上記引き上げ後の加熱において消失するような材料（例えば、プラスチック材料等）を用いて小容積セルにのみもう一方の端部にも目封じ（封口工程）を行い、その後、酸化物触媒を含むスラリーに八ニカム構造体を浸漬する方法等が挙げられる。

また、大容積セル及び小容積セルにおいてセル壁に担持させる触媒量に差を設けるには、例えば、大容積セルをなすセル壁にのみ酸化物触媒を担持させる手順と同様の手順にて片方のセルをなすセル壁に触媒を付着させた後、もう一方のセルをなすセル壁にも酸化物触媒を担持させるが、その際に、酸化物触媒を含むスラリーへの八ニカム構造体の浸漬時間を変えたり、上記スラリーの濃度を変えたりする方法や、スラリー中の触媒の粒子径を大きくしておき、大容積セルにスラリーを注入する方法や、スラリー付着後にエアブローにより濃度を変える方法等が挙げられる。

【0098】

また、ここまで説明した八ニカム構造体の製造方法は、複数の八ニカム焼成体がシール材層（接着剤層）を介して結束された構成を有する集合型八ニカム構造体であるが、本発明の製造方法により製造する八ニカム構造体は、柱形状の八ニカムブロックが1つの八ニカム焼成体から構成されている一体型八ニカム構造体であってもよい。ここで一体型八ニカム構造体の主な構成材料は、コージェライトやチタン酸アルミニウムであることが望ましい。

【0099】

このような一体型八ニカム構造体を製造する場合は、まず、押出成形により成形する八ニカム成形体の大きさが、集合型八ニカム構造体を製造する場合に比べて大きい以外は、集合型八ニカム構造体を製造する場合と同様の方法を用いて、八ニカム成形体を作製する。

10

【0100】

次に、集合型八ニカム構造体の製造と同様に、上記八ニカム成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させる。

次いで、必要に応じて乾燥させた八ニカム成形体の両端部を切断する切断工程を行う。

【0101】

次に、流入側セルの出口側の端部、及び、流出側セルの入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。

その後、集合型八ニカム構造体の製造と同様に、脱脂、焼成を行うことにより八ニカムブロックを製造し、必要に応じて、シール材層（コート層）を形成する。次いで、上述した方法で触媒を担持させることにより、一体型八ニカム構造体を製造することができる。

20

【0102】

本発明の八ニカム構造体の用途としては特に限定されないが、車両の排ガス浄化装置に用いられることが望ましい。

【0103】

図5は、本発明の八ニカム構造体が設置された車両の排ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【0104】

図5に示したように、排ガス浄化装置600は、主に、本発明の八ニカム構造体60、八ニカム構造体60の外方を覆うケーシング630、及び、八ニカム構造体60とケーシング630との間に配置された保持シール材620から構成されており、ケーシング630の排ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図5中、矢印は排ガスの流れを示している。

30

【0105】

このような構成からなる排ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排ガスは、導入管640を通過してケーシング630内に導入され、流入側セルから八ニカム構造体60内に流入し、セル壁を通過し、このセル壁でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、流出側セルから八ニカム構造体60外に排出され、排出管650を通過して外部へ排出されることとなる。

40

【0106】

そして、八ニカム構造体60のセル壁に大量のパーティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、八ニカム構造体60の再生処理が行われる。

上記再生処理は、ポストインジェクション方式やヒータ等を用いてパーティキュレートを燃焼除去すればよい。

【実施例】

【0107】

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

【0108】

50

八ニカム焼成体として、大容積セル及び小容積セルとを有する本発明に係る八ニカム構造体の構成単位である八ニカム焼成体と、セルの形状が全て同じである従来型の八ニカム構造体の構成単位である八ニカム焼成体とを作製し、それぞれに担持させる触媒量を変化させつつ、排ガスを浄化する際の圧力損失及び再生時間を測定して両者の値を比較した。

【0109】

(本発明に係る八ニカム焼成体の作製)

平均粒径 $2.2\ \mu\text{m}$ の型炭化ケイ素粉末70重量%と、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の型炭化ケイ素粉末30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を6重量部、平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$ のアクリル粒子4重量部、水を18重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図3(a)に示した断面形状と略同様の断面形状の生の八ニカム成形体を作製した。

