

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-58870

(P2019-58870A)

(43) 公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/63 A	3G091
BO1J 35/04 (2006.01)	BO1J 35/04 3O1L	4D148
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 28O	4G169
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 ZABD	
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/28 3O1Q	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-186471 (P2017-186471)
 (22) 出願日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(71) 出願人 000000158
 イビデン株式会社
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 (71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 後藤 真之助
 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 吉田 健
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

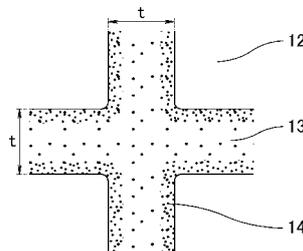
(54) 【発明の名称】 ハニカム触媒

(57) 【要約】

【課題】 暖機運転時のような触媒の活性が低い場合であっても十分な排ガス浄化性能を有するハニカム触媒を提供すること。

【解決手段】 複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム焼成体を備えたハニカム構造体に貴金属が担持されてなるハニカム触媒であって、上記ハニカム焼成体は、セリア - ジルコニア複合酸化物粒子とアルミナ粒子とを含む押出成形体からなり、上記貴金属は上記隔壁に担持されており、上記隔壁の表面における上記貴金属の濃度が、上記隔壁の厚さ方向の中央部における上記貴金属の濃度よりも高いことを特徴とするハニカム触媒。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された八ニカム焼成体を備えた八ニカム構造体に貴金属が担持されてなる八ニカム触媒であって、

前記八ニカム焼成体は、セリア - ジルコニア複合酸化物粒子とアルミナ粒子とを含む押出成形体からなり、

前記貴金属は前記隔壁に担持されており、

前記隔壁の表面における前記貴金属の濃度が、前記隔壁の厚さ方向の中央部における前記貴金属の濃度よりも高いことを特徴とする八ニカム触媒。

【請求項 2】

前記八ニカム焼成体は、無機バインダをさらに含む請求項 1 に記載の八ニカム触媒。

【請求項 3】

前記貴金属は、少なくとも Pd を含み、

前記隔壁の表面における前記 Pd 濃度が、前記隔壁の中央部における前記 Pd 濃度より高い請求項 1 又は 2 に記載の八ニカム触媒。

【請求項 4】

前記隔壁の厚さは 0.05 ~ 0.25 mm である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の八ニカム触媒。

【請求項 5】

前記八ニカム触媒の直径に対する長さの比（長さ / 直径）は、0.5 ~ 1.1 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の八ニカム触媒。

【請求項 6】

前記八ニカム触媒の直径は、130 mm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の八ニカム触媒。

【請求項 7】

前記八ニカム触媒におけるセリア - ジルコニア複合酸化物の占める割合は、25 ~ 75 重量 % である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の八ニカム触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、八ニカム触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関から排出される排ガスには、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NOx）、炭化水素（HC）等の有害ガスが含まれている。そのような有害ガスを分解する排ガス浄化触媒は三元触媒とも称され、コーゼライト等からなる八ニカム状のモノリス基材に触媒活性を有する貴金属粒子を含むスラリーをウォッシュコートして触媒層を設けたものが一般的である。

【0003】

一方、特許文献 1 には、モノリス基材がセリア - ジルコニア複合酸化物粒子と 相のアルミナ粒子とを含み、上記モノリス基材に貴金属粒子が担持された排ガス浄化触媒が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2015 - 85241 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載されたような排ガス浄化触媒よりも、さらに暖機運転時

10

20

30

40

50

の排ガス浄化特性が高い八ニカム触媒が求められていた。

【0006】

発明者が上記問題について鋭意検討した結果、特許文献1に記載された排ガス浄化触媒では、触媒活性を有する貴金属がモノリス基材の全体にほぼ均一に分散しているため、暖機運転のような、触媒活性が低い時には、ガソリンエンジンから排出されるような排ガスの空間速度が高い条件では、排ガスが隔壁の内部に担持された貴金属と十分に接触することができず、十分な排ガス浄化性能を発揮できないことを見出した。

【0007】

本発明は、上記課題を解決するためになされた発明であり、本発明の目的は、暖機運転時のような触媒の活性が低い場合であっても十分な排ガス浄化性能を有する八ニカム触媒を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明の八ニカム触媒は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された八ニカム焼成体を備えた八ニカム構造体に貴金属が担持されてなる八ニカム触媒であって、上記八ニカム焼成体は、セリア-ジルコニア複合酸化物粒子とアルミナ粒子とを含む押出成形体からなり、上記貴金属は上記隔壁に担持されており、上記隔壁の表面における上記貴金属の濃度が、上記隔壁の厚さ方向の中央部における上記貴金属の濃度よりも高いことを特徴とする。

