

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5042827号
(P5042827)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.		F I			
BO1J	35/04	(2006.01)	BO1J	35/04	3O1J
BO1D	53/86	(2006.01)	BO1D	53/36	ZABC
FO1N	3/28	(2006.01)	FO1N	3/28	3O1P

請求項の数 7 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-523349 (P2007-523349)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成18年4月14日 (2006.4.14)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/307955</p> <p>(87) 国際公開番号 W02007/000847</p> <p>(87) 国際公開日 平成19年1月4日 (2007.1.4)</p> <p>審査請求日 平成21年2月3日 (2009.2.3)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2005-190343 (P2005-190343)</p> <p>(32) 優先日 平成17年6月29日 (2005.6.29)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所</p> <p>(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</p> <p>(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</p> <p>審査官 後藤 政博</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(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】

複数の貫通孔を有するハニカムユニットと、2以上の該ハニカムユニットを該貫通孔が開口していない外面で接合するシール材層とを備えたハニカム構造体であって、

前記ハニカムユニットの見掛け密度と前記ハニカム構造体の全体に占める前記ハニカムユニットの体積割合との積を $A (g/cm^3)$ 、前記シール材層の見掛け密度と前記ハニカム構造体の全体に占める前記シール材層の体積割合との積を $B (g/cm^3)$ 、前記ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積を $C (m^2/L)$ としたとき $2 A / B > 0.0002 \times C + 5 (28000 - C)$ を満たす、

ハニカム構造体。

【請求項2】

前記比表面積 C が 35000 以上を満たす、

請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】

前記比表面積 C が 70000 以下を満たす、

請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】

前記積 A が 0.2 以上 0.5 以下を満たす、

請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項5】

前記シール材層の厚さが0.1～2.0mmである、
請求項1～4のいずれかに記載の八ニカム構造体。

【請求項6】

前記八ニカムユニットは、無機粒子及び無機繊維を含み、
前記シール材層は、前記八ニカムユニットに含まれる無機粒子と同じか又は異なる無機粒子及び前記八ニカムユニットに含まれる無機繊維と同じか又は異なる無機繊維を含む、
請求項1～5のいずれかに記載の八ニカム構造体。

【請求項7】

排ガスを浄化可能な触媒が担持されてなる、
請求項1～6のいずれかに記載の八ニカム構造体。

10

【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】

従来、排ガス浄化に用いられる触媒担体として、活性アルミナなどの触媒担持層を八ニカム構造体の貫通孔内部に設けたものが知られている。特に、排ガスと触媒との接触確率を高めるために、八ニカム構造体のセル形状を六角形状や円形状としたり、セル密度を600～1200セル/inch²(cps²)とし、表面から深さ100μm以内に存在する部分が触媒担持層の体積の80%以上になるようにしたものが知られている(例えば、特開平10-263416号公報参照)。

20

【発明の開示】

【0003】

しかしながら、上述した公報に記載された八ニカム構造体では、排ガスとの接触確率を高めるべくセル形状及びセル密度を工夫したが、それでも単位体積あたりの比表面積は十分大きくなく、触媒を十分高分散できないことがあった。また、八ニカム構造体の見掛け密度については考慮されていなかった。

【0004】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、八ニカム構造体の見掛け密度と比表面積とを好適な範囲とすることにより排ガスの浄化率を高めることができる八ニカム構造体を提供することを目的とする。

30

【0005】

本発明は、上述の目的を達成するために以下の手段を採った。すなわち、本発明の八ニカム構造体は、

複数の貫通孔を有する八ニカムユニットと、2以上の該八ニカムユニットを該貫通孔が開口していない外面で接合するシール材層とを備えた八ニカム構造体であって、

前記八ニカムユニットの見掛け密度と前記八ニカム構造体の全体に占める前記八ニカムユニットの体積割合との積をA(g/cm³)、前記シール材層の見掛け密度と前記八ニカム構造体の全体に占める前記シール材層の体積割合との積をB(g/cm³)、前記八ニカム構造体の単位体積あたりの比表面積をC(m²/L)としたとき $2A/B > 0.0002 \times C + 5(28000 - C)$ を満たすものである。

40

【0006】

この八ニカム構造体は、八ニカム構造体の全体のうち八ニカムユニットの占める見掛け密度と、八ニカム構造体の全体のうちシール材層の占める見掛け密度と、八ニカム構造体の単位体積あたりの比表面積とを規定したものである。上述したように、一般に、排ガスの浄化率を向上させるためには、排ガスと八ニカム構造体に担持された触媒との接触確率を上げることが必要である。そのためには、触媒担体の比表面積を向上させ、担持させる触媒の粒径を小さくして十分に高分散させることが有効である。触媒を高分散させたものは触媒の比表面積が高くなるため触媒の担持量が同じであっても排ガスと触媒との接触確

50

率が向上するためである。また、排ガスの浄化において、触媒の活性温度以上になるように八ニカム構造体の温度を保持することが必要である。ここで、八ニカムユニットの見掛け密度や、八ニカムユニットの外面に形成されているシール材層の見掛け密度は、八ニカム構造体の暖まりやすさや冷めやすさなどに影響することが考えられる。本発明者らは、複数の貫通孔を有する2以上の八ニカムユニットを接合した八ニカム構造体において、八ニカムユニット及びシール材層の見掛け密度と、八ニカム構造体の比表面積との関係に着目し、鋭意研究した結果、八ニカムユニットの見掛け密度と八ニカム構造体の全体に占める八ニカムユニットの体積割合との積を A (g/cm^3)、シール材層の見掛け密度と八ニカム構造体の全体に占めるシール材層の体積割合との積を B (g/cm^3)、八ニカム構造体の単位体積あたりの比表面積を C (m^2/L)としたとき $2A/B - 0.0002 \times C + 5(28000 - C)$ を充足すると排ガスの浄化率を高めることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明の八ニカム構造体において、更に、前記比表面積 C が $35000m^2/L$ 以上を満たすことがより好ましく、 $38000m^2/L$ 以上を満たすことが最も好ましい。 C 値が $35000m^2/L$ 以上では、一層触媒を高分散させることができる。また、更に、触媒の分散の限界を考慮すると前記比表面積 C が $70000m^2/L$ 以下を満たすことが好ましい。

