

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7186031号  
(P7186031)

(45)発行日 令和4年12月8日(2022.12.8)

(24)登録日 令和4年11月30日(2022.11.30)

(51)国際特許分類

F I

<b>B 0 1 J</b>	<b>35/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/04	3 0 1 C
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/63</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/04	3 0 1 L
<b>B 0 1 D</b>	<b>53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	23/63	A Z A B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/04	3 0 1 F
			B 0 1 D	53/94	2 2 2

請求項の数 5 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-140445(P2018-140445)  
 (22)出願日 平成30年7月26日(2018.7.26)  
 (65)公開番号 特開2020-15014(P2020-15014A)  
 (43)公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)  
 審査請求日 令和3年7月20日(2021.7.20)

(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  
 弁理士法人W i s e P l u s  
 (72)発明者 山本 紘也  
 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  
 審査官 佐藤 慶明

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】

複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、最外周に外周壁が設けられたハニカム焼成体からなるハニカム構造体であって、

前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からなり、前記ハニカム焼成体の全体の気孔率が50~70%であり、

前記ハニカム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率が、前記ハニカム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率よりも高く、かつ、前記ハニカム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率と前記ハニカム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率との差が3%以上であることを特徴とするハニカム構造体。

10

【請求項2】

前記ハニカム焼成体の前記外周壁の気孔率が、前記ハニカム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率よりも高い請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】

前記ハニカム焼成体の長手方向に垂直な断面において、前記隔壁に囲まれた前記貫通孔のサイズは同じである請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】

前記ハニカム焼成体に貴金属が担持されている請求項1~3のいずれか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】

20

前記ハニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における前記貴金属の担持量が、前記ハニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における前記貴金属の担持量よりも少ない請求項 4 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、ハニカム構造体に関する。

【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ハ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。

10

【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】

20

【0004】

【文献】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】

特許文献 1 に記載の排ガス浄化触媒では、モノリス基材の材料としてコーゼライトを用いず、自らが触媒担体機能及び助触媒機能を有する材料を用いることによって、嵩密度が小さくなるため、モノリス基材の温度が上がりやすくなり、触媒の暖機性能を向上させることができることとされている。

【0006】

30

しかし、フロースルー型の排ガス浄化触媒では、ハニカム状のモノリス基材であるハニカム構造体の内周側、すなわちハニカム構造体の径方向の内側には排ガスが流れやすく、一方、ハニカム構造体の外周側、すなわちハニカム構造体の径方向の外側には排ガスが流れにくいいため、排ガスの流れが不均一になりやすい。したがって、ハニカム構造体の内周側に比べて外周側に担持されている触媒は有効に使用されないことがある。

【0007】

そこで、ハニカム構造体の内周側に比べて外周側に担持させる触媒の量を少なくすることが考えられる。しかし、触媒を含むスラリーをハニカム構造体に浸漬（ディップ）する担持方法では、ハニカム構造体の長手方向における触媒の担持量を変化させることは容易であるのに対して、ハニカム構造体の径方向における触媒の担持量を変化させることは容易ではない。

40

【0008】

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、ハニカム焼成体に担持させる貴金属を有効に使用することができ、排ガス浄化性能に優れたハニカム構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、最外周に外周壁が設けられたハニカム焼成体からなるハニカム構造体であって、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からなり、上記ハニカム焼成

50

体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率が、上記八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における気孔率よりも高いことを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

八ニカム構造体を構成する八ニカム焼成体に触媒となる貴金属を担持させる場合、気孔率の低い部分には、比表面積の大きい材料が多く配置されていることになるため、貴金属が担持されやすく、気孔率の高い部分には貴金属が担持されにくい。本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体の外周側の気孔率が内周側の気孔率よりも高いため、気孔率の高い八ニカム焼成体の外周側における貴金属の担持量は少なくなり、一方、排ガス浄化に大きく寄与する八ニカム焼成体の内周側における貴金属の担持量は多くなる。したがって、本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体全体への貴金属の担持量が同じであっても、全体が同じ気孔率である八ニカム焼成体に貴金属を担持させる場合に比べて、排ガス浄化性能が向上する。