【0009】

20

本発明の八ニカム触媒では、隔壁の表面に貴金属が多く担持されているため、排ガスの温度が低く、触媒活性が低い暖機運転時においても、十分な排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0010】

なお、本明細書において、隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いとは、貴金属が2つ以上の元素からなる場合には、いずれかの元素について上記条件を満たすことをいう。

例えば、貴金属としてA及びBを含む場合には、隔壁の表面におけるAの濃度が隔壁の厚さ方向の中央部におけるAの濃度よりも高い、及び/又は、隔壁の表面におけるBの濃度が隔壁の厚さ方向の中央部におけるBの濃度よりも高いことを意味する。

30

【0011】

隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いことは、隔壁を八ニカム触媒の長手方向に垂直な方向に切断した際の切断面を電子プローブマイクロアナライザ(EPM Aともいう)等によって元素マッピングすることにより確認することができる。

具体的には、まず、隔壁の元素マッピング画像(貴金属が複数ある場合には、各元素毎の画像)の隔壁部分から、隔壁の厚さ方向の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域と、該領域から隔壁の厚さ方向の表面側に位置する隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域との組み合わせを無作為に10点選択する。続いて、領域の各組み合わせで、隔壁の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度と、隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度とを比較する。全ての組み合わせにおいて、隔壁の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度よりも、隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度のほうが高い場合、隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いものとする。

40

【0012】

本発明の八ニカム触媒では、上記八ニカム焼成体は、無機バインダをさらに含むことが望ましい。

八ニカム焼成体が無機バインダをさらに含むと、八ニカム焼成体の機械的強度を向上させることができる。

【0013】

50

本発明の八ニカム触媒では、上記貴金属は、少なくともPdを含み、上記隔壁の表面における上記Pd濃度が、上記隔壁の中央部における上記Pd濃度より高いことが望ましい。暖機運転時にはエンジンが温まっておらず、必要となる燃料量が増加することや、燃焼が安定しない等の理由により、排気ガスにはHCやCOが多く含まれることとなる。貴金属が少なくともPdを含むと、HCやCOを浄化することができるため、暖機運転時の排ガス浄化性能（以下、暖機性能ともいう）を向上させることができる。

さらに、温度の低い排ガスは隔壁の奥まで到達しにくいいため、隔壁の表面におけるPd濃度が隔壁の中央部におけるPd濃度よりも高いと、より多くのPdを排ガスと接触させることができるため、暖機運転時の排ガス浄化性能をより向上させることができる。

【0014】

本発明の八ニカム触媒において、上記隔壁の厚さは0.05～0.25mmであることが望ましい。

隔壁の厚さを上記範囲にすることで、八ニカム触媒の機械的強度と排ガス浄化性能とを両立させやすい。

【0015】

本発明の八ニカム触媒において、上記八ニカム触媒の直径に対する長さの比（長さ/直径）は、0.5～1.1であることが望ましい。

八ニカム触媒の形状が上記範囲であると、八ニカム触媒の圧力損失を低く抑えつつ、必要な排ガス浄化性能を満たしやすい。

【0016】

本発明の八ニカム触媒において、上記八ニカム触媒の直径は、130mm以下であることが望ましい。

八ニカム触媒の直径を130mm以下にすることで、熱衝撃による破損を起りにくくすることができる。

【0017】

本発明の八ニカム触媒において、上記八ニカム触媒におけるセリア-ジルコニア複合酸化物の占める割合は、25～75重量%であることが望ましい。

セリア-ジルコニア複合酸化物の占める割合を上記範囲に設定することで、八ニカム触媒の酸素吸蔵能（OSC）を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明の八ニカム触媒の一例を模式的に示す斜視図である。

【図2】図2は、本発明の八ニカム触媒を構成する隔壁の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、実施例1に係る八ニカム触媒の隔壁のEPMA画像である。

【図4】図4は、比較例1に係る八ニカム触媒の隔壁のEPMA画像である。

【0019】

（発明の詳細な説明）

[八ニカム触媒]

まず、本発明の八ニカム触媒について説明する。

【0020】

本発明の八ニカム触媒は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された八ニカム焼成体を備えた八ニカム構造体に貴金属が担持されてなる。