【0008】

本発明の八ニカム構造体において、更に、前記積 A が $0.2g/cm^3$ 以上 $0.5g/cm^3$ 以下を満たすことが好ましい。積 A が $0.2g/cm^3$ 未満では、八ニカムユニットの強度が弱くなることがあり、 $0.5g/cm^3$ を超えると八ニカム構造体の熱容量が大きくなり触媒の活性温度になるまでに時間がかかることがある。

【0009】

本発明の八ニカム構造体において、前記シール材層の厚さが $0.1 \sim 2.0mm$ であることが好ましい。この厚さが $0.1mm$ 未満では、八ニカムユニット同士の十分な接合強度が得られなくなることがあり、 $2.0mm$ を超えると、触媒反応にあまり関係しない部分であるシール材層の体積が相対的に大きくなるため、排ガスの浄化率の観点からは好ましくない。

【0010】

本発明の八ニカム構造体において、前記八ニカムユニットは、無機粒子及び無機繊維を含んでなるものが好ましい。無機粒子としては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びゼオライトなどから選ばれる1種又は2種以上の粒子が挙げられる。無機繊維としては、例えばアルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムなどから選ばれる1種又は2種以上の繊維やウスカが挙げられる。こうすれば、比表面積が高く且つ強度が高い八ニカムユニットを比較的容易に作成できる。また、これに加えて無機バインダを含んで製造されることが好ましい。無機バインダとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル及び水ガラスなどから選ばれる1種又は2種以上のバインダが挙げられる。こうすれば、低い焼成温度でも十分な強度を得ることが可能となる。

【0011】

本発明の八ニカム構造体において、前記シール材層は、無機粒子及び無機繊維を含んでなるものが好ましい。無機粒子としては、例えば上述したものや炭化珪素、炭化ホウ素、窒化珪素などから選ばれる1種又は2種以上の粒子が挙げられる。また、無機繊維としては、例えば上述したものなどから選ばれる1種又は2種以上の繊維やウスカが挙げられる。また、これに加えて無機バインダを含んで製造されることが好ましい。無機バインダとしては、例えば上述したものなどから選ばれる1種又は2種以上のバインダが挙げられる。こうすれば、八ニカム構造体としての耐熱衝撃性を向上させることができると共に、比較的容易に所望の見掛け密度のシール材層とすることができる。

【0012】

本発明のハニカム構造体において、触媒が担持されてなることが好ましい。ここで、触媒としては、排ガスに含まれるCO, HC, NO_xなどを浄化するもの、例えば貴金属やアルカリ金属やアルカリ土類金属などであってもよいし、酸化化合物などであってもよい。貴金属としては、例えば白金、パラジウム及びロジウムなどから選ばれる1種以上が挙げられ、アルカリ金属としては、例えばナトリウム及びカリウムなどから選ばれる1種以上が挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウムやバリウムなどから選ばれる1種以上が挙げられる。また、酸化化合物としては、例えばペロブスカイト構造を有するもの(LaCoO₃, LaMnO₃など)及びCeO₂などから選ばれる1種以上が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化化合物としては、例えばペロブスカイト構造(一般式ABO₃)のAサイトがLa、Y及びCeなどから選ばれる1種以上の元素であり、このうちLaが好ましく、一般式のBサイトがFe、Co、Ni及びMnなどから選ばれる1種又は2種以上の元素であるものなどが挙げられる。なお、La_{0.75}K_{0.25}CoO₃などのようにAサイトの元素の一部をK、Sr及びAgなどに置換してもよい。なお、触媒を担持した本発明のハニカム構造体は、車両の排ガス浄化に用いてもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本実施形態のハニカム構造体20の説明図である。

【図2】本実施形態のハニカムユニット10の説明図であり、(a)は斜視図、(b)は(a)のX-X断面図である。

【図3】A/Bとハニカム構造体20の単位体積あたりの比表面積Cとの好適範囲である

20

【図4】排ガス浄化測定装置60の説明図である。

【図5】A/Bと単位体積あたりの比表面積Cとの関係を表す説明図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

次に、本発明を実施するための最良の形態を図を用いて説明する。

【0015】

まず、本実施形態のハニカム構造体について説明する。図1は、本実施形態のハニカム構造体20の説明図であり、図2は、ハニカムユニット10の説明図であり、(a)は斜視図、(b)は(a)のX-X断面図である。このハニカム構造体20は、エンジンの排ガス中の有害物質(例えば、炭化水素HC, 一酸化炭素CO, 窒素酸化物NO_xなど)を浄化する機能を持つ触媒コンバータ用のハニカム構造体として構成されている。このハニカム構造体20は、長手方向に沿って並列する複数の貫通孔12を有する角柱状に形成された2以上のハニカムユニット10と、ハニカムユニット10を貫通孔12が開口していない外面13で接合するシール材層26と、シール材層26で接合された2以上のハニカムユニット10のうち貫通孔12が開口していない外周面を覆うコーティング材層27と、を備えたものである。

30

【0016】

このハニカム構造体20は、ハニカムユニット10の見掛け密度とハニカム構造体20の全体に占めるハニカムユニット10の体積割合との積をA(g/cm³)、シール材層26の見掛け密度とハニカム構造体20の全体に占めるシール材層26の体積割合との積をB(g/cm³)、ハニカム構造体20の単位体積あたりの比表面積をC(m²/L)としたとき $2 \frac{A}{B} \geq 0.0002 \times C + 5(28000 - C)$;式(1)を充足している。ここで、Aは、ハニカムユニット10の見掛け密度(乾燥重量/体積)に、ハニカム構造体20の全体の体積に対するハニカムユニット10の体積の割合を乗算したものである。この見掛け密度を算出するために用いる体積は、気孔及び貫通孔(セル)を含んだ体積とする。このAは、0.2g/cm³ ≤ A ≤ 0.5g/cm³を満たすことが好ましい。Aが0.2g/cm³未満では、ハニカムユニットの強度が弱くなることがあり、0.5g/cm³を超えるとハニカム構造体の熱容量が大きくなり触媒の活性温度になるまで時間がかかることがある。また、Bは、シール材層26の見掛け密度(乾燥重量/体積)に