10

【 0 0 1 1 】

また、本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体がセリア - ジルコニア複合酸化物粒子とアルミナ粒子とから構成されるため、熱容量を小さくすることができる。したがって、短時間で温度が上がりやすく、特に、排ガスが流れやすい八ニカム焼成体の内周側は外周側よりも温度が上がりやすい。上記のとおり、本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体の内周側における貴金属の担持量を多くすることができるため、始動から短時間で高い排ガス浄化性能を発揮することができる。

【 0 0 1 2 】

本明細書において、八ニカム焼成体の径方向とは、複数の貫通孔が延びる長手方向に直交する方向である。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の八ニカム構造体においては、上記八ニカム焼成体の全体の気孔率が 5 0 ~ 7 0 % であり、上記八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率と上記八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における気孔率との差が 3 % 以上であることが望ましい。

八ニカム焼成体の気孔率が上記の範囲にあると、始動から短時間で八ニカム焼成体の温度が上がりやすくなるため、排ガス浄化性能に優れる。また、八ニカム焼成体の外周側の気孔率と内周側の気孔率との差が 3 % 以上であると、八ニカム焼成体の内周側における貴金属の担持量を多くすることができるため、排ガス浄化性能を向上させることができる。

30

【 0 0 1 4 】

なお、「八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率と八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における気孔率との差が 3 % 以上である」とは、八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率を  $P_1$  ( % )、八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における気孔率を  $P_2$  ( % ) としたとき、 $P_1 - P_2 \geq 3$  であることを意味する。

【 0 0 1 5 】

本発明の八ニカム構造体においては、上記八ニカム焼成体の上記外周壁の気孔率が、上記八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率よりも高いことが望ましい。八ニカム焼成体の外周壁の気孔率を高くすることにより、排ガス浄化の寄与が最も小さい八ニカム焼成体の外周側への貴金属の担持量を少なくすることができる。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の八ニカム構造体では、上記八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面において、上記隔壁に囲まれた上記貫通孔のサイズは同じであることが望ましい。

貫通孔のサイズを変えることで排ガスの流れやすさを変えて、内周と外周の排ガス流量をほぼ均等にさせて排ガスの浄化性能を向上させる手段もあるが、本発明においては、より製造しやすいように貫通孔のサイズを同じとした場合でも、上述したように排ガス浄化性能を向上させることができる。

なお、貫通孔のサイズが同じとは、上記断面において隔壁により囲まれた貫通孔の形状が

50

合同であることを指す。

【 0 0 1 7 】

本発明の八ニカム構造体においては、上記八ニカム焼成体に貴金属が担持されていることが望ましい。

八ニカム焼成体に貴金属を担持させることにより、八ニカム構造体を排ガス浄化用の八ニカム触媒として使用することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の八ニカム構造体においては、上記八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における上記貴金属の担持量が、上記八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における上記貴金属の担持量よりも少ないことが望ましい。

八ニカム焼成体の内周側における貴金属の担持量を多くすることにより、始動から短時間で高い排ガス浄化性能を発揮することができる。

【 0 0 1 9 】

本明細書において、貴金属の担持量 ( g / L ) とは、八ニカム焼成体の見掛けの体積 ( L ) 当たりの貴金属の重量 ( g ) をいう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の八ニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

【 図 2 】 図 2 は、図 1 における A - A 線断面図である。

【 0 0 2 1 】

( 発明の詳細な説明 )

[ 八ニカム構造体 ]

本発明の八ニカム構造体について説明する。

【 0 0 2 2 】

図 1 は、本発明の八ニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

図 1 に示すように、八ニカム構造体 1 0 は、複数の貫通孔 1 2 が隔壁 1 3 を隔てて長手方向 ( 図 1 中、両矢印 L で示す方向 ) に並設され、最外周に外周壁 1 4 が設けられた八ニカム焼成体 1 1 からなる。

八ニカム焼成体 1 1 は、セリア - ジルコニア複合酸化物粒子 ( 以下、C Z 粒子ともいう ) とアルミナ粒子とからなる。

図 1 に示すように、八ニカム構造体 1 0 が単一の八ニカム焼成体 1 1 からなる場合、八ニカム焼成体 1 1 は八ニカム構造体そのものでもある。

【 0 0 2 3 】

本発明の八ニカム構造体では、八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲における気孔率が、八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲における気孔率よりも高い。