【0021】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム焼成体（八ニカム構造体）は、セリア-ジルコニア複合酸化物粒子（以下、CZ粒子ともいう）とアルミナ粒子とを含む押出成形体からなる。後述するように、八ニカム焼成体は、CZ粒子とアルミナ粒子とを含む原料ペーストを押出成形した後、焼成することにより作製されている。

本発明の八ニカム触媒が上記した成分を有していることは、X線回折（XRD）にて確認することができる。

10

20

30

40

50

【0022】

本発明の八ニカム触媒は、単一の八ニカム焼成体を備えていてもよいし、複数個の八ニカム焼成体を備えていてもよく、複数個の八ニカム焼成体が接着剤層により結合されていてもよい。

【0023】

図1は、本発明の八ニカム触媒の一例を模式的に示す斜視図である。

図1に示す八ニカム触媒10は、複数の貫通孔12が隔壁13を隔てて長手方向に並設された単一の八ニカム焼成体11を備えている。八ニカム焼成体11は、CZ粒子とアルミナ粒子とを含み、押出成形体の形状を有している。

図1に示すように、八ニカム触媒10が単一の八ニカム焼成体11からなる場合、八ニカム焼成体11は八ニカム構造体でもある。

【0024】

図2は、本発明の八ニカム触媒を構成する隔壁の一例を模式的に示す断面図である。

図2に示すように、隔壁13には貴金属14が担持されており、隔壁13の表面（貫通孔12側）における貴金属14の濃度が、隔壁13の厚さ方向（図2中、両矢印tで示す方向）の中央部における貴金属14の濃度よりも高い。

本発明の八ニカム触媒では、隔壁の表面に貴金属が多く担持されているため、排ガスの温度が低く、触媒活性が低い暖機運転時においても、十分な排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0025】

なお、隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いことは、隔壁を八ニカム触媒の長手方向に垂直な方向に切断した際の切断面をEPM A等によって元素マッピングすることにより確認することができる。

具体的には、まず、隔壁の元素マッピング画像（貴金属が複数ある場合には、各元素毎の画像）の隔壁部分から、隔壁の厚さ方向の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域と、該領域から隔壁の厚さ方向の表面側に位置する隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域との組み合わせを無作為に10点選択する。続いて、領域の各組み合わせで、隔壁の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度と、隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度とを比較する。全ての組み合わせにおいて、隔壁の中央における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度よりも、隔壁の表面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域の元素濃度のほうが高い場合、隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いものとする。なお、貴金属の濃度は元素マッピング画像の色相及び濃淡によって判断することができる。

【0026】

本発明の八ニカム触媒を構成するCZ粒子の平均粒子径は耐熱衝撃性を向上させる観点から、 $1 \sim 50\mu\text{m}$ であることが望ましい。また、CZ粒子の平均粒子径は $1 \sim 30\mu\text{m}$ であることがより望ましい。

CZ粒子の平均粒子径が $1 \sim 50\mu\text{m}$ であると、八ニカム触媒とした際に、表面積が大きくなるため、OSCを高くすることができる。

【0027】

本発明の八ニカム触媒を構成するアルミナ粒子の平均粒子径は特に限定されないが、排ガス浄化性能及び暖機性能を向上させる観点から、 $1 \sim 10\mu\text{m}$ であることが望ましく、 $1 \sim 5\mu\text{m}$ であることがより望ましい。

【0028】

八ニカム触媒を構成するCZ粒子及びアルミナ粒子の平均粒子径は走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製 S-4800）を用いて、八ニカム触媒のSEM写真を撮影することにより求めることができる。

【0029】

本発明の八ニカム触媒において、セリア-ジルコニア複合酸化物の占める割合は、 $25 \sim 75$ 重量%であることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明の八ニカム触媒において、アルミナ粒子の含有割合は、15～35重量%であることが望ましい。

【0031】

本発明の八ニカム触媒において、CZ粒子を構成するセリア-ジルコニア複合酸化物では、セリアがOSCを有する。セリア-ジルコニア複合酸化物は、セリアとジルコニアが固溶体を形成していることが望ましい。

【0032】

本発明の八ニカム触媒において、セリア-ジルコニア複合酸化物は、セリアを30重量%以上含むことが望ましく、40重量%以上含むことがより望ましく、一方、セリアを90重量%以下含むことが望ましく、80重量%以下含むことがより望ましい。また、セリア-ジルコニア複合酸化物は、ジルコニアを60重量%以下含むことが望ましく、50重量%以下含むことがより望ましい。このようなセリア-ジルコニア複合酸化物はセリア比率が高いため、OSCが高い。