40

50

、八ニカム構造体 20 の全体の体積に対するシール材層 26 の体積の割合を乗算したものである。単位体積あたりの比表面積 C は、八ニカムユニット 10 の B E T 比表面積測定による単位重量あたりの比表面積から八ニカムユニットの気孔及びセルを含む単位体積あたりの比表面積を算出し、八ニカム構造体 20 の全体積のうち八ニカムユニット 10 の体積の占める割合を乗算したものである。つまり、シール材層 26 は排ガスの浄化にほとんど寄与しない部分であるため、このシール材層 26 の体積を除外して八ニカム構造体 20 の体積あたりの比表面積を求めるのである。この比表面積 C は、 $28000 \text{ m}^2 / \text{L}$ 以上であることが必要であり、 $35000 \text{ m}^2 / \text{L}$ 以上であることがより好ましく、 $38000 \text{ m}^2 / \text{L}$ であることが最も好ましい。また、更に、触媒の分散の限界を考慮すると単位体積あたりの比表面積 C が $70000 \text{ m}^2 / \text{L}$ 以下を満たすことが好ましい。図 3 に、A と B との比である A / B と八ニカム構造体 20 の単位体積あたりの比表面積 C との好適範囲を示す。この範囲に含まれるように八ニカム構造体 20 を作製すると、排ガスの浄化性能を高めることができる。

10

【0017】

八ニカムユニット 10 は、貫通孔 12 に対して直交する面の断面が正方形に形成されており、この八ニカムユニット 10 を複数接合した八ニカム構造体 20 は、外形が円柱状に形成されている。なお、八ニカムユニット 10 の形状は、例えば貫通孔 12 に対して直交する面の断面が長方形や六角形や扇状のものであってもよいし、八ニカム構造体 20 の形状は、例えば貫通孔 12 に対して直交する面の断面が角柱状又は楕円柱状のものであってもよい。

20

【0018】

八ニカムユニット 10 に形成される貫通孔 12 は、断面が正方形に形成されている。なお、断面を三角形や六角形としてもよい。貫通孔 12 同士の間壁部 15 の厚さ（壁厚）は、 $0.05 \sim 0.35 \text{ mm}$ の範囲が好ましく、 $0.10 \sim 0.30 \text{ mm}$ がより好ましく、 $0.15 \sim 0.25 \text{ mm}$ が最も好ましい。壁厚が 0.05 mm 未満では八ニカムユニット 10 の強度が低下し、 0.35 mm を超えると、排ガスと壁部 15 の内部に担持された触媒との接触が起きにくくなるため、触媒性能が低下することがある。また、単位断面あたりの貫通孔の数（セル密度）は、 $15.5 \sim 186 \text{ 個} / \text{cm}^2$ ($100 \sim 1200 \text{ cpsi}$) が好ましく、 $46.5 \sim 170.5 \text{ 個} / \text{cm}^2$ ($300 \sim 1100 \text{ cpsi}$) がより好ましく、 $62.0 \sim 155 \text{ 個} / \text{cm}^2$ ($400 \sim 1000 \text{ cpsi}$) が最も好ましい。貫通孔の数が $15.5 \text{ 個} / \text{cm}^2$ 未満では、八ニカムユニット内部の排ガスと接触する壁の面積が小さくなり、 $186 \text{ 個} / \text{cm}^2$ を超えると、圧力損失も高くなるし、八ニカムユニット 10 の作製が困難になるためである。八ニカムユニット 10 の気孔率は、 $30 \sim 80 \%$ であることが好ましく、 $40 \sim 70 \%$ であることが好ましい。気孔率が 30% 未満では、見掛け密度が大きくなることもあり、気孔率が 80% を超えると強度が低くなることがある。

30

【0019】

八ニカムユニット 10 の大きさとしては、ユニットの断面積が $5 \sim 50 \text{ cm}^2$ で形成するのが好ましく、 $6 \sim 40 \text{ cm}^2$ で形成するのがより好ましく、 $8 \sim 30 \text{ cm}^2$ で形成することが最も好ましい。この範囲では、八ニカム構造体 20 の単位体積あたりの比表面積を大きく保つことができ、触媒を高分散させることが可能となるとともに、熱衝撃や振動などの外力が加わっても八ニカム構造体としての形状を保持することができる。また、八ニカム構造体 20 の断面積に対する八ニカムユニット 10 の総断面積の占める割合（以下ユニット面積割合という）が 85% 以上であることが好ましく、 90% 以上であることがより好ましい。この割合が 85% 未満では、触媒を担持する表面積が相対的に小さくなったり、圧力損失が大きくなったりしてしまうため好ましくない。

40

【0020】

八ニカムユニット 10 には、無機粒子としてのアルミナ粒子、無機繊維としてのホウ酸アルミニウムウイスカ及び無機バインダとしてのシリカゾルが含まれて製造されている。なお、無機粒子としては、例えばシリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及び

50

ゼオライトなどから選ばれる1種又は2種以上の粒子が含まれていてもよい。また、無機繊維としては、例えばアルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカアルミナ、ガラス及びチタン酸カリウムなどから選ばれる1種又は2種以上の繊維やウイスカが含まれていてもよい。また、無機バインダとしては、例えばアルミナゾル、チタニアゾル及び水ガラスなどから選ばれる1種又は2種以上のバインダが含まれていてもよい。

【0021】

シール材層26には、無機粒子としての炭化珪素、無機繊維としてのアルミナ繊維及び無機バインダとしてのシリカゾルが含まれている。なお、この無機粒子は、上述のハニカムユニット10で説明したのや炭化ホウ素、窒化珪素などから選ばれる1種又は2種以上の粒子が含まれていてもよい。また、無機繊維及び無機バインダは、上述のハニカムユニット10で説明したのものの中から選択してもよい。このシール材層26の気孔率は、10~80%であることが好ましく、15~70%であることがより好ましい。気孔率が10%未満では、見掛け密度が大きくなり触媒活性温度に到達しにくくなることもあり、気孔率が80%を超えるとハニカムユニット10を接合する強度が低下するため好ましくない。

