



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년12월01일  
(11) 등록번호 10-0871304  
(24) 등록일자 2008년11월25일

(51) Int. Cl.  
*B01J 35/04* (2006.01) *C04B 38/06* (2006.01)  
*F01N 3/28* (2006.01) *B01D 39/20* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-7011991  
 (22) 출원일자 2007년05월28일  
 심사청구일자 2007년05월28일  
 번역문제출일자 2007년05월28일  
 (65) 공개번호 10-2007-0085472  
 (43) 공개일자 2007년08월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/012265  
 국제출원일자 2005년06월27일  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/000826  
 국제공개일자 2007년01월04일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP15024726 A\*  
 JP2004051384 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**이비텐 가부시키키가이샤**  
 일본 기후켄 오가키시 간다쵸 2쵸메 1반지  
 (72) 발명자  
**오노 가즈시게**  
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비텐가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이  
**구니에다 마사후미**  
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비텐가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이  
**오규 가즈타케**  
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비텐가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 조명선

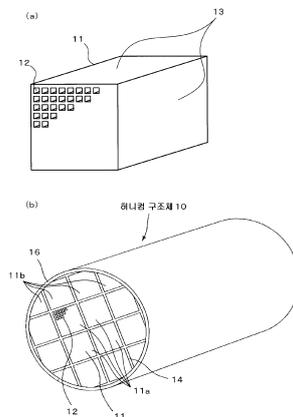
**(54) 허니컴 구조체**

**(57) 요약**

본 발명의 허니컴 구조체 (10) 는, 복수의 관통공 (12) 을 갖는 허니컴 유닛 (11) 을 그 관통공 (12) 이 개구되어 있지 않은 외면 (13) 에서 시일재층 (14) 을 통하여 복수 접합시킨 것으로서, 그 허니컴 유닛 (11) 은, 적어도 무기 입자와 무기 섬유 및/또는 위스커를 함유하고, 관통공 (12) 에 대하여 수직인 면의 단면적이 5~50cm<sup>2</sup> 이고, 허니컴 유닛 (11) 이 시일재층 (14) 에 의해 접합되고 관통공 (12) 이 개구되어 있는 단부면 전체의 평면도가 2.5mm 이하이며, 허니컴 유닛 (11) 끼리의 단부면의 단차가 2.0mm 이하이다.

이 허니컴 구조체 (10) 에 의하면, 시일재층 (14) 에 의해 각각의 허니컴 유닛 (11) 에 작용하는 열응력이나 진동을 완충시킬 수 있음과 함께 단부면에서의 파손을 억제할 수 있다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

복수의 관통공을 갖는 허니컴 유닛을 그 관통공이 개구되어 있지 않은 외면에서 시일재층을 끼워넣어 복수 접합시킨 허니컴 구조체로서,

상기 허니컴 유닛은, 적어도 무기 입자와 무기 섬유, 위스커 또는 무기 섬유 및 위스커를 함유하고, 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 단면적이 5~50cm<sup>2</sup> 이고,

상기 허니컴 유닛이 상기 시일재층에 의해 접합되고, 상기 관통공이 개구되어 있는 단부면 전체의 평면도가 2.5 mm 이하이고, 상기 시일재층에 의해 접합된 상기 허니컴 유닛끼리의 단부면의 단차가 2.0mm 이하인 허니컴 구조체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

허니컴 구조체의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 단면적에 대한 상기 허니컴 유닛의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 총단면적이 차지하는 비율이 85% 이상 100% 미만인 허니컴 구조체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

허니컴 구조체의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 단면적에 대한 상기 허니컴 유닛의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 총단면적이 차지하는 비율이 90% 이상 100% 미만인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

단위 체적당 비표면적이 35,000m<sup>2</sup>/L 이상 70,000m<sup>2</sup>/L이하인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 무기 입자는, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 멀라이트 및 제올라이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 무기 섬유 및 상기 위스커는, 알루미늄, 실리카, 탄화 규소, 실리카알루미늄, 유리, 티탄산 칼륨 및 붕산 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 허니컴 유닛은, 추가로 무기 바인더를 함유하여 제조되고,

상기 무기 바인더는, 알루미늄졸, 실리카졸, 티타니아졸, 물유리, 세피오라이트 및 애터펄자이트로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

촉매 성분이 담지되어 이루어지며, 상기 촉매 성분은 귀금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 산화물에서 선택되는 1 종 이상의 성분을 함유하는 허니컴 구조체.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 단부면 전체의 평면도가 2.0mm 이하인 허니컴 구조체.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 시일재층에 의해 접합된 상기 허니컴 유닛끼리의 단부면의 단차가 1.0mm 이하인 허니컴 구조체.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 허니컴 구조체에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 종래, 일반적으로 자동차 배기 가스 정화에 이용되는 허니컴 촉매는 일체 구조로서, 저열팽창성의 코제라이트질 허니컴 구조체의 표면에, 활성 알루미나 등의 고비표면적 재료와 백금 등의 촉매 금속을 담지함으로써 제조되고 있다. 또, 린번 엔진 및 디젤 엔진과 같은 산소 과잉 분위기 하에서 NOx 처리를 위해서 NOx 흡장체로서 Ba 등의 알칼리 토금속을 담지하고 있다. 그런데, 정화 성능을 보다 향상시키기 위해서는, 배기 가스와 촉매 귀금속 및 NOx 흡장체와의 접촉 확률을 높일 필요가 있다. 그러기 위해서는, 담체를 보다 고비표면적으로 하고, 귀금속의 입자 사이즈를 작게 하고, 또한 고분산시킬 필요가 있다. 그러나, 단순히 활성 알루미나 등의 고비표면적 재료의 담지량을 늘리는 것만으로는 알루미나층의 두께 증가를 초래할 뿐으로, 접촉 확률 증대에 연결되지 않기도 하고, 압력 손실이 너무 높아진다는 문제도 발생하기 때문에, 셀 형상, 셀 밀도, 및 벽 두께 등을 연구하고 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평10-263416호 참조). 한편, 고비표면적 재료로 이루어지는 허니컴 구조체로서 무기 섬유 및 무기 바인더와 함께 압출 성형한 허니컴 구조체가 알려져 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평5-213681호 참조). 또한, 이러한 허니컴 구조체를 대형화하는 것을 목적으로 하여, 접촉층을 끼워넣어 허니컴 유닛을 접합시킨 것이 알려져 있다 (예를 들어, DE4341159 호 참조).

<3> 그러나, 전술한 종래 기술에는 다음과 같은 문제가 있었다. 알루미나 등의 고비표면적 재료는, 열 에이징에 의해 소결이 진행되어, 비표면적이 저하된다. 또한 담지되어 있는 백금 등의 촉매 금속은, 그에 수반하여 응집되어 입경이 커지고, 비표면적이 작아진다. 즉, 열 에이징 (촉매 담체로서 사용) 후에 보다 고비표면적이기 위해서는, 초기 단계에서 그 비표면적을 높일 필요가 있다. 또, 상기 기술한 바와 같이, 정화 성능을 보다 향상시키기 위해서는, 배기 가스와 촉매 귀금속 및 NOx 흡장체와의 접촉 확률을 높일 필요가 있다. 즉, 담체를 보다 고비표면적으로 하여, 촉매 금속의 입자를 작게, 또한 보다 고분산시키는 것이 중요하지만, 일본 공개특허공보 평10-263416호와 같은 코제라이트질 허니컴 구조체의 표면에 활성 알루미나 등의 고비표면적 재료와 백금 등의 촉매 금속을 담지한 것에서는, 배기 가스와 접촉 확률을 높이기 위해서, 셀 형상, 셀 밀도, 및 벽 두께 등을 연구하여 촉매 담체를 고비표면적화시켰으나, 그럼에도 충분히 크지는 않았고, 그 때문에, 촉매 금속이 충분히 고분산되지 않아, 열 에이징 후의 배기 가스 정화 성능이 부족하였다. 그래서, 이 부족함을 보충하기 위해서, 촉매 금속을 다량으로 담지하거나, 촉매 담체 자신을 대형화시킴으로써 해결하고자 해왔다. 그러나, 백금 등의 귀금속은 매우 고가이며, 한정되어 있는 귀중한 자원이다. 또, 자동차에 설치하는 경우, 그 설치 공간은 매우 한정되기 때문에 어느 쪽도 적당한 수단이라고는 할 수 없었다.