10

【0110】

次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生の八ニカム成形体を乾燥させ、八ニカム成形体の乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成のペースト(封止材)を所定のセルに充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。

【0111】

乾燥させた八ニカム成形体を 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3時間の条件で焼成を行うことにより、気孔率が45%、平均気孔径が $1.5\ \mu\text{m}$ 、大きさが $3.4\ \text{mm} \times 3.4\ \text{mm} \times 15.0\ \text{mm}$ (容積 0.176 リットル)、セルの数(セル密度)が 290 個/ inch^2 、セル壁23の厚さが $0.25\ \text{mm}$ の炭化ケイ素焼結体からなり、大容積セル21aと小容積セル21bとが同数形成された八ニカム焼成体20を製造した。

20

【0112】

なお、得られた八ニカム焼成体20の一方の端面においては、大容積セル21aのみを封止材により封止し、他方の端面においては、小容積セル21bのみを封止材により封止した。

【0113】

次いで、作製した八ニカム焼成体のセル壁に酸化物触媒として CeO_2 と ZrO_2 を担持させるために、 $\text{CZ}(n\text{CeO}_2 \cdot m\text{ZrO}_2)$ 10g、水40ml及びpH調整剤を適量含む溶液に、八ニカム焼成体を5分間浸漬し、その後、 500°C で焼成処理を施す方法を用いた。

30

【0114】

(従来型の八ニカム焼成体の作製)

八ニカム焼成体として、全て同形状のセルが形成された従来型のものを製造し、担持させた触媒量を表2に示した値に設定したこと以外は、本発明に係る八ニカム焼成体の作製方法と同様にして八ニカム焼成体を作製した。

【0115】

このようにして作製した本発明に係る八ニカム焼成体及び従来型の八ニカム焼成体の各物性値を表1にまとめて示す。

40

【0116】

(実施例1~3)

セル壁に担持させた触媒量を表2に示す値に設定して本発明に係る八ニカム焼成体を作製し、以下の試験を行った。

【0117】

(比較例1)

八ニカム焼成体として本発明に係る八ニカム焼成体を用い、セル壁への触媒の担持量を大容積セルと小容積セルとで同じ量にしたこと以外は、実施例と同様にして以下の試験を行った。

【0118】

50

(比較例 2、3)

八ニカム焼成体として従来型の八ニカム焼成体を用い、触媒量が表 2 に示した値に設定されたものを用いたこと以外は、実施例と同様にして以下の試験を行った。

【0119】

(比較例 4)

触媒をセル壁上ではなくセル壁の内部に担持させた八ニカム焼成体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして以下の試験を行った。

なお、セル壁の内部に触媒を担持させるには、触媒のスラリー中の触媒の粒子径を十分に小さくし、セル壁上ではなく八ニカム焼成体の気孔に触媒を担持させることで行った。

【0120】

(評価方法)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 に係る八ニカム焼成体について、圧力損失測定試験及びパーティキュレート燃焼試験を行った。

【0121】

(i) 圧力損失測定試験

まず、八ニカム焼成体を送風機に接続された配管に設置し、流速 5 m / s で空気を通過させることで、差圧から初期の圧力損失を測定した。

圧力損失測定試験の結果を表 2 に示した。

【0122】

(ii) パティキュレート燃焼試験

図 7 に示したパティキュレート燃焼試験装置 500 を用いて、下記の手順で行った。図 7 は、パティキュレート燃焼試験装置を示す模式図である。

(1) まず、八ニカム構造体を 2 L のディーゼルエンジンの排気管に接続し、パーティキュレートを 2 g / l 捕集した。

(2) 次に、このパーティキュレートを捕集した八ニカム構造体 510 を、サンプルホルダ 520 に設置した。その後、加熱ヒータ 580 で加熱した N₂ ガスを、N₂ ポンペ 561 より八ニカム構造体 510 に継続して導入し、八ニカム構造体内の N₂ ガスの温度が 650 で安定するまでその状態を維持した。ここで、窒素ガスの流量は、バルブ 570 a 及び N₂ ガス流量計 560 で、空間速度 SV (Space Velocity) = 72000 (1 / hr) に調節した。