10

【0022】

ハニカム構造体20には、酸化触媒としての白金が壁部15に直接担持されている。触媒の担持量は、白金などの貴金属の場合、ハニカム構造体20の単位体積あたりの触媒の重量で、1~5g/Lであることが好ましい。触媒の担持方法は、特に限定されないが、含浸法が比較的簡便であり好ましい。

20

【0023】

次に、本発明のハニカム構造体20の製造方法について各工程別に説明する。ここでは、アルミナを主成分としてハニカム構造体20を製造する方法について説明する。まず、無機粒子としてのアルミナ粒子、無機繊維としてのホウ酸アルミニウムウイスカ及び無機バインダとしてのシリカゾルを混合して原料ペーストを調製する。なお、無機粒子、無機繊維及び無機バインダとしては、例えば上述のハニカムユニット10で説明したものを用いてもよい。原料ペーストには、これらのほかに有機バインダ、分散媒及び成形助剤を成形性にあわせて適宜加えてもよい。有機バインダとしては、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、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれる1種以上の有機バインダが挙げられる。有機バインダの配合量は、アルミナ粒子、ホウ酸アルミニウムウイスカ及びシリカゾルの合計100質量部に対して、1~10質量部が好ましい。分散媒としては、例えば水、有機溶媒(ベンゼンなど)及びアルコール(メタノールなど)などが挙げられる。成形助剤としては、例えばエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼及びポリアルコールなどが挙げられる。原料の混合は、ミキサーやアトライタなどを用いてもよく、ニーダーなどで十分に混練してもよい。原料ペーストを成型する方法は、例えば押出成形などによって貫通孔を有するハニカム形状に成形する。

30

【0024】

次に、得られた成形体を乾燥する。乾燥機は、例えばマイクロ波乾燥機、熱風乾燥機などを用いる。また、有機バインダなどを添加したときには、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択するが、おおよそ400、2hrが好ましい。次に、乾燥及び脱脂した成形体を600~1000で焼成する。焼成温度が600未満では無機粒子などの焼結が進行せずハニカム構造体としての強度が低くなり、1000を超えると無機粒子などの焼結が進行しすぎて比表面積が小さくなり、担持させる触媒を十分に高分散させることができなくなるためである。これらの工程を経て複数の貫通孔を有するハニカムユニット10を得る。

40

【0025】

次に、得られたハニカムユニット10にシール材層となるシール材ペーストを塗布してハニカムユニット10を順次接合させ、その後乾燥・固化させて、シール材層26を形成しハニカムユニット接合体を作製する。シール材ペーストは、無機粒子としての炭化珪素

50

粒子、無機繊維としてのアルミナ繊維及び無機バインダとしてのシリカゾルを混合して調製する。ここで、シール材ペーストは、例えば無機バインダと無機粒子とを混ぜたものや、無機バインダと無機繊維とを混ぜたものや、無機バインダと無機粒子と無機繊維とを混ぜたものなどを用いることができる。なお、無機粒子、無機繊維及び無機バインダとしては、例えば上述のシール材層 26 で説明したものをを用いてもよい。また、シール材ペーストに有機バインダを加えてもよい。有機バインダとしては、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる 1 種以上の有機バインダが挙げられる。このシール材ペーストは、シール材ペーストの固化後に上述の式 (1) の範囲を満たすように適宜調製する。八ニカムユニット 10 を接合させるシール材層の厚さは、0.1 ~ 2.0 mm が好ましい。シール材層の厚さが 0.1 mm 未満では十分な接合強度が得られないため好ましくない。また、2.0 mm を超えると八ニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下するため好ましくない。これは、シール材層は触媒担体としてあまり機能しない部分だからである。なお、接合させる八ニカムユニット 10 の数は、使用する八ニカム構造体 20 の大きさに合わせて適宜決めればよい。次に、八ニカムユニット接合体を八ニカム構造体 20 の大きさとなるように適宜切断・研磨などを行い、貫通孔が開口していない外周面（側面）にコーティング材ペーストを塗布して乾燥・固化させてコーティング材層 27 を形成させる。こうすれば、外周面を保護して強度を高めることができる。コーティング材ペーストは、シール材と同様の組成及び配合比としてもよいし、異なる組成及び配合比としてもよい。コーティング材層の厚みは、0.1 ~ 2 mm であることが好ましい。そして、この接合体を仮焼して八ニカム担体（触媒を担持する前の八ニカム構造体をいう）とする。仮焼する条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜決めるが、おおよそ 700 で 2 hr が好ましい。

【0026】

続いて、得られた八ニカム担体に触媒を担持させる。ここでは、酸化触媒としての白金を担持する。まず、触媒を含む溶液を調製し、この溶液に八ニカム担体を浸漬したのち、引き上げ、貫通孔 12 などに残った余分な溶液を吸引によって取り除く。そして、80 ~ 200 で乾燥させ、500 ~ 700 で焼成を行うことにより触媒が担持された八ニカム構造体 20 を得ることができる。また、数種類の触媒を担持させるときには、八ニカム担体を触媒の溶液に浸漬させ焼成する工程をそれぞれの触媒について繰り返し行ってもよい。触媒の担持量は、その種類や組み合わせなどにより適宜選択する。なお、触媒の担持は、八ニカム担体を作製した後に行ってもよいし、原料の無機粒子の段階で行ってもよいし、八ニカムユニット 10 を作製した段階で行ってもよい。

【0027】

以上詳述した本実施形態の八ニカム構造体 20 によれば、 $2 \frac{A}{B} 0.0002 \times C + 5 (28000 - C)$ を充足しているため、排ガスの浄化率を高めることができる。また、シール材層の厚さを 0.1 ~ 2.0 mm とすることで、八ニカムユニット同士の十分な接合強度が得られると共に、触媒反応にあまり関係しない部分を低減させて排ガスの浄化率を高めることができる。

【0028】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【0029】

以下には、八ニカム構造体 20 を具体的に製造した例を、実験例として説明する。

【0030】

[実験例 1]

まず、アルミナ粒子（住友化学社製 KC-501, 平均粒径 1 μ m）2250 質量部、ホウ酸アルミニウムウイスカ（平均繊維長 20 μ m、平均繊維径 0.5 μ m）680 質量部、無機バインダとしてのシリカゾル（固体濃度 30 重量%）2600 質量部、有機バインダとしてのメチルセルロース（MC）320 質量部、水、可塑剤（グリセリン）及び