八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲及び八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲について、図 2 を参照しながら説明する。

図 2 は、図 1 における A - A 線断面図である。

図 2 に示す八ニカム構造体 1 0 において、八ニカム焼成体 1 1 の長手方向に垂直な断面形状は、点 O を中心とする半径 R の円形である。八ニカム焼成体 1 1 の径方向の内側 4 / 5 の範囲とは、点 O を中心とし半径 R の 4 / 5 の長さである半径 4 / 5 R の円の輪郭 S<sub>1</sub> で囲まれる範囲 ( C<sub>1</sub> で示される範囲 ) であり、八ニカム焼成体 1 1 の径方向の外側 1 / 5 の範囲とは、半径 4 / 5 R の円の輪郭 S<sub>1</sub> と八ニカム焼成体 1 1 の輪郭 S<sub>2</sub> とで囲まれる範囲 ( C<sub>2</sub> で示される範囲 ) である。

半径 4 / 5 R の円の輪郭 S<sub>1</sub> と八ニカム焼成体 1 1 の輪郭 S<sub>2</sub> は重心を共有する相似図形であり、輪郭 S<sub>2</sub> に対する輪郭 S<sub>1</sub> の相似比は 4 / 5 である。

【 0 0 2 4 】

本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面形状が円形である場合に限らず、八ニカム焼成体の輪郭と重心を共有し、八ニカム焼成体の輪郭との相似比が 4 / 5 となる相似図形 ( すなわち、面積が 6 4 % の相似図形 ) を仮定し、この相

10

20

30

40

50

似図形の輪郭で囲まれる範囲を「八二カム焼成体の径方向の内側4/5の範囲」とし、この相似図形の輪郭と八二カム焼成体の輪郭とで囲まれる範囲を「八二カム焼成体の径方向の外側1/5の範囲」とする。

【0025】

本発明の八二カム構造体においては、八二カム焼成体の全体の気孔率が50~70%であり、八二カム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率と八二カム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率との差が3%以上であることが望ましい。

八二カム焼成体の気孔率が上記の範囲にあると、始動から短時間で八二カム焼成体の温度が上がりやすくなるため、排ガス浄化性能に優れる。また、八二カム焼成体の外周側の気孔率と内周側の気孔率との差が3%以上であると、八二カム焼成体の内周側における貴金属の担持量を多くすることができるため、排ガス浄化性能を向上させることができる。

10

【0026】

本発明の八二カム構造体においては、八二カム焼成体の外周壁の気孔率が、八二カム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率よりも高いことが望ましい。

八二カム焼成体の外周壁の気孔率を高くすることにより、排ガス浄化の寄与が最も小さい八二カム焼成体の外周側への貴金属の担持量を少なくすることができる。

八二カム焼成体の外周壁の気孔率は、外周壁のみを切り出して後述する重量法により測定することができる。ただし、切り出す外周壁のサイズは約100mm<sup>3</sup>程度とする。

【0027】

八二カム焼成体の気孔率は、重量法（重量気孔率測定法ともいう）により測定される。

20

例えば、気孔率を測定する範囲に位置する八二カム焼成体を10セル×10セル×10mmの大きさに切り出し、その部分の気孔率を重量法により測定する。八二カム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率を測定する場合には、八二カム焼成体の外周壁が含まれるように八二カム焼成体を切り出し、その部分の気孔率を重量法により測定する。また、八二カム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率を測定する場合には、その部分の八二カム焼成体を切り出し、その部分の気孔率を重量法により測定する。

なお、八二カム焼成体全体の気孔率は、八二カム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率を9倍した値と、八二カム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率を16倍した値の合計値を、25で割ることで算出する。

なお、ここで測定される八二カム焼成体の気孔率とは、八二カム焼成体の貫通孔の体積を含まない気孔率であって、具体的には隔壁及び/又は外周壁の気孔率を指す。

30

【0028】

重量法とは、以下に示す方法である。

(1) 八二カム焼成体を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、最も外側の貫通孔のその貫通孔を構成する隔壁を含み、長手方向の長さが100mm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）。

40

(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) 八二カム焼成体を粉砕し、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。