<4> 또한 고비표면적 재료를 무기 섬유 및 무기 바인더와 함께 압출 성형하는 일본 공개특허공보 평5-213681호의 허니컴 구조체는, 기재 자체가 고비표면적 재료로 이루어지기 때문에 담체로 해도 고비표면적으로, 충분히 촉매 금속을 고분산시킬 수 있지만, 기재인 알루미나 등은, 비표면적을 유지하기 위해서는 충분히 소결시킬 수 없어,

기재의 강도가 매우 약한 것이었다. 또한 상기 기술한 바와 같이 자동차용으로 이용하는 경우, 설치하기 위한 공간은 매우 한정된 것이다. 그 때문에, 단위 체적당의 담체 비표면적을 올리기 위해서 격벽을 얇게 하는 등의 수단을 이용하지만, 그렇게 함으로써 기재의 강도는 한층 더 약한 것이 되었다. 또, 알루미늄이나 등은 열팽창률이 크기도 하여, 소성(예비 소성) 시 및 사용시에 열응력에 의해 쉽게 크랙이 발생하여 버린다. 이들을 생각하면, 자동차용으로서 이용했을 경우, 사용시에 급격한 온도 변화에 의한 열응력이나 큰 진동 등의 외력이 가해지기 때문에, 쉽게 파손되어, 허니컴 구조체로서의 형상을 유지하지 못하고, 촉매 담체로서의 기능을 완수할 수 없다는 문제가 있었다.

<5> 또한, DE4341159호 공보에 있는 자동차용 촉매 담체에서는, 허니컴 구조체를 대형화하는 것을 목적으로 하고 있기 때문에, 허니컴 유닛의 단면적이, 200cm<sup>2</sup> 이상인 것이 기재되어 있지만, 급격한 온도 변화에 의한 열응력, 나아가 큰 진동 등이 가해지는 상황에서 사용했을 경우에는, 상기 기술한 바와 같이 용이하게 파손되고, 형상을 유지할 수 없어, 촉매 담체로서의 기능을 완수할 수 없다는 문제가 있었다.

**발명의 상세한 설명**

<6> 본 발명은, 이러한 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 촉매 성분을 고분산시킴과 함께 열충격이나 진동에 대한 강도를 높일 수 있는 허니컴 구조체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<7> 본 발명의 허니컴 구조체는, 상기 기술한 목적을 달성하기 위해서 이하의 수단을 채용하였다.

<8> 즉, 본 발명은, 복수의 관통공을 갖는 허니컴 유닛을 그 관통공이 개구되어 있지 않은 외면에서 시일재층을 끼워넣어 복수 접합시킨 허니컴 구조체로서, 상기 허니컴 유닛은, 적어도 무기 입자와 무기 섬유 및/또는 위스커를 함유하고, 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 단면적이 5~50cm<sup>2</sup> 이고, 상기 허니컴 유닛이 상기 시일재층에 의해 접합되고, 상기 관통공이 개구되어 있는 단부면 전체의 평면도(平面度)가 2.5mm 이하이고, 상기 시일재층에 의해 접합된 상기 허니컴 유닛끼리의 단부면의 단차가 2.0mm 이하인 것이다.

<9> 평면도란, 허니컴 유닛의 관통공이 개구되어 있는 면에서 복수의 유닛 단부면의 전체 단부면 중 가장 높은 유닛 단부면의 가장 높은 점과, 가장 낮은 유닛 단부면의 가장 낮은 점의 차이를 말한다. 또, 허니컴 유닛끼리의 단부면의 단차란, 시일재층에서 접합되어 있는 2개의 허니컴 유닛 중 일방의 유닛의 가장 높은 점과, 타방의 유닛의 가장 낮은 점과의 차이, 즉, 2개의 유닛 단부면에서 가장 큰 단차를 말한다. 이 허니컴 구조체에서는, 복수의 허니컴 유닛이 시일재층을 끼워넣어 접합된 구조를 취하기 때문에, 열충격이나 진동에 대한 강도를 높일 수 있다. 그 이유로는, 급격한 온도 변화 등에 의해 허니컴 구조체에 온도 분포가 발생했을 경우에도, 각각의 허니컴 유닛당 발생하는 온도차를 작게 억제할 수 있기 때문인 것으로 추정된다. 혹은, 열충격이나 진동을 시일재층에 의해 완화시킬 수 있게 되기 때문으로 추정된다. 또, 이 시일재층은, 열응력 등에 의해 허니컴 유닛에 크랙이 발생했을 경우에도, 크랙이 허니컴 구조체 전체로 확산되는 것을 막고, 추가로 허니컴 구조체의 프레임으로서의 역할도 하여, 허니컴 구조체로서의 형상을 유지하고, 촉매 담체로서의 기능을 잃지 않게 되는 것으로 생각된다. 허니컴 유닛의 크기는, 관통공이 개구되어 있는 면의 단면적이 5cm<sup>2</sup> 이상이면, 복수의 허니컴 유닛을 접합시키는 시일재층의 단면적이 작아지기 때문에 촉매를 담지하는 비표면적이 상대적으로 커짐과 함께 압력 손실이 작아지고, 단면적이 50cm<sup>2</sup> 이하이면, 유닛이 지나치게 크지 않아 각각의 허니컴 유닛에서 발생하는 열응력을 충분히 억제할 수 있다. 또, 시일재층에 의해 접합된 허니컴 유닛의 관통공이 개구되어 있는 면의 평면도가 2.5mm 이하이고, 시일재층에 의해 접합된 허니컴 유닛끼리의 단차가 2.0mm 이하이기 때문에, 시일재층에 의해 접합된 허니컴 유닛끼리의 단차로 발생하는 허니컴 구조체의 파손을 억제할 수 있다.

이 평면도가 2.5mm 이하이고, 또한 이 허니컴 유닛끼리의 단차가 2.0mm 이하이면, 예를 들어 허니컴 구조체의 운반 중이나 케이싱에 고정시켜 사용할 때에, 단차 부분에서의 파손 발생을 억제할 수 있다. 즉, 허니컴 유닛의 관통공이 개구되어 있는 면의 단면적을 5~50cm<sup>2</sup> 의 범위로 하고, 허니컴 유닛의 관통공에 대하여 수직인 면의 평면도를 2.5mm 이하, 시일재층에 의해 접합된 허니컴 유닛끼리의 단차를 2.0mm 이하로 함으로써, 비표면적을 크게 유지하면서 압력 손실을 작게 억제하여, 열응력에 대해서 충분한 강도를 가지고, 높은 내구성이 얻어져, 실용 가능한 레벨이 된다. 따라서, 이 허니컴 구조체에 의하면, 촉매 성분을 고분산시킴과 함께 열충격이나 진동에 대한 강도를 높일 수 있다. 여기서, 단면적이란, 허니컴 구조체가 단면적이 상이한 복수의 허니컴 유닛을 포함할 때에는, 허니컴 구조체를 구성하는 기본 유닛으로 되어 있는 허니컴 유닛의 단면적을 말하며, 통상, 허니컴 유닛의 단면적이 최대인 것을 말한다.