10

20

30

40

50

潤滑剤（商品名ユニループ；日本油脂（株））を適量加えて混合・混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を長手方向に沿って並列する複数の貫通孔が形成された角柱状に押出成形機により押出成形を行い、生の成形体を得た。そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて生の成形体を十分乾燥させ、400 で2h保持して脱脂した。その後、800 で2h保持して焼成を行い、角柱状（34.3mm×34.3mm×75mm）、セル密度が93個/cm²（600 c p s i）、壁厚が0.2mm、セル形状が正方形のハニカムユニット10（以下このサンプルをハニカム1とする）を得た。このハニカム1の構成材料（基材）、シリカゾル及びメチルセルロースなどの配合量、焼成温度などの数値をまとめたものを表1に示す。この表1には、サンプルの測定結果としての見掛け密度、気孔率及び単位体積あたりの比表面積などの数値も示し、後述するハニカム2

10

【0031】

【表1】

	γアルミナ		チタニア		シリカ		杮酸アルミニウム	シリカゾル	メチルセルロース	焼成温度	見掛け密度	気孔率	比表面積
	径	配合量	径	配合量	径	配合量							
	μm	g	μm	g	μm	g	g	g	g	℃	g/cm ³	%	m ² /L
ハニカム1	1	2250					680	2600	320	800	0.45	60	40000
ハニカム2			2	2250			680	2600	320	800	0.50	60	38000
ハニカム3					2	2250	680	2600	320	850	0.32	60	30000
ハニカム4	1	1500			2	750	680	2600	320	800	0.40	60	42000
ハニカム5	1	2250					680	2600	320	1000	0.45	60	28000

20

1) ハニカム1～5は全て壁厚0.2mm、セル密度600cps i、開口率65.1%である。

2) ハニカム1…実験例1～8, ハニカム2…実験例9～12, ハニカム3…実験例13～17,

ハニカム4…実験例18～21, ハニカム5…実験例22～23

【0032】

次に、炭化珪素粒子（平均粒径0.5μm）3600質量部、アルミナ繊維（平均繊維径10μm、平均繊維長100μm、アスペクト比10）5500質量部、無機バインダとしてのシリカゾル（固体濃度30重量%）3000質量部、有機バインダとしてのカルボキシメチルセルロース（CMC）50質量部及び水を適量混合しシール材ペースト（これをシール材1とする）を調製した。このシール材1の構成材料、シリカゾル、CMCなどの配合量、などの数値をまとめたものを表2に示す。この表2には、シール材の評価結果としての固化後の見掛け密度及び気孔率の測定結果も示し、更に、後述するハニカム2～5に関する内容もまとめて示す。このシール材ペーストの厚さが1mmになるようにハニカム1の外面13に塗布してハニカムユニット10を縦4個、横4個接合させ、接合体を得た。そして、この接合体の正面が略点对称になるように円柱状にダイヤモンドカッターを用いて切断し、貫通孔を有しない円形の外表面に上述のシール材ペーストを0.5mm厚となるように塗布し外周面にコーティング材層27を形成した。その後、120 で乾燥を行い、700 で2h保持してシール材層26及びコーティング材層27の脱脂を行い、円柱状（直径135mm×高さ75mm）のハニカム担体を得た。

30

40

【0033】

【表 2】

	SiC		アルミナ		アルミ 繊維	杮酸アルミ ニウムイソカ	シカザル	CMC	見掛け 密度	気孔率
	径	配合量	径	配合量						
	μm	g	μm	g	g	g	g	g	g/cm^3	%
シール材 1	0.5	3600			5500		3000	50	1.82	45
シール材 2			0.5	3600	5500		3000	50	1.93	45
シール材 3	0.5	8000			1100		3000	50	2.72	15
シール材 4	0.5	1100				8000	3000	50	0.87	70

※ シール材1…実験例1~5, 9, 14, 16, 18, 22, シール材2…実験例6, 10, 15, 20,
シール材3…実験例7, 12, 13, 21, シール材4…実験例8, 11, 17, 19, 23

10

【0034】

続いて、得られたハニカム担体に白金を担持した。0.25 mol/Lの硝酸白金溶液を調製した。白金の担持量がハニカム構造体の単位体積当たりの白金の重量で5.0 g/Lとなるようにこの硝酸白金水溶液をハニカム担体に吸水させ、600 で1 h焼成した。こうして図1に示す触媒を担持したハニカム構造体20（実験例1）を得た。この実験例1のユニット種類、基材、ユニット面積割合、触媒担持前のA、シール材層種類、シール材層面積割合、シール材層厚さ及び触媒担持前のBの各数値をまとめたものを表3に示す。ここで、シール材層面積割合とは、ハニカム構造体20の断面積に対するシール材層26の総断面積の占める割合をいう。また、A (g/cm^3)は、ハニカムユニット10の見掛け密度とハニカム構造体20の全体に占めるハニカムユニット10の体積割合との積をいい、後述の式(2)により求めた。また、B (g/cm^3)は、シール材層26の見掛け密度とハニカム構造体20の全体に占めるシール材層26の体積割合との積をいい、後述の式(3)により求めた。なお、表3には、後述する実験例2~24に関する内容もまとめて示す。得られた実験例1のハニカム構造体20の単位体積当たりの比表面積は37400 m^2/L であり、ユニット面積割合は93.5%であった。なお、単位体積当たりの比表面積は、後述の式(4)により求めた。