なお、パティキュレート燃焼試験装置 500 において、八ニカム構造体内の温度は、八ニカム構造体のガス流入側から 15 cm の位置に挿入した熱電対により測定した。

【0123】

(3) 八ニカム構造体内の N₂ ガス温度が安定した後、続いて、N₂ ポンペ 561 及び O₂ ポンペ 551 より、N₂ 90 体積%、O₂ ガス 10 体積% の混合ガスを、温度 600、空間速度 SV (Space Velocity) = 72000 (1 / hr) に調節して八ニカム構造体 510 内に導入し、八ニカム構造体 510 内に堆積したパーティキュレートを燃焼させた。

なお、混合ガスの温度調節は、加熱ヒータ 580 及び加熱制御装置 581 により行い、混合ガスの空間速度 SV の調整は、バルブ 570 a、570 b、N₂ ガス流量計 560 及び O₂ ガス流量計 550 により行った。

また、上記混合ガスの導入とともに、八ニカム構造体 510 のガス流出側では、ガス分析器 540 により、八ニカム構造体 510 から出てくる CO ガス及び CO₂ ガスの測定を行い、上記混合ガスの導入を開始してから、CO ガス及び CO₂ ガスが検出されなくなるまでの時間を測定し、その時間を再生時間とした。

パーティキュレート燃焼試験の結果 (再生時間) を表 2 に示した。

【0124】

10

20

30

40

【表 1】

	セル形状 (※)	セル壁の厚さ [mm]	セル密度 [cps]	流入側 開口率[%]	大容積セル [μ]	小容積セル [μ]	容積比 [-]
ハニカム焼成体1	大+小	0.25	290	48.2	0.118	0.068	2.03
ハニカム焼成体2	一様	0.25	290	34.7	0.088	0.088	1.00

(※)大+小…大容積セル(八角形)と小容積セル(四角形)、一様…全て同形状(四角形)

【 0 1 2 5 】

【表 2】

	ハニカム 焼成体	担持状態	流入側セル 触媒量 [g]	担持量 [g/l]	流出側セル 触媒量 [g]	担持量 [g/l]	流入側／流出側 触媒量比 [-]	初期圧力損失 [kPa]	再生時間 [s]
実施例1	1	セル壁上	1.41	11.9	0.35	6.0	2.0	10.5	152
実施例2	1	セル壁上	1.60	13.6	0.16	2.8	4.9	10.3	168
実施例3	1	セル壁上	1.76	14.9	0	0	-	10.9	184
比較例1	1	セル壁上	1.18	10.0	0.58	10.0	1.0	10.8	205
比較例2	2	セル壁上	1.18	13.4	0.58	6.6	2.0	11.6	225
比較例3	2	セル壁上	1.76	20.0	0	0	-	12.8	254
比較例4	1	セル壁内部	-	10.0	-	10.0	1.0	12.4	310

※触媒量は、ハニカム焼成体全体で1.76g⇒見掛け体積に対する担持量は10g/l

【0126】

表 2 に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、比較例に係るハニカム構造体と比較して、圧力損失が低いことがわかった。また、再生時間についても、比較例に係るハニカム焼成体と比較して、実施例に係るハニカム焼成体では短いことがわかった。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

【図 1】図 1 は、本発明の八二カム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

【図 2】図 2 (a) は、図 1 に示した八二カム構造体を構成する八二カム焼成体の一例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (b) は、図 2 (a) に示した八二カム焼成体の A - A 線断面図である。

【図 3】図 3 (a) ~ (f) は、本発明の八二カム構造体を構成する八二カム焼成体の長手方向に垂直な断面の一例を示した模式図であり、図 3 (g) は、従来の八二カム構造体を構成する八二カム焼成体の長手方向に垂直な断面の一例を示した模式図である。

【図 4】図 4 (a) ~ (g) は、本発明の八二カム構造体を構成する八二カム焼成体の長手方向に垂直な断面の一例を示した模式図である。

【図 5】図 5 は、本発明の八二カム構造体を用いた排ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【図 6】図 6 (a) は、従来の八二カム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図 6 (b) は、その B - B 線断面図である。