<10> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 허니컴 구조체의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 단면적에 대한 상기 허니컴 유닛의 상기 관통공에 대하여 수직인 면의 총단면적이 차지하는 비율이 85% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 비율이 85% 이상이면 시일재층의 단면적이 작아져, 허니컴 유닛의 총단면

적이 커지므로, 촉매를 담지하는 비표면적이 상대적으로 커짐과 함께, 압력 손실을 줄일 수 있다. 또, 이 비율이 90% 이상이면, 보다 압력 손실을 줄일 수 있다.

- <11> 본 발명의 허니컴 구조체는, 관통공이 개구되어 있지 않은 외주면을 덮는 코팅재층을 구비하고 있어도 된다. 이렇게 하면, 외주면을 보호하여 강도를 높일 수 있다.
- <12> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 상기 무기 입자는, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 몰라이트 및 제올라이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 입자를 들 수 있고, 이 중 알루미늄이 바람직하다. 이렇게 하면, 비표면적이 큰 허니컴 유닛을 비교적 용이하게 제작할 수 있다.
- <13> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 상기 무기 섬유 및 상기 위스커는, 알루미늄, 실리카, 탄화 규소, 실리카알루미늄, 유리, 티탄산 칼륨 및 붕산 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 섬유 및 위스커를 들 수 있고, 이 중, 실리카알루미늄 섬유가 바람직하다. 또, 상기 무기 섬유 및 상기 위스커는, 허니컴 유닛의 보강재로서의 기능을 가지고 있어도 된다. 이렇게 하면, 강도를 높인 허니컴 유닛을 비교적 용이하게 제작할 수 있다.
- <14> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 상기 허니컴 유닛은, 추가로 무기 바인더를 함유하여 제조되어 있는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 허니컴 유닛을 소성하는 온도를 낮추어도 충분한 강도를 얻을 수 있다. 허니컴 구조체에 함유되는 무기 바인더로는, 예를 들어 무기 졸이나 점토계 바인더 등을 들 수 있다. 이 중, 무기 졸로는, 예를 들어 알루미늄 졸, 실리카 졸, 티타니아 졸 및 몰유리 등에서 선택되는 1 종 이상의 무기 졸을 들 수 있다. 점토계 바인더로는, 예를 들어 백토, 카올린, 몬모틸로나이트, 복쇄구조형 점토(세피오라이트, 애터필사이트) 등에서 선택되는 1 종 이상의 점토계 바인더 등을 들 수 있다.
- <15> 본 발명의 허니컴 구조체는, 촉매 성분이 담지되어 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 촉매 성분은, 귀금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 산화물에서 선택되는 1 종 이상의 성분을 함유하고 있어도 된다. 귀금속으로는, 예를 들어 백금, 팔라듐, 로듐 등에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있고, 알칼리 금속으로는, 예를 들어 칼륨, 나트륨 등에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있고, 알칼리 토금속으로는, 예를 들어, 바륨 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은, 촉매 성분으로서 함유되어 있으면 되고, 예를 들어 화합물(염 등) 상태여도 된다. 또, 산화물로는, 예를 들어 페로브스카이트 구조를 갖는 것(LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> 등) 및 CeO<sub>2</sub> 등에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있다. 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물로는, 예를 들어 페로브스카이트 구조(일반식 ABO<sub>3</sub>)의 A 사이트가 La, Y 및 Ce 등에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며, 이 중 La 가 바람직하고, 일반식의 B 사이트가 Fe, Co, Ni 및 Mn 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 원소인 것 등을 들 수 있다. 또한, La<sub>0.75</sub>K<sub>0.25</sub>CoO<sub>3</sub> 등과 같이 A 사이트의 원소 중 일부를 K, Sr 및 Ag 등으로 치환해도 된다.
- <16> 본 발명의 허니컴 구조체는, 차량의 배기 가스 정화용 촉매 컨버터(예를 들어 삼원 촉매나 NO<sub>x</sub> 흡장 촉매)에 이용하는 것이 바람직하다.

**실시 예**

- <30> 이어서, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 도면을 이용하여 설명한다.
- <31> 우선, 본 실시 형태의 허니컴 구조체에 대하여 설명한다. 도 1 은 본 실시 형태의 허니컴 구조체 (10) 의 설명도이며, (a) 는 허니컴 유닛 (11) 의 사시도, (b) 는 허니컴 구조체 (10) 의 사시도이다. 이 허니컴 구조체 (10) 는, 엔진 배기 가스 중의 유해 물질(예를 들어, 탄화수소 HC, 일산화탄소 CO, 질소산화물 NO<sub>x</sub> 등)을 정화하는 기능을 가지는 촉매 컨버터용 허니컴 구조체로서 구성되어 있다. 이 허니컴 구조체 (10) 는, 길이 방향을 따라 병렬된 복수의 관통공 (12) 을 갖는 복수의 허니컴 유닛 (11) 과, 허니컴 유닛 (11) 을 관통공 (12) 이 개구되어 있지 않은 외면 (13) 에서 접합하는 시일재층 (14) 과, 시일재층 (14) 에 의해 접합된 복수의 허니컴 유닛 (11) 중 관통공 (12) 이 개구되어 있지 않은 외주면을 덮는 코팅재층 (16) 을 구비한다. 여기서, 허니컴 유닛 (11) 에는, 직방체상의 기본 유닛 (11a) 과 직방체상의 모서리가 곡면이 되도록 절삭된 변형 유닛 (11b) 이 있다. 이 중, 기본 유닛 (11a) 은, 허니컴 구조체 (10) 의 중심에 세로 2개, 가로 2개가 되도록 배치되며, 서로 이웃하는 기본 유닛 (11a) 의 외면 (13) 끼리가 시일재층 (14) 에 의해 접합되어 있다. 또, 변형 유닛 (11b) 은, 세로 2개, 가로 2개가 되도록 배치된 기본 유닛 (11a) 의 주위에 배치되어 서로 이웃하는 변형 유닛 (11b) 의 외면 (13) 끼리 또는 서로 이웃하는 변형 유닛 (11b) 과 기본 유닛 (11a) 과의 외면 (13) 끼리가 시일재층 (14) 에 의해 접합되어 있다. 이와 같이, 기본 유닛 (11a) 과 변형 유닛 (11b) 이 접

합되어 허니컴 구조체 (10) 는 그 외형이 원주상으로 형성되어 있다. 또한, 허니컴 구조체 (10) 를 구성하는 기본 유닛 (11a) 및 변형 유닛 (11b) 의 수는, 허니컴 구조체 (10) 나 허니컴 유닛 (11) 의 크기에 기초하여 임의의 수로 해도 된다. 또, 허니컴 구조체 (10) 의 외형은, 임의의 형상, 크기인 것이어도 되고, 예를 들어, 각주상 또는 타원주상이어도 된다.