50

(5) 測定試料の実際の重量を電子天秤 (A & D 製 HR 202i) で測定する。

(6) 以下の式から、八ニカム焼成体の気孔率を求める。

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

なお、本発明の八ニカム構造体に貴金属を担持させた場合であっても、貴金属担持による八ニカム焼成体の気孔率の変化は無視できるほど小さい。

【0029】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体は、CZ粒子及びアルミナ粒子を含む押出成形体からなる。すなわち、本発明の八ニカム構造体は、CZ粒子及びアルミナ粒子を含む原料ペーストを押出成形して得られた八ニカム成形体を焼成することにより作製された八ニカム焼成体により構成される。

10

八ニカム構造体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。

【0030】

本発明の八ニカム構造体は、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い。本発明の八ニカム構造体が複数の八ニカム焼成体を備える場合、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ることが望ましい。

【0031】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体を構成するCZ粒子の含有割合は、25 ~ 75重量%であることが望ましい。

20

八ニカム焼成体を構成するCZ粒子の含有割合が25 ~ 75重量%であると、セリウムの酸素吸蔵能 (OSC) を高めることができる。

【0032】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体を構成するアルミナ粒子は、相のアルミナ粒子であることが望ましい。

アルミナ粒子が相のアルミナ粒子であると耐熱性が高いため、貴金属を担持させ、長時間使用した後であっても高い排ガス浄化性能を発揮することができる。

【0033】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体を構成する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。

30

【0034】

本発明の八ニカム構造体の形状としては、円柱状、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。

【0035】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体の隔壁の厚さは、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 ~ 0.50 mmであることが望ましく、0.05 ~ 0.30 mmであることがより望ましい。

【0036】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体の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。

40

貫通孔の形状はそれぞれ異なっていてもよいが、全て同じであることが望ましい。すなわち、八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面において、隔壁に囲まれた貫通孔のサイズが同じであることが望ましい。

貫通孔のサイズを変えることで排ガスの流れやすさを変えて、内周と外周の排ガス流量をほぼ均等にさせて排ガスの浄化性能を向上させる手段もあるが、本発明においては、より製造しやすいように貫通孔のサイズを同じとした場合でも、上述したように排ガス浄化性能を向上させることができる。

【0037】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体の長手方向に垂直な断面の貫通孔の密度は、31 ~ 155個/cm<sup>2</sup>であることが望ましい。

50

## 【 0 0 3 8 】

本発明の八ニカム構造体において、八ニカム焼成体にはさらに無機繊維や無機バインダが含まれていてもよい。

## 【 0 0 3 9 】

無機繊維としては、アルミナ繊維が望ましい。

無機繊維としてアルミナ繊維を用いると、八ニカム構造体の機械的特性を改善することができる。

## 【 0 0 4 0 】

無機バインダとしては、ベーマイトが望ましい。

焼成工程によって、ベーマイトの大部分が アルミナとなるからである。

10

## 【 0 0 4 1 】

本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体に貴金属が担持されていることが望ましい。

貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどの白金族金属が挙げられる。

八ニカム焼成体全体への貴金属の担持量は、 $0.1 \sim 15 \text{ g/L}$ 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、八ニカム構造体の見掛けの体積当たりの貴金属の重量をいう。なお、八ニカム構造体の見掛けの体積は、空隙の体積を含む体積であり、接着層を含む場合は接着層の体積を含むこととする。

## 【 0 0 4 2 】

20

本発明の八ニカム構造体においては、八ニカム焼成体の径方向の外側  $1/5$  の範囲における貴金属の担持量が、八ニカム焼成体の径方向の内側  $4/5$  の範囲における貴金属の担持量よりも少ないことが望ましい。

八ニカム焼成体の内周側における貴金属の担持量を多くすることにより、始動から短時間で高い排ガス浄化性能を発揮することができる。

## 【 0 0 4 3 】

本発明の八ニカム構造体において、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もよい。

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

## 【 0 0 4 4 】

30

## [ 八ニカム構造体の製造方法 ]

次に、本発明の八ニカム構造体を製造する方法について説明する。

本発明の八ニカム構造体は、例えば、CZ粒子、アルミナ粒子、無機繊維及び無機バインダ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、上記成形工程により成形された八ニカム成形体を乾燥する乾燥工程と、上記乾燥工程により乾燥された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、により作製することができる。