10

【0033】

本発明の八ニカム触媒において、上記アルミナ粒子の種類は特に限定されないが、相のアルミナ粒子(以下、 α -アルミナ粒子ともいう)であることが望ましい。

相のアルミナ粒子をセリア-ジルコニア複合酸化物の仕切り材として用いることにより、アルミナ粒子が使用中に熱によって互いに焼結することを抑制できるため、触媒機能を維持することが可能となる。さらに、アルミナ粒子を α 相とすることにより、耐熱性を高くすることができる。

20

【0034】

本発明の八ニカム触媒は、製造時に無機バインダとして用いられた無機粒子を含むことが望ましく、ベーマイトに由来する α -アルミナ粒子を含むことがより望ましい。

【0035】

本発明の八ニカム触媒は、無機繊維を含むことが望ましく、アルミナ繊維を含むことがより望ましい。

八ニカム触媒がアルミナ繊維等の無機繊維を含んでいると、八ニカム触媒の機械的特性を改善することができる。

30

【0036】

なお、無機繊維とは、アスペクト比が5以上のものをいい、無機粒子とは、アスペクト比が5未満のものをいう。

【0037】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム触媒の直径に対する長さの比(長さ/直径)は、0.5～1.1であることが望ましく、0.6～0.8であることがより望ましい。

【0038】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム触媒の直径は、130mm以下であることが望ましく、125mm以下であることがより望ましい。また、八ニカム触媒の直径は、85mm以上であることが望ましい。

40

【0039】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム触媒の長さは、65～120mmであることが望ましく、70～110mmであることがより望ましい。

【0040】

本発明の八ニカム触媒の形状としては、円柱状に限定されず、角柱状、楕円柱状、長円柱状、丸面取りされている角柱状(例えば、丸面取りされている三角柱状)等が挙げられる。

【0041】

本発明の八ニカム触媒において、隔壁の厚さは、均一であることが望ましい。具体的には、八ニカム焼成体の隔壁の厚さは、0.05～0.25mmであることが望ましく、0.05～0.15mmであることがより望ましい。

50

【0042】

本発明の八ニカム触媒において、貫通孔の形状としては、四角柱状に限定されず、三角柱状、六角柱状等が挙げられる。

【0043】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム触媒の長手方向に垂直な断面の貫通孔の密度は、 $31 \sim 155$ 個/cm²であることが望ましい。

【0044】

本発明の八ニカム触媒における気孔率は、 $40 \sim 70\%$ であることが望ましい。八ニカム焼成体の気孔率を上記範囲とすることにより、八ニカム触媒の強度を維持しつつ、高い排ガス浄化性能を発揮することができる。

10

【0045】

八ニカム触媒の気孔率は、以下に説明する重量法にて測定することができる。

(1) 八ニカム触媒を10セル×10セル×10mmの大きさに切断して、測定試料とする。この測定試料をイオン交換水及びアセトンを用いて超音波洗浄した後、オープンを用いて100で乾燥する。なお、10セル×10セル×10mmの測定試料とは、貫通孔が縦方向に10個、横方向に10個並んだ状態で、最も外側の貫通孔とその貫通孔を構成する隔壁を含み、長手方向の長さが10mmとなるように切り出した試料を指す。

(2) 測定顕微鏡(ニコン製 Measuring Microscope MM-40 倍率:100倍)を用いて、測定試料の断面形状の寸法を測定し、幾何学的な計算から体積を求める(なお、幾何学的な計算から体積を求めることができない場合は、飽水重量と水中重量とを実測して体積を測定する)。

20

(3) 計算から求められた体積及びピクノメータで測定した測定試料の真密度から、測定試料が完全な緻密体であると仮定した場合の重量を計算する。なお、ピクノメータでの測定手順は(4)に示す通りとする。

(4) 八ニカム焼成体を粉碎し、23.6ccの粉末を準備する。得られた粉末を200で8時間乾燥させる。その後、Micromeritics社製 Auto Pycnometer 1320を用いて、JIS R 1620(1995)に準拠して真密度を測定する。排気時間は40分とする。

(5) 測定試料の実際の重量を電子天秤(A&D製 HR202i)で測定する。

(6) 以下の式から、八ニカム触媒の気孔率を求める。

30

(八ニカム触媒の気孔率) = $100 - (\text{測定試料の実際の重量} / \text{測定試料が完全な緻密体であると仮定した場合の重量}) \times 100 [\%]$