<32> 허니컴 구조체 (10) 의 단위 체적당 비표면적은, 28000m<sup>2</sup>/L 이상인 것이 바람직하고, 35000m<sup>2</sup>/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 38000m<sup>2</sup>/L 인 것이 가장 바람직하다. 또, 촉매의 분산 한계를 고려하면, 단위 체적당 비표면적이 70000m<sup>2</sup>/L이하를 만족시키는 것이 바람직하다. 이 단위 체적당 비표면적은, 허니컴 유닛 (11) 의 BET 비표면적 측정에 의한 단위 중량당의 비표면적으로부터 허니컴 유닛의 단위 체적당 비표면적을 산출하여, 허니컴 구조체 (10) 의 전체 체적 중 허니컴 유닛 (11) 의 체적이 차지하는 비율을 곱한 것이다. 즉, 시일재층 (26) 은 배기 가스의 정화에 거의 기여하지 않는 부분이기 때문에, 이 시일재층 (26) 의 체적을 제외하고 허니컴 구조체 (10) 의 체적당 비표면적을 구한다. 이 단위 체적당 비표면적은, 후술하는 식 (1) 에 의해 구할 수 있다.

<33> 허니컴 구조체 (10) 는, 시일재층 (14) 에 의해 접합된 허니컴 유닛 (11) 의 관통공 (12) 이 개구되어 있는 면의 평면도 (이하 간단하게 평면도라고 한다) 가 2.5mm 이하이고, 시일재층 (14) 에 의해 접합된 허니컴 유닛 (11) 끼리의 단차 (이하 유닛 단차라고 한다) 가 2.0mm 이하로 형성되어 있다. 이 평면도가 2.5mm 이하이고, 또한 이 허니컴 유닛끼리의 단차가 2.0mm 이하이면, 예를 들어 허니컴 구조체의 운반 중이나 금속 케이싱에 고정시켜 사용할 때에 단차 부분에서의 파손 발생을 억제할 수 있다. 도 2 는 허니컴 구조체 (10) 를 측면에서 본 평면도와 유닛 단차의 설명도이다. 또한, 도 2 에서의 허니컴 구조체 (10) 는, 설명의 편의상 과장하여 표현하였다. 본 명세서에서는, 평면도란, 허니컴 구조체 (10) 의 관통공 (12) 이 개구되어 있는 단부면 중 가장 높은 점과 가장 낮은 점의 차이를 말한다. 예를 들어, 도 2 에서, 허니컴 유닛 (B) 의 가장 높은 점과 허니컴 유닛 (D) 의 가장 낮은 점의 차이 L 이 평면도이다. 또, 허니컴 유닛끼리의 단차 (유닛 단차) 란, 시일재층에서 접합되어 있는 2개의 허니컴 유닛 중 일방 유닛의 단부면 중 가장 높은 점과, 타방 유닛의 단부면 중 가장 낮은 점의 차이, 즉, 2개의 유닛의 단부면 중 가장 큰 단차를 말한다. 예를 들어, 도 2 에서, 허니컴 유닛 (A) 과 허니컴 유닛 (B) 의 유닛 단차는 X 이고, 허니컴 유닛 (B) 과 허니컴 유닛 (C) 의 유닛 단차는 Y 이고, 허니컴 유닛 (C) 과 허니컴 유닛 (D) 의 유닛 단차는 Z 이다. 이 평면도는, 2.0mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0mm 이하인 것이 가장 바람직하다. 또, 유닛 단차는, 1.0mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5mm 이하인 것이 가장 바람직하다.

<34> 이 허니컴 구조체 (10) 를 구성하는 허니컴 유닛 (11) 은, 관통공 (12) 이 개구되어 있는 면의 단면적이 5~50 cm<sup>2</sup> 로 형성되어 있다. 이 단면적이, 5cm<sup>2</sup> 이상이면, 복수의 허니컴 유닛 (11) 을 접합시키는 시일재층 (14) 의 단면적이 작아지기 때문에, 촉매를 담지하는 비표면적이 상대적으로 커짐과 함께 압력 손실이 작아지고, 단면적이 50cm<sup>2</sup> 이하이면, 유닛의 크기가 지나치게 크지 않아 각각의 허니컴 유닛에 발생하는 열충격을 충분히 억제할 수 있다. 단면적이 5~50cm<sup>2</sup> 범위이면, 허니컴 구조체에 대한 시일재층이 차지하는 비율을 조절할 수 있게 된다. 이에 의해, 허니컴 구조체의 단위 체적당 비표면적을 크게 유지할 수 있어, 촉매 성분을 고분산시키는 것이 가능해짐과 함께, 열충격이나 진동 등의 외력이 가해져도 허니컴 구조체로서의 형상을 유지할 수 있다. 또한, 압력 손실이 작아지는 점에서도 단면적은 5cm<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하다.

<35> 허니컴 유닛 (11) 의 형상은, 허니컴 유닛 (11) 끼리를 접합시키기 쉬운 형상인 것이 바람직하고, 관통공 (12) 이 개구되어 있는 면의 단부면이 정사각형이나 직사각형이나 육각형이나 부채꼴인 것이어도 된다. 허니컴 유닛 (11) 은, 도 1 의 (a) 에서 앞측으로부터 안측을 향하여 관통공 (12) 을 다수 가지고, 관통공 (12) 을 갖지 않는 외면 (13) 을 갖는다. 관통공 (12) 끼리 사이의 벽 두께는, 0.05~0.35mm 범위가 바람직하고, 0.10~0.30mm 가 보다 바람직하고, 0.15~0.25mm 가 가장 바람직하다. 벽 두께가 0.05mm 이상이면 허니컴 유닛 (11) 의 강도가 향상되고, 0.35mm 이하이면, 배기 가스와의 접촉 면적이 커지기 때문에, 촉매 성능이 향상되기 때문이다. 또, 단위 단면적당 관통공의 수는, 15.5~186개/cm<sup>2</sup> (100~1200cps) 이 바람직하고, 46.5~170.5개/cm<sup>2</sup> (300~1100cps) 이 바람직하고, 62.0~155개/cm<sup>2</sup> (400~1000cps) 이 가장 바람직하다. 관통공의 수가 15.5개/cm<sup>2</sup> 이상이면, 허니컴 유닛 (11) 내부의 배기 가스와 접촉하는 벽의 면적이 커지고, 186개/cm<sup>2</sup> 이하이면, 압력 손실이 낮아져, 허니컴 유닛 (11) 의 제작이 쉽기 때문이다. 허니컴 유닛에 형성되는 관통공의 형상은, 단부면을 대략 삼각형이나 대략 육각형으로 해도 된다.

<36> 이 허니컴 유닛 (11) 은, 무기 입자로서의 알루미늄이나 무기 섬유로서의 실리카-알루미늄 섬유와 무기 바인더로서의 실리카 졸 기원의 실리카를 함유하고 있다. 또한, 허니컴 유닛 (11) 에 함유되는 무기 입자는, 예를 들어, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 멀라이트 및 제올라이트 등이어도 된다. 허니컴 구조체 (10)

에 함유되는 무기 입자의 양은, 30~97중량% 가 바람직하고, 30~90중량% 가 보다 바람직하고, 40~80중량% 가 더욱 바람직하고, 50~75중량% 가 가장 바람직하다. 무기 입자의 함유량이 30중량% 이상이면 비표면적 향상에 기여하는 무기 입자의 양을 상대적으로 많이 할 수 있기 때문에, 허니컴 구조체로서의 비표면적이 커서 촉매 성분을 담지할 때에 촉매 성분을 고분산시킬 수 있고, 90중량% 이하이면 강도 향상에 기여하는 무기 섬유의 양을 상대적으로 많이 할 수 있기 때문에 허니컴 구조체의 강도를 향상시킬 수 있다.