## 【 0 0 4 5 】

## ( 成形工程 )

成形工程では、まず、CZ粒子及びアルミナ粒子を混合して原料ペーストを調製する。

40

原料ペーストには、さらに無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、造孔剤、成形助剤、分散媒等が含まれていてもよい。

## 【 0 0 4 6 】

CZ粒子は、排ガス浄化触媒の助触媒（酸素貯蔵材）として用いられている材料である。

CZ粒子としては、セリアとジルコニアとが固溶体を形成したものが望ましい。

## 【 0 0 4 7 】

CZ粒子は、セリウム以外の希土類元素をさらに含んでいてもよい。希土類元素としては、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、イッテルビウム（Yb）、ルテニウム（Lu）等が挙げら

50

れる。

【0048】

CZ粒子は、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、CZ粒子は、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CZ粒子は熱容量が小さいため、八ニカム構造体の温度が上昇しやすくなり、暖機性能を高めることができる。

【0049】

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、1~50 $\mu$ mであることが望ましい。また、CZ粒子の平均粒子径は1~30 $\mu$ mであることがより望ましい。CZ粒子の平均粒子径が1~50 $\mu$ mであると、八ニカム構造体とした際に、表面積が大きくなるため、酸素吸蔵能を高くすることができる。

10

【0050】

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、 $\alpha$ -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CZ粒子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 $\beta$ 相とすることにより、耐熱性を高くすることができる。

【0051】

アルミナ粒子の平均粒子径は特に限定されないが、ガス浄化性能及び暖機性能を向上させる観点から、1~10 $\mu$ mであることが望ましく、1~5 $\mu$ mであることがより望ましい。

20

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

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

30

なお、無機繊維とは、アスペクト比が5以上のものをいう。

【0055】

無機バインダとしては、ベーマイトが望ましい。

ベーマイトは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、ベーマイトをアルミナバインダとして用いることが望ましい。

また、ベーマイトを用いることで原料ペースト中の水分率を低くし、成形性を高めることができる。

【0056】

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、エポキシ樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

40

【0057】

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。

造孔剤とは、八ニカム焼成体を製造する際、八ニカム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。

【0058】

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。

50

## 【 0 0 5 9 】

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。

## 【 0 0 6 0 】

上記した原料としてC Z粒子、アルミナ粒子、アルミナ繊維及びアルミナバインダを使用した際、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、C Z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%、アルミナバインダ：5～20重量%が望ましい。

## 【 0 0 6 1 】

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。

10

## 【 0 0 6 2 】

成形工程では、C Z粒子とアルミナ粒子とを含む上記原料ペーストを押出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得る。

このとき、焼成工程後の八ニカム焼成体の径方向の外側1/5の範囲における気孔率を八ニカム焼成体の径方向の内側4/5の範囲における気孔率よりも高くする方法としては、例えば、成形工程において、外周壁付近における原料ペーストの押出速度がそれ以外の場所における原料ペーストの押出速度よりも速くなるように成形条件及び/又は金型の形状を調整する方法が挙げられる。

原料ペーストが金型から供給される重量は、金型の外周付近とそれ以外とで変わらないため、外周壁付近における原料ペーストの押出速度をそれ以外の場所における原料ペーストの押出速度よりも速くすることで、外周壁付近における八ニカム成形体の密度を低くすることができるため、焼成工程後の八ニカム焼成体において外周壁付近の気孔率を高めることができる。

20

## 【 0 0 6 3 】

八ニカム成形体の形状は特に限定されるものではないが、円柱形状が望ましい。また、円柱形状の場合の直径が150mm以下であることが望ましい。

また、八ニカム成形体の形状は角柱形状であってもよく、角柱形状である場合は、四角柱形状であることが望ましい。

## 【 0 0 6 4 】

## (乾燥工程)

続いて、八ニカム成形体を乾燥して八ニカム乾燥体を得る乾燥工程を行う。

乾燥工程では、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、八ニカム成形体を乾燥して八ニカム乾燥体を作製する。

30

## 【 0 0 6 5 】

## (焼成工程)

焼成工程では、乾燥工程により乾燥された八ニカム乾燥体を焼成することにより、八ニカム焼成体を作製する。なお、この工程は、八ニカム乾燥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。