20

【0035】

【表3】

ユニット	基材	ユニット ¹⁾		シール材層	シール材 ³⁾		B ⁴⁾	
		面積割合	A ²⁾		層面積割合	層厚さ		
		%	g/cm ³			mm	g/cm ³	
実験例1	ハニカム1	γアルミナ	93.5	0.42	シール材1	6.5	1.0	0.12
実験例2	ハニカム1	γアルミナ	89.0	0.40	シール材1	11.0	1.7	0.20
実験例3	ハニカム1	γアルミナ	98.0	0.44	シール材1	2.0	0.3	0.04
実験例4	ハニカム1	γアルミナ	87.0	0.39	シール材1	13.0	2.0	0.24
実験例5	ハニカム1	γアルミナ	98.5	0.44	シール材1	1.5	0.2	0.03
実験例6	ハニカム1	γアルミナ	95.0	0.43	シール材2	5.0	0.8	0.10
実験例7	ハニカム1	γアルミナ	97.0	0.44	シール材3	3.0	0.5	0.08
実験例8	ハニカム1	γアルミナ	96.5	0.43	シール材4	3.5	0.5	0.03
実験例9	ハニカム2	チタニア	93.5	0.47	シール材1	6.5	1.0	0.12
実験例10	ハニカム2	チタニア	97.0	0.49	シール材2	3.0	0.5	0.06
実験例11	ハニカム2	チタニア	95.0	0.48	シール材4	5.0	0.8	0.04
実験例12	ハニカム2	チタニア	97.0	0.49	シール材3	3.0	0.5	0.08
実験例13	ハニカム3	シリカ	93.5	0.30	シール材3	6.5	1.0	0.18
実験例14	ハニカム3	シリカ	98.5	0.32	シール材1	1.5	0.2	0.03
実験例15	ハニカム3	シリカ	98.5	0.32	シール材2	1.5	0.2	0.03
実験例16	ハニカム3	シリカ	93.5	0.30	シール材1	6.5	1.0	0.12
実験例17	ハニカム3	シリカ	95.0	0.30	シール材4	5.0	0.8	0.04
実験例18	ハニカム4	γアルミナ+シリカ	93.5	0.37	シール材1	6.5	1.0	0.12
実験例19	ハニカム4	γアルミナ+シリカ	97.0	0.39	シール材4	3.0	0.5	0.03
実験例20	ハニカム4	γアルミナ+シリカ	90.0	0.36	シール材2	10.0	1.5	0.19
実験例21	ハニカム4	γアルミナ+シリカ	98.5	0.39	シール材3	1.5	0.2	0.04
実験例22	ハニカム5	γアルミナ	93.5	0.42	シール材1	6.5	1.0	0.12
実験例23	ハニカム5	γアルミナ	93.5	0.42	シール材4	6.5	1.0	0.06
実験例24	コーゼライト		—	—	—	—	—	—

- 1) ユニット面積割合：ハニカム構造体の断面積に対する多孔質ハニカムユニットの総断面積の占める割合
なおユニット面積割合は気孔及びセルを含んで算出した値である
- 2) A：ハニカム構造体の体積のうちハニカムユニットの占める体積の割合を乗じたハニカムユニットの見掛け密度；(ハニカムユニットの見掛け密度) × (ユニット面積割合/100) から算出
- 3) シール材層面積割合：ハニカム構造体の断面積に対するシール材層の総断面積の占める割合
- 4) B：ハニカム構造体の体積のうちシール材層の占める体積の割合を乗じたシール材層の見掛け密度；(シール材層の見掛け密度) × (シール材層面積割合/100) から算出

【0036】

[実験例 2 ~ 2 3]

表1に示す配合量になるようにハニカムユニット10の原料を混合し、表2に示す配合量になるようにシール材ペーストを調製し、表3に示すハニカムユニット10とシール材との組み合わせ、ユニット面積割合、シール材面積割合及びシール材層厚さに設計した場合は実験例1と同様にして実験例2~23のハニカム構造体20を作製した。

【0037】

[実験例 2 4]

貫通孔内部に触媒担持層であるアルミナが形成してある市販のコーゼライト担体を用意した。このコーゼライト担体は、直径135mm、長さ75mm、貫通孔の形状が六角形であり、壁部の厚さ0.18mm、セル密度60個/cm²(400cps)であった。次に、0.25mol/Lの硝酸白金溶液を調製した。白金の担持量がハニカム構造体の単位体積当たりの白金の重量で5.0g/Lとなるようにこの硝酸白金水溶液をハニカム担体に吸水させ、600で1h焼成した。こうして白金触媒を担持した実験例24のハニカム構造体を得た。得られたハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積は25000m²/Lであった。

【0038】

[見掛け密度測定]

ハニカムユニット10としてのハニカム1~5及びシール材層26としてのシール材1

10

20

30

40

50

～ 4 の見掛け密度測定を行った。八ニカムユニット 10 の A は、八ニカムユニット 10 の乾燥重量 G_a (g) 及び八ニカムユニット 10 の外形の体積 V_a (cm^3) を測定し、八ニカム構造体 20 の体積のうち八ニカムユニット 10 の占める体積割合 Y (%) を求めて次式 (2) から求めた。また、シール材層 26 の B は、シール材ペーストを立方体状に固化させたのち、1 cm 角に切り出し、該切り出したシール材層 26 の乾燥重量 G_b (g)、シール材層 26 の外形の体積 V_b (cm^3) を測定し、八ニカム構造体 20 の体積のうちシール材層 26 の占める体積割合 Z (%) を求めて次式 (3) から求めた。なお、八ニカムユニット 10 とシール材層 26 との八ニカム構造体 20 の軸方向の長さが同じであるため、上記割合 Y とユニット面積割合とが同じ値になり、上記割合 Z とシール材層面積割合とが同じ値になる。したがって、A は、(八ニカムユニット 10 の見掛け密度) \times (ユニット面積割合) / 100) により求めることができる。また、B は、(シール材層の見掛け密度) \times ((シール材層面積割合) / 100) により求めることができる。

$$A \text{ (g / cm}^3\text{)} = (G_a / V_a) \times (Y / 100) \dots \text{式 (2)}$$

$$B \text{ (g / cm}^3\text{)} = (G_b / V_b) \times (Z / 100) \dots \text{式 (3)}$$

【0039】

[気孔率測定]

実験例 1～24 の気孔率測定を行った。この測定は、測定器として(株)島津製作所社製自動ポロシメータ オートポア III 9405 を用いて J I S - R 1655 に基づいて水銀圧入法により行った。具体的には、八ニカムユニット 10 を 0.8 cm 程度の立方体に切断し、イオン交換水で超音波洗浄し乾燥したのち上記測定器を用いて、0.1～360 μm の測定範囲で測定した。100～360 μm の範囲では、0.1 p s i a の圧力ごとに測定し、0.1～100 μm の範囲では、0.25 p s i a の圧力ごとに測定した。