【図 7】図 7 は、パティキュレート燃焼試験装置を示す模式図である。

【図 8】図 8 は、八二カム構造体の圧力損失に影響を及ぼす主な要因を記載した概念図である。

【符号の説明】

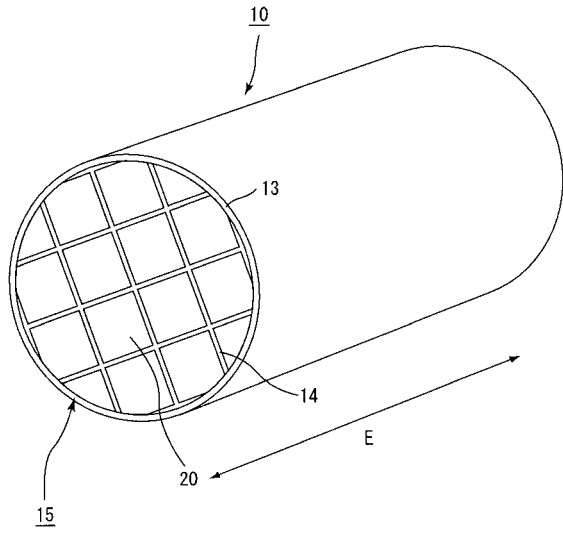
【 0 1 2 8 】

1 0、3 0、6 0、5 1 0 八二カム構造体
 2 1 a、4 1 a、5 1 a、7 1 a、1 2 1 a、1 6 1 a、1 7 1 a、1 8 1 a、2 6 1 a
 、2 7 1 a、2 8 1 a、3 7 1 a、9 1 1 a、9 2 1 a、9 3 1 a 大容積セル
 2 1 b、4 1 b、5 1 b、7 1 b、9 1 b、1 2 1 b、1 6 1 b、1 7 1 b、1 8 1 b、
 2 6 1 b、2 7 1 b、2 8 1 b、3 7 1 b 小容積セル
 2 4 a、2 4 b 触媒
 2 2、3 2 封止材
 2 3、3 3、4 3、5 3、7 3、9 3、1 2 3、1 6 3、1 7 3、1 8 3、2 6 3、2 7
 3、2 8 3、3 7 3 セル壁
 2 1、3 1 セル