【0046】

本発明の八ニカム触媒において、八ニカム焼成体の外周面には、外周コート層が形成されていてよい。

外周コート層の厚さは、 $0.1 \sim 2.0$ mmであることが望ましい。

【0047】

本発明の八ニカム触媒においては、貴金属が隔壁に担持されており、隔壁の表面における貴金属の濃度が、隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高い。

貴金属としては、例えば、Pt、Pd、Rh等の白金族金属が挙げられる。

40

隔壁の表面における貴金属の濃度が、隔壁の厚さ方向の中央部における貴金属の濃度よりも高いと、隔壁の表面に貴金属が多く担持されるため、排ガスの温度が低く、触媒活性が低い暖機運転時においても、十分な排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0048】

本発明の八ニカム触媒において、貴金属として少なくともPdを含むことが望ましく、隔壁の表面におけるPd濃度が、隔壁の中央部におけるPd濃度よりも高いことが望ましい。貴金属が少なくともPdを含むと、HCやCOを浄化することができるため、暖機運転時の排ガス浄化性能を向上させることができる。

さらに、温度の低い排ガスは隔壁の奥まで到達しにくいいため、隔壁の表面におけるPd濃度が隔壁の中央部におけるPd濃度よりも高いと、より多くのPdを排ガスと接触させる

50

ことができるため、暖機運転時の排ガス浄化性能をより向上させることができる。

【0049】

本発明の八ニカム触媒において、貴金属の担持量は、 $0.1 \sim 15 \text{ g/L}$ であることが望ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ g/L}$ であることがより望ましい。

本明細書において、貴金属の担持量とは、八ニカム触媒の見掛けの体積当たりの貴金属の重量をいう。なお、八ニカム触媒の見掛けの体積は、空隙の体積を含む体積であり、外周コート層及び/又は接着層の体積を含むこととする。

【0050】

[八ニカム触媒の製造方法]

次に、本発明の八ニカム触媒を製造する方法について説明する。

本発明の八ニカム触媒を製造する方法としては、例えば、以下の方法で製造した八ニカム焼成体（八ニカム構造体）に対して、隔壁の表面に貴金属が優先的に吸着するような条件で貴金属を担持させる担持工程を行う方法が挙げられる。

【0051】

（八ニカム構造体の作製）

まず、八ニカム焼成体（八ニカム構造体）を製造する方法について説明する。

八ニカム構造体を製造する方法としては、例えば、CZ粒子とアルミナ粒子とを含む原料ペーストを成形することにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された八ニカム成形体を作製する成形工程と、上記八ニカム成形体を焼成することにより、八ニカム焼成体を作製する焼成工程と、を含む方法が挙げられる。

【0052】

（成形工程）

成形工程では、まずCZ粒子とアルミナ粒子とを含む原料ペーストを調製する。

【0053】

CZ粒子及びアルミナ粒子の種類、平均粒子径等については、[八ニカム触媒]の項目で説明したため、詳細な説明は省略する。

ただし、八ニカム触媒の原料となるCZ粒子及びアルミナ粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（MALVERN社製 MASTERSIZER 2000）により求めることができる。

【0054】

原料ペーストを調製する際に用いる他の原料としては、無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、造孔剤、成形助剤、分散媒等が挙げられる。

【0055】

無機繊維を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。これらの中では、アルミナ繊維が望ましい。

【0056】

無機繊維のアスペクト比は、 $5 \sim 300$ であることが望ましく、 $10 \sim 200$ であることがより望ましく、 $10 \sim 100$ であることがさらに望ましい。

【0057】

無機バインダとしては、特に限定されないが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト、ベーマイト等に含まれる固形分が挙げられる。これらの無機バインダは、二種以上併用してもよい。

【0058】

無機バインダの中では、ベーマイトが望ましい。ベーマイトは、 AlOOH の組成で示されるアルミナ1水和物であり、水等の媒体に良好に分散するので、ベーマイトを無機バインダとして用いることが望ましい。

【0059】

有機バインダとしては、特に限定されないが、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、フェノール樹脂、エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0060】

造孔剤としては、特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、コークス、デンプン等が挙げられる、本発明では、アクリル樹脂、コークス及びデンプンのうち2種類以上を用いることが望ましい。