【0040】

[単位体積当たりの比表面積測定]

実験例 1～24 の八ニカム構造体の単位体積あたりの比表面積測定を行った。まず八ニカムユニット 10 の単位重量あたりの B E T 比表面積 M (m^2 / g) を測定した。B E T 比表面積は、B E T 測定装置 (島津製作所製 Micromeritics フローソープ II - 2300) を用いて、日本工業規格で定められる J I S - R - 1626 (1996) に準じて 1 点法により測定した。測定には、円柱形状の小片 (直径 15 mm \times 高さ 15 mm) に切り出したサンプルを用いた。次に、八ニカムユニット 10 の見掛け密度 N (g / L) を八ニカムユニット 10 の重量と外形の体積とから計算した。なお、この八ニカムユニット 10 の見掛け密度 N (g / L) は上述した $G_a / V_a \times 1000$ と同じ値である。そして、ユニット面積割合を L (%) とし、実験例 1～24 の単位体積当たりの比表面積 C (m^2 / L) を、次式 (4) から求めた。ここでの八ニカム構造体の比表面積は、八ニカム構造体の見掛け体積あたりの比表面積のことをいう。このユニット面積割合 L (%) は、上述したように八ニカムユニット 10 の占める体積割合 Y (%) と同じであることから、式 (4) は、式 (5) と同じである。また、八ニカムユニット 10 の単位体積あたりの比表面積は、 $M \times N$ により算出した。なお、この測定や見掛け密度測定や気孔率測定では、触媒 (白金) を担持する前の八ニカムユニット 10 を用いて測定を行った。

$$\text{比表面積 } C \text{ (m}^2 / \text{L)} = (L / 100) \times M \times N ; \text{式 (4)}$$

$$\text{比表面積 } C \text{ (m}^2 / \text{L)} = (Y / 100) \times M \times (G_a / V_a \times 1000) N ; \text{式 (5)}$$

【0041】

[排ガスの浄化率測定]

実験例 1～24 の排ガスの浄化率測定を行った。この測定は、図 4 に示した排ガス浄化測定装置 60 を用いて行った。排ガス浄化測定装置 60 は、エンジン 30 と、八ニカム構造体 20 を内部に固定したケーシング 38 と、八ニカム構造体 20 を流通する前の排ガスをサンプリングするガスサンプラー 61 と、八ニカム構造体 20 を流通した後の排ガスをサンプリングするガスサンプラー 62 と、排ガスに含まれる有害物質の濃度を分析するガス分析計 63 と、熱電対により八ニカム構造体 20 の温度を測定する温度測定器 64 とに

より構成されている。エンジン 30 に接続されたマニホールド 32 にケーシング 38 を接続した。次に、測定手順を説明する。まず、上述した実験例 1 ~ 24 にエンジン 30 からの排ガスを流通させた。この測定では、ディーゼル自動車の 10・15 モード排出ガス測定方法に準じたサイクルを 3 回行うようにエンジン 30 を運転した。そして、ガスサンプラー 61, 62 によってサンプリングされた排ガスに含まれる炭化水素 (HC) 及び一酸化炭素 (CO) の濃度をガス分析計 63 によって測定した。浄化率は、八ニカム構造体 20 を流通する前の排ガスに含まれる濃度 C_0 と、八ニカム構造体 20 を流通した後の排ガスに含まれる濃度を C_i とを用いて次式 (5) より計算した。

$$\text{浄化率 (\%)} = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100; \text{式 (5)}$$

【0042】

10

〔実験結果〕

表 4 は、実験例 1 ~ 24 のユニット種類、シール材層種類、A、B、A/B、八ニカム構造体 20 の単位体積あたりの比表面積 C 、排ガスのうち HC 及び CO の浄化率などをまとめたものであり、図 5 は、実験例 1 ~ 24 について、横軸を八ニカム構造体 20 の単位体積あたりの比表面積 C とし、縦軸を A/B としてプロットした単位体積あたりの比表面積 C と A/B との関係を表す説明図である。なお、図 5 では、上述した式 (1) の範囲にあるものを、式 (1) の範囲外のものをとしてプロットし、各実験例のサンプル番号を各点に付した。表 4 及び図 5 から明らかなように、実験例 1 ~ 3, 6 ~ 7, 9 ~ 12, 15 ~ 18, 21 のサンプル、つまり、図 3 の好適範囲 (式 (1) を満たす範囲) に入るサンプルでは、HC 及び CO の浄化率が 80% 以上であり、排ガスの浄化率が高かった。また、比表面積 C が $35000 \text{ m}^2/\text{L}$ 以上ではより浄化率が高くなる傾向を示した。この理由としては比表面積 C が大きくなると触媒の分散性が向上するため、排ガスの浄化率が向上したものと考えられる。ここで、好適範囲である $2 \leq A/B \leq 0.0002 \times C + 5$ ($28000 \leq C$) を満たすときには、八ニカムユニット 10 の外面 13 を覆っているシール材層 26 が保温材の役割を果たし、八ニカム構造体 20 の降温が抑制されるため、排ガスの浄化率が向上するものと推測された。