## 【 0 0 6 6 】

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。

40

## 【 0 0 6 7 】

以上の工程により、本発明の八ニカム構造体を製造することができる。

## 【 0 0 6 8 】

## (その他の工程)

本発明の八ニカム構造体を製造する方法では、必要に応じて、上記八ニカム焼成体に貴金属を担持させる担持工程をさらに含んでもよい。

50

八ニカム焼成体に貴金属を担持する方法としては、例えば、貴金属粒子もしくは錯体を含む溶液に八ニカム焼成体又は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。

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。

#### 【0069】

本発明の八ニカム構造体の製造方法において、上記担持工程で担持した貴金属の担持量は、 $0.1 \sim 15 \text{ g/L}$ 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。

10

#### 【0070】

本発明の八ニカム構造体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。

#### 【0071】

##### (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。

#### 【0072】

##### [八ニカム構造体の作製]

##### (実施例1)

CZ粒子(平均粒子径： $2 \mu\text{m}$ )を26.4重量%、 $\gamma$ -アルミナ粒子(平均粒子径： $2 \mu\text{m}$ )を13.2重量%、アルミナ繊維(平均繊維径： $3 \mu\text{m}$ 、平均繊維長： $60 \mu\text{m}$ )を5.3重量%、アルミナバインダとしてペーマイトを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。

20

#### 【0073】

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。このとき、外周壁付近における原料ペーストの押出速度がそれ以外の場所における原料ペーストの押出速度よりも速くなるよう、押出成形の条件を調整した。

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。

30

#### 【0074】

##### [焼成工程]

得られた八ニカム成形体の乾燥体を1100℃で10時間脱脂・焼成することにより実施例1に係る八ニカム焼成体を作製した。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 $77.5 \text{ 個/cm}^2$  ( $500 \text{ cpsi}$ )、隔壁の厚さが $0.127 \text{ mm}$  ( $5 \text{ mil}$ )であった。

40

#### 【0075】

##### [気孔率の測定]

実施例1に係る八ニカム焼成体から、径方向の内側4/5の範囲及び径方向の外側1/5の範囲から気孔率測定用サンプル( $10 \text{ セル} \times 10 \text{ セル} \times 10 \text{ mm}$ )を切り出し、さらに外周壁のみを約 $100 \text{ mm}^3$ の寸法に切り出し、それぞれのサンプルの気孔率を測定し、外側1/5の範囲における気孔率、内側4/5の範囲における気孔率及び外周壁の気孔率を測定し、外側1/5の範囲における気孔率及び内側4/5の範囲における気孔率から全体の気孔率を算出した。結果を表1に示す。

#### 【0076】

50

## [ 担持工程 ]

ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 ( $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ 、パラジウム濃度  $100\text{ g/L}$ ) と硝酸ロジウム溶液 ( $[Rh(NO_3)_3]$ 、ロジウム濃度  $50\text{ g/L}$ ) を  $3:1$  の体積割合で混合し、混合溶液を調製した。この混合溶液中に、上記工程により製造された八ニカム焼成体を浸漬し、 $24$  時間保持した。その後、八ニカム焼成体を  $110$  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、八ニカム焼成体にパラジウムとロジウム触媒を担持させた八ニカム構造体を得た。貴金属の担持量は、パラジウムとロジウムの合計で八ニカム焼成体の見掛けの体積当たり  $3.0\text{ g/L}$  とした。

## 【 0077 】

## [ 貴金属濃度の測定 ]

八ニカム構造体を長手方向に垂直な方向に切断し、切断面の径方向の内側  $4/5$  の範囲に露出した隔壁と、径方向の外側  $1/5$  の範囲に露出した隔壁をそれぞれ E P M A で観察し、隔壁の表面における貴金属 ( P d 及び R h の合計 ) 濃度を測定した。結果を表 1 に示す。具体的には、八ニカム構造体を  $3\text{ セル} \times 3\text{ セル} \times 10\text{ mm}$  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 8500 F。加速電圧は  $25\text{ kV}$ 、照射電流は  $4 \times 10^{-8}\text{ A}$ 、ビーム径は  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、照射時間は  $40\text{ ms}$  とした。

なお、 $3\text{ セル} \times 3\text{ セル} \times 10\text{ mm}$  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  $10\text{ mm}$  となるように切り出した試料を指す。