<37> 허니컴 유닛 (11) 에 함유되는 무기 섬유는, 알루미늄아 외에, 예를 들어, 실리카, 탄화 규소, 유리, 티탄산 칼륨 및 봉산 알루미늄 등의 무기 섬유 및 위스커 등이어도 된다. 허니컴 구조체 (10) 에 함유되는 무기 섬유의 양은, 3~70중량% 가 바람직하고, 3~50중량% 가 보다 바람직하고, 5~40중량% 가 더욱 바람직하고, 8~30중량% 가 가장 바람직하다. 무기 섬유의 함유량이 3중량% 이상이면 허니컴 구조체의 강도가 향상되고, 50중량% 이하이면 비표면적 향상에 기여하는 무기 입자 등의 양을 상대적으로 많게 할 수 있기 때문에, 허니컴 구조체로서의 비표면적이 커서 촉매 성분을 담지할 때에 촉매 성분을 고분산시킬 수 있다. 또, 무기 섬유 및 위스커의 에스펙트비는, 2~1000 인 것이 바람직하고, 5~800 인 것이 보다 바람직하고, 10~500 인 것이 가장 바람직하다. 무기 섬유 및 위스커의 에스펙트비가 2 이상이면 허니컴 구조체 (10) 의 강도를 높일 수 있고, 1000 이하이면 성형시에 성형용 금형에 막힘 등을 발생시키기 어려워 성형하기 쉬워진다. 여기서, 무기 섬유 및 위스커의 에스펙트비에 분포가 있을 때에는, 그 평균치로 해도 된다.

<38> 제조시에 허니컴 유닛 (11) 에 함유되는 무기 바인더로는, 예를 들어, 무기 졸이나 점토계 바인더 등을 들 수 있다. 이 중, 무기 졸은, 예를 들어 알루미늄아 졸, 티타니아 졸 및 물유리 등이어도 된다. 점토계 바인더는, 예를 들어 백토, 카올린, 몬모릴로나이트, 복쇄구조형 점토 (세피오라이트, 애터필자이트) 등이어도 된다. 또한, 알루미늄아 졸, 실리카 졸 및 물유리, 티타니아 졸은, 그 후의 처리에 의해 각각 알루미늄아, 실리카, 티타니아 등이 된다. 허니컴 구조체 (10) 에 함유되는 무기 바인더의 양은, 허니컴 구조체 (10) 에 함유되는 고형분으로서 50중량% 이하가 바람직하고, 5~50중량% 가 보다 바람직하고, 10~40중량% 가 더욱 바람직하고, 15~35 중량% 가 가장 바람직하다. 무기 바인더의 함유량이 50중량% 이하이면 성형성이 향상된다. 또한, 허니컴 구조체 (10) 는, 무기 바인더를 함유하지 않는 것으로 해도 된다.

<39> 이어서, 상기 기술한 본 발명의 허니컴 구조체 (10) 의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다. 우선, 상기 기술한 무기 입자, 무기 섬유 및/또는 위스커와 무기 바인더를 주성분으로 하는 원료 페이스트를 이용하여 압출 성형 등을 행하여, 허니컴 유닛 성형체를 제작한다. 원료 페이스트에는, 이들 외에 유기 바인더, 분산매 및 성형 보조제를 성형성에 맞추어 적절하게 첨가해도 된다. 유기 바인더로는, 예를 들어, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 페놀 수지 및 에폭시 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 바인더를 들 수 있다. 유기 바인더의 배합량은, 무기 입자와 무기 섬유 및/또는 위스커와 무기 바인더의 합계 100중량부에 대해서, 1~10중량% 가 바람직하다. 분산매로는, 예를 들어, 물, 유기 용매 (벤젠 등) 및 알콜 (메탄올 등) 등을 들 수 있다. 성형 보조제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 텍스트린, 지방산, 지방산 비누 및 폴리알콜을 들 수 있다.

<40> 원료 페이스트는, 혼합·혼련하는 것이 바람직하며, 예를 들어, 믹서나 애틀라이터 등을 이용하여 혼합해도 되고, 니더 등으로 충분히 혼련해도 된다. 원료 페이스트를 성형하는 방법은, 예를 들어, 압출 성형 등에 의해 관통공을 갖는 형상으로 성형하는 것이 바람직하다. 이 때, 관통공 (12) 이 개구되어 있는 면의 단면적이 5~50cm<sup>2</sup> 가 되도록 성형한다. 또한, 성형 형상은, 임의의 형상으로 할 수 있으나, 각주상 등이 바람직하다.

<41> 이어서, 얻어진 성형체는 건조시키는 것이 바람직하다. 건조에 이용하는 건조기는, 예를 들어, 마이크로파 건조기, 열풍 건조기, 유전 건조기, 감압 건조기, 진공 건조기 및 동결 건조기 등을 들 수 있다. 또, 얻어진 성형체는, 탈지시키는 것이 바람직하다. 탈지시키는 조건은, 성형체에 함유되는 유기물의 종류나 양에 따라 적절하게 선택하나, 대체로 400℃, 2hr 이 바람직하다. 또한, 얻어진 성형체는 소성하는 것이 바람직하다. 소성 조건으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 600~1200℃ 가 바람직하고, 600~1000℃ 가 보다 바람직하다. 이 이유는, 소성 온도가 600℃ 이상이면 무기 입자 등의 소결이 진행되어 허니컴 구조체 (10) 로서의 강도를 높일 수 있고, 1200℃ 이하이면 무기 입자 등의 소결이 지나치게 진행되지 않아, 단위 체적당 비표면적이 작아지는 것을 억제하여, 담지시키는 촉매 성분을 충분히 고분산시킬 수 있기 때문이다. 이들 공정을 거쳐 복수의 관통공을 갖는 허니컴 유닛 (11) 을 얻을 수 있다.

<42> 이어서, 얻어진 허니컴 유닛 (11) 에 시일재층 (14) 이 되는 시일재 페이스트를 도포하여 허니컴 유닛 (11) 을 순차적으로 접합시키고, 그 후 건조시키고, 고정화시켜, 소정 크기의 허니컴 유닛 접합체를 제작해도 된다.

허니컴 유닛 (11) 을 접합시킬 때에, 유닛의 길이가 대략 동일한 길이의 유닛을 선별하여 접합시키는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 허니컴 구조체 (10) 양단의 평면도를 2.5mm 이하로 하기 쉽다. 또, 허니컴 유닛 (11) 을 접합시킬 때에, 허니컴 유닛 (11) 끼리에게 단차가 발생하지 않도록 편측의 면을 가지런히 하여 시일재 페이스트로 접합 시켜도 된다. 이렇게 하면, 예를 들어 배기의 상류측에 평면도가 2.5mm 이하, 유닛 단차가 2.0mm 이하가 되는 단부면을 배치하여 사용 중인 허니컴 구조체 (10) 의 파손을 억제할 수 있다. 시일재로는, 예를 들어, 상기 기술한 무기 바인더와 무기 입자를 혼합한 것이나, 무기 바인더와 무기 섬유를 혼합한 것이나, 무기 바인더와 무기 입자와 무기 섬유를 혼합한 것 등을 이용할 수 있다. 또, 이들 시일재에 유기 바인더를 첨가한 것으로 해도 된다. 유기 바인더로는, 예를 들어, 폴리비닐알콜, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 바인더를 들 수 있다.