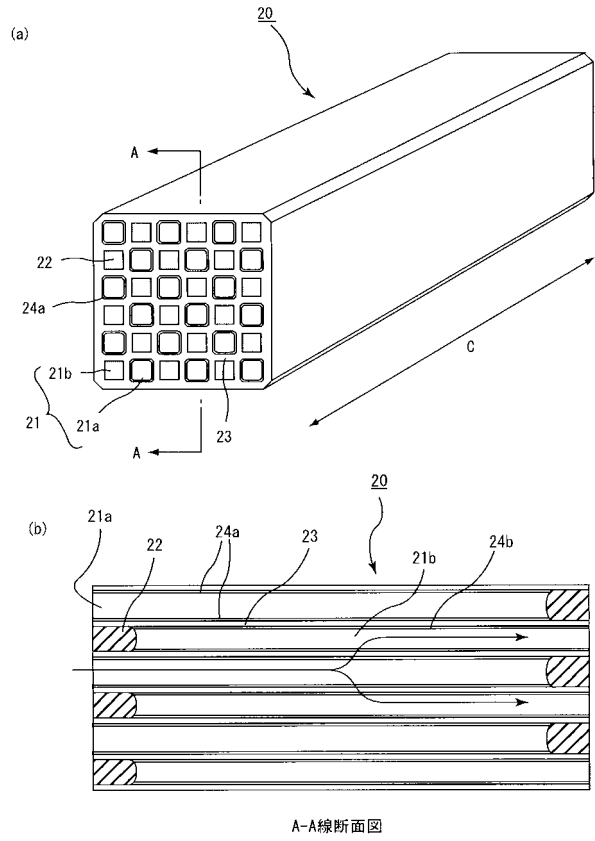
10

20

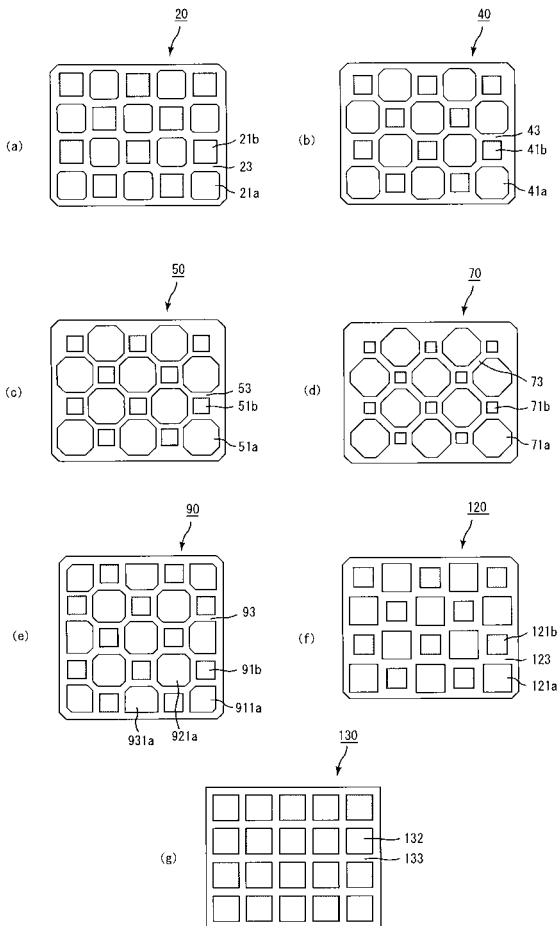
【図1】



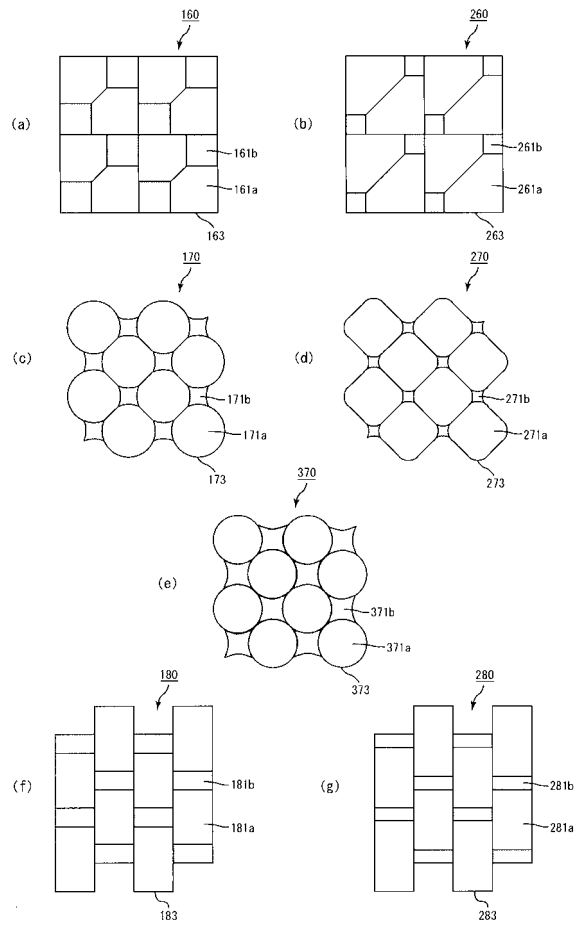
【図2】



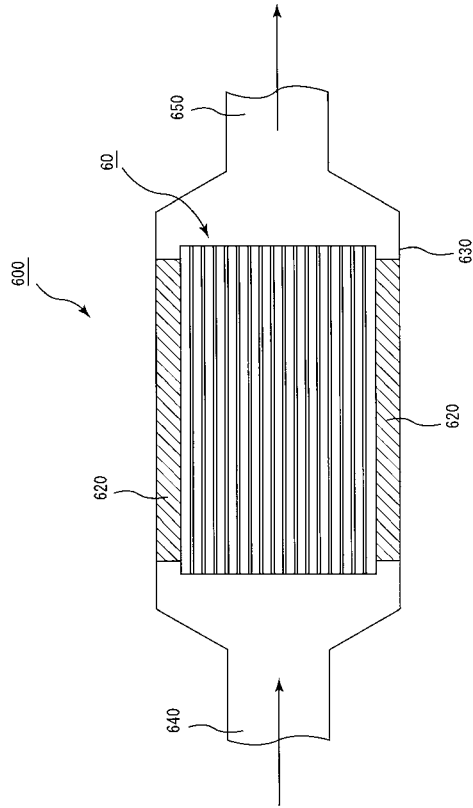
【図3】



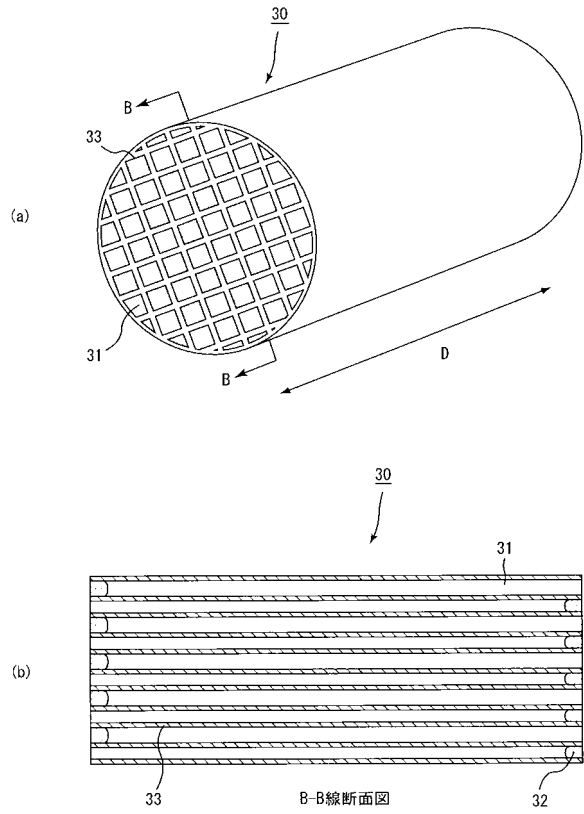
【図4】



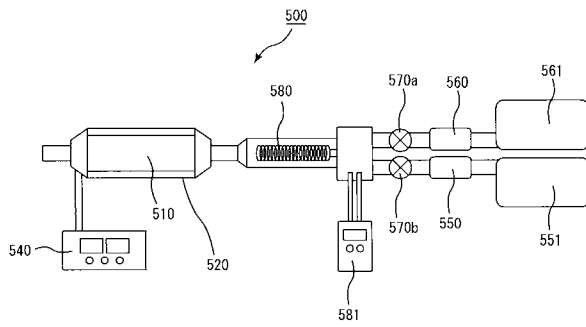
【 図 5 】



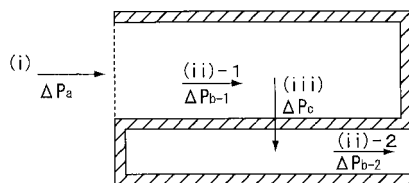
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>B 0 1 D</i>	<i>46/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>23/10</i> <i>Z A B A</i>
<i>B 0 1 D</i>	<i>39/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/36</i> <i>1 0 3 C</i>
<i>B 0 1 D</i>	<i>39/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/36</i> <i>C</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/022</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>46/00</i> <i>3 0 2</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/023</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>39/14</i> <i>B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>39/20</i> <i>D</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 P</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>Q</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i> <i>3 0 1 C</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i> <i>3 2 1 A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 S</i>

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開2005-125209(JP,A)
 特開2005-270969(JP,A)
 特開2004-285871(JP,A)
 特開昭64-058329(JP,A)
 特開2006-007117(JP,A)
 特開2003-334443(JP,A)
 特開平01-307452(JP,A)
 特開平02-107340(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J *2 1 / 0 0* - *3 8 / 7 4*
B 0 1 D *3 9 / 1 4*
B 0 1 D *3 9 / 2 0*
B 0 1 D *4 6 / 0 0*
B 0 1 D *5 3 / 8 6*
B 0 1 D *5 3 / 9 4*
F 0 1 N *3 / 0 2 2*
F 0 1 N *3 / 0 2 3*
F 0 1 N *3 / 0 3 5*
F 0 1 N *3 / 2 8*