## 【 0078 】

## [ 暖機性能の評価 ]

V 型 6 気筒  $3.5\text{ L}$  エンジンに、実施例 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 H C 濃度 ( $(\text{H C の流入量} - \text{H C の流出量}) / (\text{H C の流入量}) \times 100$ ) が  $50\%$  以下となるまでの時間 ( H C ライトオフ時間 ) を測定し、八ニカム触媒の暖機性能を評価した。結果を表 1 に示す。

H C ライトオフ時間が短いほど、暖機性能に優れていることを意味する。

## 【 0079 】

## ( 実施例 2 及び比較例 1 )

外周壁付近の原料ペーストの押出速度が実施例 1 よりも速くなるように押出成形の条件を変更したほかは実施例 1 と同様の手順で、実施例 2 に係る八ニカム構造体を作製した。また、外周壁付近の原料ペーストの押出速度がそれ以外の場所と同じとなるように押出成形の条件を変更したほかは、実施例 1 と同様の手順で比較例 1 に係る八ニカム構造体を作製した。

実施例 2 及び比較例 1 に係る八ニカム構造体についても、実施例 1 と同様に気孔率、貴金属濃度を測定し、暖機性能を評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0080 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1
径方向の外側1/5の範囲における気孔率[%]	64.2	65.4	60.0
径方向の内側4/5の範囲における気孔率[%]	61.0	61.0	60.0
全体の気孔率[%]	62.2	62.6	60.0
外周壁の気孔率[%]	65.5	66.4	60.0
径方向の外側1/5の範囲における貴金属濃度[wt%]	0.65	0.63	0.69
径方向の内側4/5の範囲における貴金属濃度[wt%]	0.70	0.71	0.69
HCライトオフ時間[s]	15	14	18

10

## 【0081】

表 1 に示すように、本発明の八ニカム構造体は同量の貴金属が担持されている場合に、より高い暖機性能を示すことがわかった。

## 【符号の説明】

## 【0082】

- 1 0 八ニカム構造体
- 1 1 八ニカム焼成体
- 1 2 貫通孔
- 1 3 隔壁
- 1 4 外周壁
- C 1 八ニカム焼成体の径方向の内側 4 / 5 の範囲
- C 2 八ニカム焼成体の径方向の外側 1 / 5 の範囲
- L 長手方向
- O 八ニカム焼成体の中心
- R 八ニカム焼成体の半径
- S 1 半径 4 / 5 R の円の輪郭
- S 2 八ニカム焼成体の輪郭

20

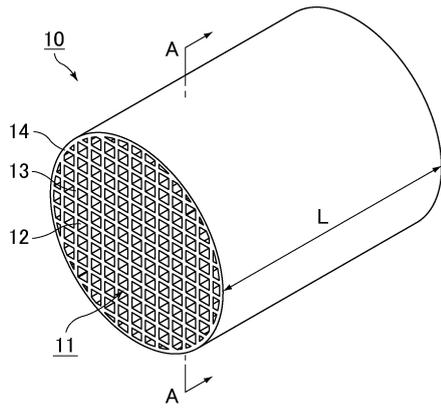
30

40

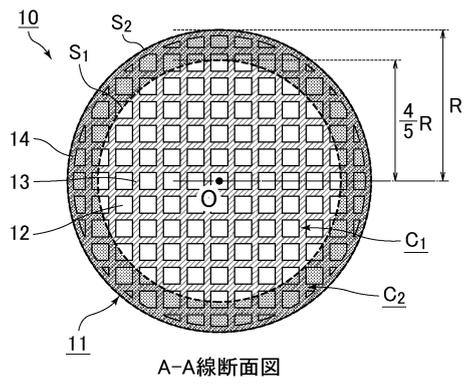
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I		
B 0 1 D	53/94	2 4 5
B 0 1 D	53/94	2 8 0
F 0 1 N	3/28	3 0 1 Q
F 0 1 N	3/28	3 0 1 P

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 8 / 0 1 2 5 6 6 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 7 - 2 2 1 8 7 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 0 5 2 7 5 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 2 5 5 0 4 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 2 7 7 1 6 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 2 7 0 5 6 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 0 2 5 3 1 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 2 0 0 6 0 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 2 9 6 5 1 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 9 9 1 7 9 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 6 8 1 7 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

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