<43> 허니컴 유닛 (11) 을 접합시키는 시일재층 (14) 의 두께는, 0.5~2mm 가 바람직하다. 시일재층 (14) 의 두께가 0.5mm 이상이면 충분한 접합 강도가 얻어지기 때문이다. 또, 시일재층 (14) 은 촉매 담체로서 기능하지 않는 부분이기 때문에, 2mm 이하이면, 허니컴 구조체 (10) 의 단위 체적당 비표면적의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 촉매 성분을 담지했을 때에 충분히 고분산시킬 수 있다. 또, 시일재층 (14) 의 두께가 2mm 이하이면, 압력 손실이 작아진다. 또한, 접합시키는 허니컴 유닛 (11) 의 수는, 허니컴 촉매로서 사용하는 허니컴 구조체 (10) 의 크기에 맞추어 적절하게 결정하면 된다. 또, 허니컴 유닛 (11) 을 시일재에 의해 접합시킨 접합체는 허니컴 구조체 (10) 의 크기에 맞추어, 적절하게 절단·연마 등을 해도 된다. 또한, 여기에서는, 허니컴 유닛 (11) 을 접합시킬 때에 평면도가 2.5mm 이하, 유닛 단차가 2.0mm 이하가 되도록 했지만, 허니컴 유닛 (11) 을 접합시킨 후, 적어도 일방의 단부면을 다이아몬드 커터 등의 절단기를 이용하여 절단하거나 연마 장치 등을 이용하여 연마함으로써 평면도가 2.5mm 이하, 유닛 단차가 2.0mm 이하가 되도록 해도 된다.

<44> 허니컴 구조체 (10) 의 관통공 (12) 이 개구되어 있지 않은 외주면 (측면) 에 코팅재를 도포하여 건조시키고, 고정화시켜, 코팅재층 (16) 을 형성해도 된다. 이렇게 하면, 외주면을 보호하여 강도를 높일 수 있다. 코팅재는, 예를 들어, 시일재와 동일한 재료로 이루어지는 것이어도 되고, 상이한 재료로 이루어지는 것 이어도 된다. 또, 코팅재는, 시일재와 동일한 배합비로 해도 되고, 상이한 배합비로 해도 된다. 코팅재층 (16) 의 두께는, 0.1~2mm 인 것이 바람직하다. 0.1mm 이상이면, 외주면을 보호하여 강도를 높일 수 있고, 2mm 이하이면, 허니컴 구조체 (10) 로서의 단위 체적당 비표면적이 저하되지 않아, 촉매 성분을 담지했을 때에 충분히 고분산시킬 수 있다.

<45> 복수의 허니컴 유닛 (11) 을 시일재에 의해 접합시킨 후 (단, 코팅재층 (16) 을 형성했을 경우에는, 코팅재층 (16) 을 형성시킨 후) 에, 예비 소성하는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 시일재, 코팅재에 유기 바인더가 함유되어 있는 경우 등에는, 탈지 제거시킬 수 있기 때문이다. 예비 소성하는 조건은, 함유되는 유기물의 종류나 양에 따라 적절하게 결정해도 되지만, 대체로 700℃ 에서 2hr 이 바람직하다. 이렇게 하여 도 1 의 (b) 에 나타내는 허니컴 구조체 (10) 를 얻을 수 있다. 이 허니컴 구조체 (10) 는, 시일재층 (14) 에 의해 허니컴 유닛 (11) 을 접합시키고 원주상으로 절단한 후에 코팅재층 (16) 에 의해 허니컴 구조체 (10) 의 관통공 (12) 이 개구되어 있지 않은 외주면을 덮은 것이다. 또한, 예를 들어, 단부면이 부채꼴 형상이나 단부면이 정사각형 형상으로 허니컴 유닛 (11) 을 성형하고, 이들을 접합시켜 소정의 허니컴 구조체 형상 (도 1 의 (b) 에서는 원주상) 이 되도록 하여 절단·연마 공정을 생략해도 된다.

<46> 얻어진 허니컴 구조체 (10) 의 용도는, 차량의 배기 가스 정화용 촉매 컨버터의 촉매 담체로서 이용하는 것이 바람직하다. 또, 허니컴 구조체 (10) 에 촉매 성분을 담지하여 허니컴 촉매로 해도 된다. 촉매 성분으로는, 예를 들어, 귀금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 산화물 등이어도 된다. 귀금속으로는, 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있고, 알칼리 금속으로는, 예를 들어, 칼륨, 나트륨 등에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있고, 알칼리 토금속으로는, 예를 들어, 바륨 등을 들 수 있고, 산화물로는, 페로브스카이트 (La<sub>0.75</sub>K<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> 등) 및 CeO<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은, 촉매 성분으로 함유되어 있으면 되고, 예를 들어 화합물 (염 등) 상태이어도 된다. 얻어진 허니컴 촉매는, 예를 들어 자동차의 배기 가스 정화용 촉매 컨버터 (삼원 촉매나 NOx 흡장 촉매) 로서 이용할 수 있다. 또한, 촉매 성분의 담지는, 허니컴 구조체를 제작한 후에 담지시켜도 되고, 원료의 무기 입자 단계에서 담지시켜도 된다. 촉매 성분의 담지 방법은, 예를 들어 함침법 등에 의해 행해도 된다.

<47> 여기서, 디젤 엔진 배기 가스 정화용 촉매 담체로서 이용하는 경우, 탄화규소 등의 허니컴 구조를 가지고, 배기 가스 중의 입상 물질 (PM) 을 여과하여 연소 정화하는 기능을 가지는 디젤·파티클레이트·필터 (DPF) 와 병용하는 경우가 있지만, 이 때 허니컴 구조체 (10) 와 DPF 의 위치 관계는, 허니컴 구조체 (10) 가 전측이어도 되

고, 후측이어도 된다. 전측에 설치되었을 경우에는, 허니컴 구조체 (10) 가 발열을 수반하는 반응을 나타내는 경우에, 후측의 DPF 에 전해져, DPF 재생시의 승온을 촉진시킬 수 있다. 또, 후측에 설치되었을 경우에는, 배기 가스 중의 PM 이 DPF 에 의해 여과되어 본 발명의 허니컴 구조체의 관통공을 통과하기 때문에, 잘 막히지 않고, 또한 DPF 에서 PM 을 연소시킬 때에 불완전 연소에 의해 발생한 가스 성분에도 허니컴 구조체 (10) 를 이용하여 처리할 수 있기 때문이다. 또한, 이 허니컴 구조체 (10) 는, 상기 기술한 기술 배경에 기재한 용도 등에 대해서 이용할 수 있는 것은 물론, 촉매 성분을 담지하지 않고 사용하는 용도 (예를 들어, 기체 성분이나 액체 성분을 흡착시키는 흡착재 등) 에도 특별히 한정되지 않고 이용할 수 있다.

<48> 이상 상세하게 기술한 본 실시 형태의 허니컴 구조체 (10) 에 의하면, 허니컴 유닛 (11) 의 관통공 (12) 에 대하여 수직인 면의 단면적이 5~50cm<sup>2</sup>, 허니컴 구조체 (10) 의 단부면 전체의 평면도가 2.5mm 이하, 유닛 단차가 2.0mm 이하로 형성되어 있기 때문에, 촉매 성분을 고분산시킴과 함께 열충격이나 진동에 대한 강도를 높일 수 있다.

<49> 이어서, 본 발명의 실시예를 실험예를 이용하여 설명한다. 이하에는, 여러 가지 조건으로 제작한 허니컴 구조체의 실험예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실험예에 아무런 한정도 되지 않는다.