造孔剤とは、焼成体を製造する際、焼成体の内部に気孔を導入するために用いられるものをいう。

【0061】

成形助剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

10

【0062】

分散媒としては、特に限定されないが、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0063】

上記した原料としてCZ粒子、アルミナ粒子、アルミナ繊維及びベーマイトを使用した際、これらの配合割合は、原料中の焼成工程後に残存する全固形分に対し、CZ粒子：25～75重量%、アルミナ粒子：15～35重量%、アルミナ繊維：5～15重量%、ベーマイト：5～20重量%が望ましい。

【0064】

原料ペーストを調製する際には、混合混練することが望ましく、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。

20

【0065】

上記方法により原料ペーストを調製した後、原料ペーストを成形することにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム成形体を作製する。

具体的には、上記原料ペーストを用いて押出成形することにより、ハニカム成形体を作製する。つまり、所定の形状の金型に上記ペーストを通過させることにより、所定の形状の貫通孔を有するハニカム成形体の連続体を形成し、所定の長さにカットすることにより、ハニカム成形体が得られる。

【0066】

次に、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、凍結乾燥機等の乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を作製することが望ましい。

30

【0067】

本明細書においては、焼成工程を行う前のハニカム成形体及びハニカム乾燥体をまとめてハニカム成形体とも呼ぶ。

【0068】

(焼成工程)

本発明のハニカム構造体の製造方法において、焼成工程では、ハニカム成形体を焼成することにより、ハニカム焼成体を作製する。なお、この工程は、ハニカム成形体の脱脂及び焼成が行われるため、「脱脂・焼成工程」ということもできるが、便宜上「焼成工程」という。

40

【0069】

焼成工程の温度は、800～1300であることが望ましく、900～1200であることがより望ましい。また、焼成工程の時間は、1～24時間であることが望ましく、3～18時間であることがより望ましい。焼成工程の雰囲気は特に限定されないが、酸素濃度が1～20%であることが望ましい。

【0070】

以上の工程により、ハニカム構造体を製造することができる。

続いて、該ハニカム構造体の隔壁に対して貴金属を担持させる担持工程について説明する。

50

【 0 0 7 1 】

(担持工程)

本発明の八ニカム触媒を製造する方法としては、上記八ニカム構造体に対して、隔壁の表面に優先的に貴金属を担持させる担持工程を含む方法が挙げられる。

隔壁の表面に貴金属を優先的に担持させる方法としては、隔壁表面に吸着しやすい貴金属溶液に八ニカム構造体を含浸させ、引き上げた後に加熱又は乾燥する方法が挙げられる。八ニカム構造体が外周コート層を備える場合、外周コート層を形成する前の八ニカム焼成体に貴金属を担持してもよいし、外周コート層を形成した後の八ニカム焼成体又は八ニカム構造体に貴金属を担持してもよい。また、八ニカム構造体が接着層を備える場合、接着層を形成する前の八ニカム焼成体に貴金属を担持してもよいし、接着層を形成した後の八ニカム焼成体又は八ニカム構造体に貴金属を担持してもよい。

10

【 0 0 7 2 】

隔壁表面に吸着しやすい貴金属溶液としては貴金属錯体を含む溶液が挙げられ、貴金属錯体としてはジニトロジアンミンパラジウム ($[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$)、テトラアンミンパラジウムジクロライド ($[Pd(NH_3)_4]Cl_2$) 等が挙げられる。これらの錯体は、硝酸溶液や水溶液として用いることができる。

このとき、上記溶液の pH を 1.5 ~ 5.0 に調整することで、隔壁表面に対する貴金属の吸着がより起こりやすくなる。

上記溶液の pH は pH 調整剤を添加することにより調整することができる。pH 調整剤としては、触媒毒となるフッ素、塩素、臭素などのハロゲン及び硫黄を含有しないことが望ましく、例えば硝酸やシュウ酸などが挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

担持工程で担持される貴金属の担持量は、0.1 ~ 15 g / L であることが望ましく、0.5 ~ 10 g / L であることがより望ましい。

【 0 0 7 4 】

(その他の工程)

本発明の八ニカム触媒を製造する方法において、八ニカム焼成体の外周面に外周コート層を形成する場合、外周コート層は、八ニカム焼成体の両端面を除く外周面に外周コート層用ペーストを塗布した後、乾燥固化することにより形成することができる。外周コート層用ペーストとしては、原料ペーストと同じ組成のものが挙げられる。

30

【 0 0 7 5 】

本発明の八ニカム触媒を製造する方法において、複数個の八ニカム焼成体が接着層を介して接着されてなる八ニカム構造体は、複数個の八ニカム焼成体の両端面を除く外周面に接着層用ペーストを塗布して、接着させた後、乾燥固化することにより作製することができる。接着層用ペーストとしては、原料ペーストと同じ組成のものが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