20

【0043】

【表4】

	ユニット	シール材層	A ¹⁾	B ²⁾	A/B	構造体 ³⁾ の比表 面積C	浄化率	
			g/cm ³	g/cm ³			m ² /L	HC %
実験例1	ハニカム1	シール材1	0.42	0.12	3.6	37400	91	96
実験例2	ハニカム1	シール材1	0.40	0.20	2.0	35600	89	95
実験例3	ハニカム1	シール材1	0.44	0.04	12.1	39200	91	96
実験例4	ハニカム1	シール材1	0.39	0.24	1.7	34800	72	76
実験例5	ハニカム1	シール材1	0.44	0.03	16.2	39400	68	74
実験例6	ハニカム1	シール材2	0.43	0.10	4.4	38000	86	92
実験例7	ハニカム1	シール材3	0.44	0.08	5.3	38800	87	92
実験例8	ハニカム1	シール材4	0.43	0.03	14.3	38600	71	75
実験例9	ハニカム2	シール材1	0.47	0.12	4.0	35530	83	89
実験例10	ハニカム2	シール材2	0.49	0.06	8.4	36860	84	89
実験例11	ハニカム2	シール材4	0.48	0.04	10.9	36100	86	90
実験例12	ハニカム2	シール材3	0.49	0.08	5.9	36860	86	89
実験例13	ハニカム3	シール材3	0.30	0.18	1.7	28050	73	76
実験例14	ハニカム3	シール材1	0.32	0.03	11.5	29550	70	76
実験例15	ハニカム3	シール材2	0.32	0.03	10.9	29550	83	86
実験例16	ハニカム3	シール材1	0.30	0.12	2.5	28050	85	91
実験例17	ハニカム3	シール材4	0.30	0.04	7.0	28500	83	86
実験例18	ハニカム4	シール材1	0.37	0.12	3.2	39270	92	97
実験例19	ハニカム4	シール材4	0.39	0.03	14.9	40740	71	73
実験例20	ハニカム4	シール材2	0.36	0.19	1.9	37800	70	75
実験例21	ハニカム4	シール材3	0.39	0.04	9.7	41370	90	94
実験例22	ハニカム5	シール材1	0.42	0.12	3.6	26180	77	79
実験例23	ハニカム5	シール材4	0.42	0.06	7.4	26180	78	79
実験例24	コーゼライト	—	—	—	—	25000	67	72

1) A: ハニカム構造体の体積のうちハニカムユニットの占める体積の割合を乗じたハニカムユニットの見掛け密度; (ハニカムユニットの見掛け密度) × (ユニット面積割合/100)

2) B: ハニカム構造体の体積のうちシール材層の占める体積の割合を乗じたシール材層の見掛け密度; (シール材層の見掛け密度) × (シール材層面積割合/100)

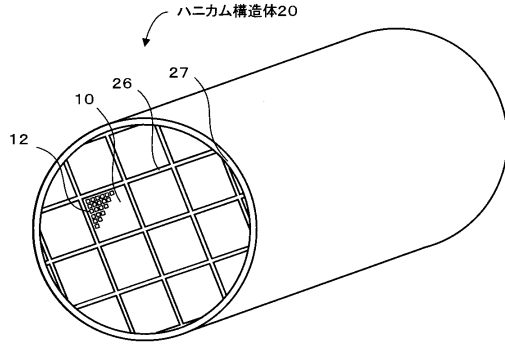
3) ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積

【産業上の利用の可能性】

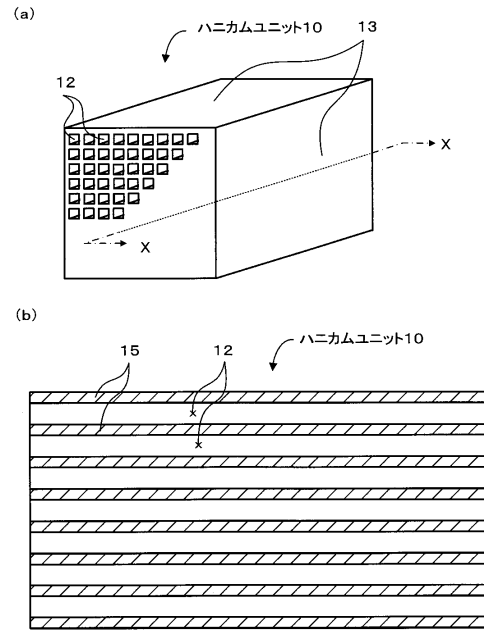
【0044】

本発明は、例えばハニカム構造体に流体を流通させることによりその流体に含まれる不要物を除去したり流体に含まれる成分を別の成分に変換したりするのに利用することができる、具体的には気体や液体を浄化する各種のフィルタ関連産業において利用することができる。

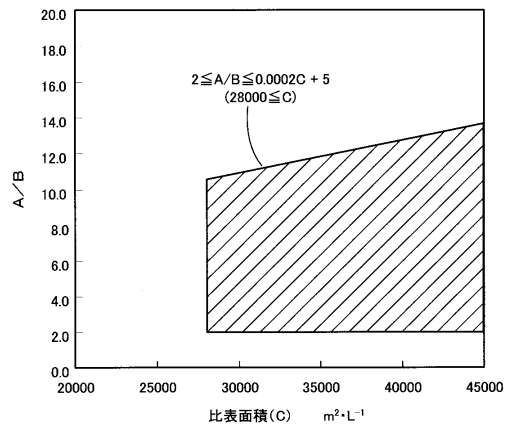
【図1】



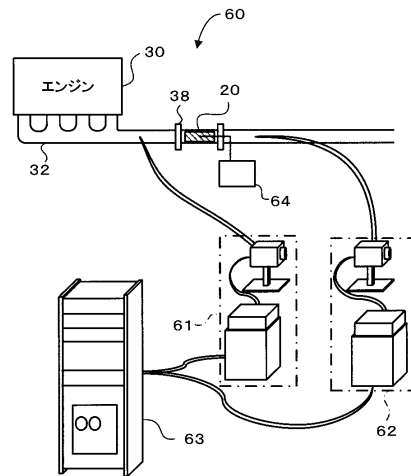
【図2】



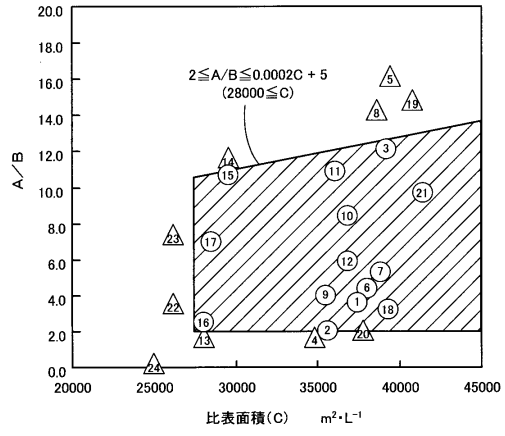
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-218935(JP,A)
特開2005-349378(JP,A)
国際公開第2003/084640(WO,A1)
国際公開第2003/081001(WO,A1)
国際公開第2004/031101(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86
B01D 53/88
B01D 53/94