<50> [실험예 1]

<51> 우선, 무기 입자로서의  $\gamma$  알루미나 입자 (평균 입경 2 $\mu$ m) 40중량%, 무기 섬유로서의 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경 10 $\mu$ m, 평균 섬유 길이 100 $\mu$ m, 애스펙트비 10) 10중량%, 무기 바인더로서의 실리카 졸 (고체 농도 30중량%) 50중량% 를 혼합하여, 얻어진 혼합물 100중량부에 대해서 유기 바인더로서 메틸셀룰로오스 6중량부, 가소제 및 윤활제를 소량 첨가하고 추가로 혼합·혼련하여 혼합 조성물을 얻었다. 이어서, 이 혼합 조성물을 압출 성형기에 의해 압출 성형하여, 생의 성형체를 얻었다.

<52> 그리고, 마이크로파 건조기 및 열풍 건조기를 이용하여 생의 성형체를 충분히 건조시키고, 400 $^{\circ}$ C 에서 2hr 유지하여 탈지시켰다. 그 후, 800 $^{\circ}$ C 에서 2hr 유지하여 소성하고, 각주상 (34.3mm $\times$ 34.3mm $\times$ 150mm), 셀 밀도가 93개/cm<sup>2</sup> (600cps), 벽 두께가 0.2mm, 셀 형상이 사각형 (정사각형) 인 허니컴 유닛 (11) 을 얻었다. 이 허니컴 유닛 (11) 의 외면 (13) 의 전자현미경 (SEM) 사진을 도 3 에 나타낸다. 이 허니컴 유닛 (11) 은, 원료 페이스트의 압출 방향을 따라 실리카-알루미나 섬유가 배향하고 있다는 것을 알 수 있다.

<53> 이어서,  $\gamma$  알루미나 입자 (평균 입경 2 $\mu$ m) 29중량%, 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 길이 10 $\mu$ m, 평균 섬유 길이 100 $\mu$ m) 7중량%, 실리카 졸 (고체 농도 30중량%) 34중량%, 카르복시메틸셀룰로오스 5중량% 및 물 25중량% 를 혼합하여 내열성 시일재 페이스트로 하였다. 이 시일재 페이스트를 이용하여 허니컴 유닛 (11) 을 접합시켰다. 관통공을 갖는 면 (정면이라고 한다. 이하 동일) 으로부터 본 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합시킨 접합체를 도 4 의 (a) 에 나타낸다. 이 접합체는, 상기 기술한 허니컴 유닛 (11) 의 외면 (13) 에 시일재층 (14) 의 두께가 1mm 가 되도록 시일재 페이스트를 도포하여 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합 고정화시킨 것이다.

이와 같이 접합체를 제작하여, 접합체의 정면이 대략 점대칭이 되도록 원주상으로 다이아몬드 커터를 이용하여 이 접합체를 절단하고, 관통공을 가지지 않는 원주형의 외표면에 상기 기술한 시일재 페이스트를 0.5mm 두께가 되도록 도포하여 외표면을 코팅하였다. 그 후, 120 $^{\circ}$ C 에서 건조시키고, 700 $^{\circ}$ C 에서 2hr 유지 하여 시일재층 및 코팅재층을 탈지시키고, 원주상 (직경 143.8mm $\Phi$  $\times$ 높이 150mm) 의 허니컴 구조체 (10) 를 얻었다. 이 허니컴 구조체 (10) 의 무기 입자 성분, 유닛 형상, 유닛 단면적, 유닛 면적 비율 (허니컴 구조체의 단면적에 대한 허니컴 유닛의 총단면적이 차지하는 비율을 말한다. 이하 동일), 시일재층 면적 비율 (허니컴 구조체의 단면적에 시일재층 및 코팅재층의 총단면적이 차지하는 비율을 말한다. 이하 동일) 등의 각 수치 등을 정리한 것을 표 1 에 나타낸다. 이 표 1 에는 후술하는 실험예 2~29 에 관한 내용도 정리하여 나타낸다. 표 1 에 나타낸 모든 샘플은, 무기 섬유가 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경 10 $\mu$ m, 평균 섬유 길이 100 $\mu$ m, 애스펙트비 10) 이며, 무기 바인더가 실리카 졸 (고체 농도 30중량%) 인 것이다.

표 1

| 샘플 <sup>1)</sup> | 무기입자           | 유닛 형상<br>cm | 유닛                     | 유닛         | 시일재층 <sup>2)</sup> |
|------------------|----------------|-------------|------------------------|------------|--------------------|
|                  |                |             | 단면적<br>cm <sup>2</sup> | 면적 비율<br>% | 면적 비율<br>%         |
| 실험예 1            | 알루미나           | 3.43cm각     | 11.8                   | 93.5       | 6.5                |
| 실험예 2            | 알루미나           | 2.00cm각     | 4.0                    | 89.7       | 10.3               |
| 실험예 3            | 알루미나           | 2.24cm각     | 5.0                    | 90.2       | 9.8                |
| 실험예 4            | 알루미나           | 7.09cm부채    | 39.5                   | 96.9       | 3.1                |
| 실험예 5            | 알루미나           | 7.10cm각     | 50.0                   | 95.5       | 4.5                |
| 실험예 6            | 알루미나           | 7.41cm각     | 55.0                   | 95.6       | 4.4                |
| 실험예 7            | 알루미나           | 일체물         | 162.0                  | 100.0      | 0                  |
| 실험예 8            | 티타니아           | 3.43cm각     | 11.8                   | 93.5       | 6.5                |
| 실험예 9            | 티타니아           | 2.00cm각     | 4.0                    | 89.7       | 10.3               |
| 실험예 10           | 티타니아           | 2.24cm각     | 5.0                    | 90.2       | 9.8                |
| 실험예 11           | 티타니아           | 7.09cm부채    | 39.5                   | 96.9       | 3.1                |
| 실험예 12           | 티타니아           | 7.10cm각     | 50.0                   | 95.5       | 4.5                |
| 실험예 13           | 티타니아           | 7.41cm각     | 55.0                   | 95.6       | 4.4                |
| 실험예 14           | 티타니아           | 일체물         | 162.0                  | 100.0      | 0                  |
| 실험예 15           | 실리카            | 3.43cm각     | 11.8                   | 93.5       | 6.5                |
| 실험예 16           | 실리카            | 2.00cm각     | 4.0                    | 89.7       | 10.3               |
| 실험예 17           | 실리카            | 2.24cm각     | 5.0                    | 90.2       | 9.8                |
| 실험예 18           | 실리카            | 7.09cm부채    | 39.5                   | 96.9       | 3.1                |
| 실험예 19           | 실리카            | 7.10cm각     | 50.0                   | 95.5       | 4.5                |
| 실험예 20           | 실리카            | 7.41cm각     | 55.0                   | 95.6       | 4.4                |
| 실험예 21           | 실리카            | 일체물         | 162.0                  | 100.0      | 0                  |
| 실험예 22           | 지르코니아          | 3.43cm각     | 11.8                   | 93.5       | 6.5                |
| 실험예 23           | 지르코니아          | 2.00cm각     | 4.0                    | 89.7       | 10.3               |
| 실험예 24           | 지르코니아          | 2.24cm각     | 5.0                    | 90.2       | 9.8                |
| 실험예 25           | 지르코니아          | 7.09cm부채    | 39.5                   | 96.9       | 3.1                |
| 실험예 26           | 지르코니아          | 7.10cm각     | 50.0                   | 95.5       | 4.5                |
| 실험예 27           | 지르코니아          | 7.41cm각     | 55.0                   | 95.6       | 4.4                |
| 실험예 28           | 지르코니아          | 일체물         | 162.0                  | 100.0      | 0                  |
| 실험예 29           | 코제라이트<br>+알루미나 | 일체물         | 162.0                  | 100.0      | 0                  |

1) 무기 섬유=실리카-알루미나 섬유 (직경10 μm, 길이100 μm, 애스펙트비10)

2) 코팅재층의 면적을 포함한다.