(実施例)

以下、本発明をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

40

[八ニカム構造体の作製]

(製造例 1)

CZ 粒子 (平均粒子径 : 2 μm) を 26.4 重量 %、 - アルミナ粒子 (平均粒子径 : 2 μm) を 13.2 重量 %、アルミナ繊維 (平均繊維径 : 3 μm 、平均繊維長 : 60 μm) を 5.3 重量 %、無機バインダとしてベーマイトを 11.3 重量 %、有機バインダとしてメチルセルロースを 5.3 重量 %、造孔剤としてアクリル樹脂を 2.1 重量 %、同じく造孔剤としてコークスを 2.6 重量 %、成形助剤として界面活性剤であるポリオキシエチレンオレイルエーテルを 4.2 重量 %、及び、イオン交換水を 29.6 重量 % 混合混練して、原料ペーストを調製した。

【 0 0 7 8 】

50

押出成形機を用いて、原料ペーストを押出成形して、円柱状の八ニカム成形体を作製した。そして、減圧マイクロ波乾燥機を用いて、八ニカム成形体を出力1.74 kW、減圧6.7 kPaで12分間乾燥させた後、1100 で10時間脱脂・焼成することにより、八ニカム焼成体（八ニカム構造体）を作製した。八ニカム焼成体は直径が103 mm、長さが105 mmの円柱状であり、貫通孔の密度が77.5個/cm²（500 cpsi）、隔壁の厚さが0.127 mm（5 mil）であった。

【0079】

（実施例1）

ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液（ $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ 、Pd濃度100 g/L）と硝酸ロジウム溶液（ $Rh(NO_3)_3$ 、ロジウム濃度50 g/L）を3：1の体積割合で混合し、さらに硝酸を添加することで混合溶液のpHを2.3に調整した。

この混合溶液中に、製造例1で製造された八ニカム構造体を浸漬し、24時間保持した。その後、八ニカム構造体を混合溶液から引き上げ、110 で2時間乾燥し、窒素雰囲気中500 で1時間焼成することによって、八ニカム焼成体にPdとRhを担持させた八ニカム触媒を得た。

触媒の担持量は八ニカム構造体の見掛けの体積当たり、Pdが1.2 g/L、Rhが0.4 g/L、合計で1.6 g/Lとした。

【0080】

（比較例1）

硝酸パラジウム溶液Pd（ NO_3 ）₂（Pd濃度100 g/L）と硝酸ロジウム溶液Rh（ NO_3 ）₃（ロジウム濃度50 g/L）を3：1の体積割合で混合して混合溶液（pH：2.3）を準備した他は、実施例1と同様の手順で比較例1に係る八ニカム触媒を得た。

【0081】

（隔壁の貴金属濃度の観察）

実施例1及び比較例1に係る八ニカム触媒を長手方向に垂直な方向に切断し、切断面に露出した隔壁をE P M Aで観察し、隔壁の表面における貴金属の濃度と隔壁の中央部における貴金属の濃度とを比較した。結果を表1、図3及び図4に示す。

具体的には、八ニカム触媒を3セル×3セル×10 mmに加工し、エポキシ樹脂で固めた後鏡面研磨し、観察面にプラチナを蒸着させて観察試料とした。使用した装置は、J E O L製J X A 8 5 0 0 F。加速電圧は25 kV、照射電流は 4×10^{-8} A、ビーム形は10 μm、照射時間は40 msとし、PdとRhの元素分布をマッピングした。

なお、3セル×3セル×10 mmの観察試料とは、貫通孔が縦方向に3個、横方向に3個並んだ状態で、最も外側の貫通孔とその貫通孔を構成する隔壁を含み、長手方向の長さが10 mmとなるように切り出した試料を指す。

図3は、実施例1に係る八ニカム触媒の隔壁のE P M A画像であり、図4は、比較例1に係る八ニカム触媒の隔壁のE P M A画像である。図3及び図4では、対象となる元素濃度が高い部分ほど白く表示されている。図3及び図4における左側の写真がPdの元素マッピング写真であり、右側の写真がRhの元素マッピング写真である。

図3から、実施例1に係る八ニカム触媒では、隔壁の表面における貴金属の濃度が、隔壁の中央部における貴金属の濃度よりも高いことが確認できる。

一方、図4から、比較例1に係る八ニカム触媒では、貴金属が隔壁内にほぼ均一に分散していることが確認できる。なお、Rhについては実施例1及び比較例1で条件を変えていないが、実施例1ではRhが隔壁の表面に偏在していたのに対して、比較例1ではRhが隔壁の内部に均一に分散していた。この理由は定かではないが、隔壁表面に優先的に吸着しやすいPd錯体の影響を受けた可能性も考えられる。

【0082】

（暖機性能の評価）

V型6気筒3.5 Lエンジンに、実施例1及び比較例1に係る八ニカム触媒をセットし、

ストイキエンジン始動からHC濃度 $((HCの流入量 - HCの流出量) / (HCの流入量) \times 100)$ が50%以下となるまでの時間を測定し、八二カム触媒の暖機性能を評価した。

HC濃度が50%以下となるまでの時間が短いほど、暖機性能に優れていることを意味する。HC濃度が50%以下となるまでの時間が15秒以下の場合には、暖機性能が優れていると評価(評価: ○)し、HC濃度が50%以下となるまでの時間が15秒を超える場合には、暖機性能が優れていないと評価(評価: ×)とした。

【0083】

【表1】

	貴金属溶液	担持量 [g/L]	含浸時の 混合溶液 のpH	隔壁の表面と 中央部における 貴金属の濃度差	HC濃度が50% 以下となるまで の時間[秒]	暖機 性能 評価
実施例1	$[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$	1.2	2.3	あり	14	○
	$Rh(NO_3)_3$	0.4				
比較例1	$Pd(NO_3)_2$	1.2	2.3	なし	17	×
	$Rh(NO_3)_3$	0.4				

10

【0084】

表1の結果から、隔壁の表面における貴金属の濃度が隔壁の中央部における貴金属の濃度よりも高い実施例1に係る八二カム触媒が、隔壁の貴金属の濃度がほぼ均一な比較例1に係る八二カム触媒よりも、暖機運転時の排ガス浄化特性に優れることがわかった。

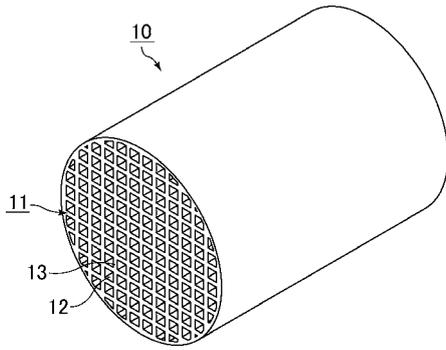
20

【符号の説明】

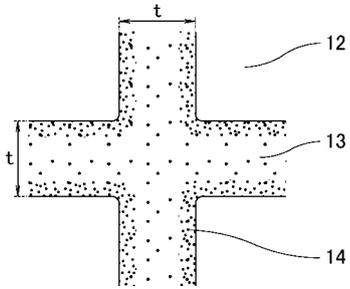
【0085】

- 10 八二カム触媒
- 11 八二カム焼成体(八二カム構造体)
- 12 貫通孔
- 13 隔壁
- 14 貴金属

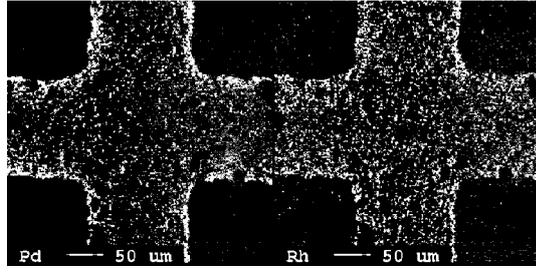
【 図 1 】



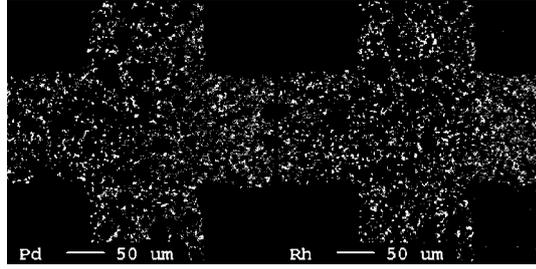
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 東條 巧

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AB03 BA03 GA06 GA18 GB07W

4D148 AA18 BA03X BA08X BA19X BA31X BA33X BA41X BA42X BB02 BB16

4G169 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BA05A BA05B BB06A BB06B BC43A

BC43B BC71B BC72A BC72B CA03 CA15 EA18 EA25 EB12Y EB15X

EB15Y EB18Y EC29 FA03 FB14 FB30 FB67 FC05