<54>

[실험예 2~7]

<56>

표 1에 나타내는 형상이 되도록 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10)를 제작하였다.

실험예 2, 3, 4의 접합체 형상을 각각 도 4의 (b), (c), (d)에 나타내고, 실험예 5, 6, 7의 접합체 형상을 각각 도 5의 (a), (b), (c)에 나타낸다. 실험예 7은, 허니컴 구조체 (10)를 일체 성형한 것이기 때문에, 접합 공정 및 절단 공정은 행하지 않았다.

<57>

[실험예 8~14]

<58>

무기 입자를 티타니아 입자 (평균 입경 2 μm)로 하고, 표 1에 나타내는 형상이 되도록 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 유닛 (11)을 제작하고, 이어서 시일재층과 코팅재층의 무기 입자를 티타니아 입자 (평균 입경 2 μm)로 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10)를 제작하였다. 또한, 실험예 8~11의 접합체 형상은 각각 도 4의 (a)~(d)의 것과 동일하고, 실험예 12~14의 접합체 형상은, 각각 도 5의 (a)~(c)의 것과 동일하다. 또, 실험예 14는, 허니컴 구조체 (10)를 일체 성형한 것이다.

<59>

[실험예 15~21]

<60>

무기 입자를 실리카 입자 (평균 입경 2 μm)로 하고, 표 1에 나타내는 형상이 되도록 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 유닛 (11)을 제작하고, 이어서 시일재층과 코팅재층의 무기 입자를 실리카 입자 (평균 입경 2 μm)로 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10)를 제작하였다. 또한, 실험예 15~18의 접합체 형상은 각각 도 4의 (a)~(d)의 것과 동일하고, 실험예 19~21의 접합체 형상은, 각각 도 5의 (a)~(c)의 것과 동일하다. 또, 실험예 21은, 허니컴 구조체 (10)를 일체 성형한 것이다.

<61>

[실험예 22~28]

<62>

무기 입자를 지르코니아 입자 (평균 입경 2 μm)로 하고, 표 1에 나타내는 형상이 되도록 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 유닛 (11)을 제작하고, 이어서 시일재층과 코팅재층의 무기 입자를 지르코니아 입자 (평균 입경 2 μm)로 한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10)를 제작하였다. 또한, 실험예 22~25의 접합체 형상은 각각 도 4의 (a)~(d)의 것과 동일하고, 실험예 26~28의 접합체 형상은,

각각 도 5 의 (a)~(c) 의 것과 동일하다. 또, 실험예 28 은, 허니컴 구조체 (10) 를 일체 성형한 것이다.

<63> [실험예 29]

<64> 관통공 내부에 촉매 담지층인 알루미늄을 형성시킨, 판매되는 원주상 (직경 143.8mmΦ×높이 150mm) 의 코제라이트 허니컴 구조체 (10) 를 실험예 29 로 하였다. 또한, 셀 형상은 육각형이며, 셀 밀도는, 62개/cm<sup>2</sup> (400cps) 이었다. 또한, 정면에서 본 허니컴 구조체의 형상은, 도 5 의 (c) 의 것과 동일하다.

<65> [실험예 30~34]

<66> 무기 섬유로서 표 2 에 나타내는 형상의 실리카-알루미나 섬유를 이용한 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 유닛 (11) 을 제작하고, 이어서 시일재층 (14) 과 코팅재층 (16) 의 실리카-알루미나 섬유를 허니컴 유닛 (11) 과 동일한 실리카-알루미나 섬유로 한 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 실험예 30~34 의 무기 섬유 (종류, 직경, 길이, 에스펙트비, 입경), 유닛 형상 및 유닛 단면적 등의 각 수치 등을 정리한 것을 표 2 에 나타낸다. 표 2 에 나타낸 모든 샘플은, 무기 입자가 γ 알루미나 입자이고, 무기 바인더가 실리카 졸 (고체 농도 30중량%) 이고, 유닛 면적 비율이 93.5%, 시일재층 면적 비율이 6.5% 인 것이다. 또한, 실험예 30~34 의 접합체 형상은, 도 4 의 (a) 의 것과 동일하다.

표 2

| 샘플 <sup>1)</sup> | 무기 섬유     |    |       | 유닛<br>형상 | 유닛 <sup>2)</sup><br>단면적 |      |
|------------------|-----------|----|-------|----------|-------------------------|------|
|                  | 종류        | 직경 | 길이    |          |                         |      |
|                  |           | μm | μm    |          |                         |      |
| 실험예 1            | 실리카알루미나섬유 | 10 | 100   | 10       | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |
| 실험예 3 0          | 실리카알루미나섬유 | 5  | 50    | 10       | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |
| 실험예 3 1          | 실리카알루미나섬유 | 10 | 20    | 2        | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |
| 실험예 3 2          | 실리카알루미나섬유 | 10 | 5000  | 500      | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |
| 실험예 3 3          | 실리카알루미나섬유 | 10 | 10000 | 1000     | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |
| 실험예 3 4          | 실리카알루미나섬유 | 10 | 20000 | 2000     | 3.43cm <sup>2</sup> 각   | 11.8 |

- 1) 무기 입자 = γ 알루미나 입자
- 2) 유닛 면적 비율 = 93.5%  
시일재층+코팅재층의 면적 비율 = 6.5%

<67>

<68> [실험예 35~38]

<69> 표 3 에 나타내는 바와 같이, 허니컴 유닛 (11) 의 단면적 및 허니컴 유닛 (11) 을 접합시키는 시일재층의 두께를 변경한 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 실험예 35~42 의 허니컴 구조체 (10) 의 무기 바인더의 종류, 유닛 단면적, 시일재층의 두께, 유닛 면적 비율, 시일재층 면적 비율 및 허니컴 유닛 (11) 의 소성 온도의 각 수치 등을 정리한 것을 표 3 에 나타낸다. 표 3 에 나타낸 모든 샘플은, 무기 입자가 γ 알루미나 입자 (평균 입경 2μm) 이며, 무기 섬유가 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경 10μm, 평균 섬유 길이 100μm, 에스펙트비 10) 이다. 또한, 실험예 35~36 의 접합체 형상은, 도 4 의 (a) 의 것과 동일하고, 실험예 37~38 의 접합체 형상은, 도 4 의 (c) 의 것과 동일하다.

표 3

| 샘플 <sup>1)</sup> | 무기 바인더<br>종류 | 유닛<br>단면적 | 시일재층<br>두께 | 유닛<br>면적 비율 | 시일재층 <sup>2)</sup><br>면적 비율 | 소성<br>온도 |
|------------------|--------------|-----------|------------|-------------|-----------------------------|----------|
|                  |              |           |            |             |                             |          |
| 실험예 3 5          | 실리카졸         | 11.8      | 2.0        | 89.3        | 10.7                        | 800      |
| 실험예 3 6          | 실리카졸         | 11.8      | 3.0        | 84.8        | 15.2                        | 800      |
| 실험예 3 7          | 실리카졸         | 5.0       | 2.0        | 83.5        | 16.5                        | 800      |
| 실험예 3 8          | 실리카졸         | 5.0       | 1.5        | 86.8        | 13.2                        | 800      |
| 실험예 3 9          | 알루미나졸        | 11.8      | 1.0        | 93.5        | 6.5                         | 800      |
| 실험예 4 0          | 세피오라이트       | 11.8      | 1.0        | 93.5        | 6.5                         | 800      |
| 실험예 4 1          | 애터필자이트       | 11.8      | 1.0        | 93.5        | 6.5                         | 800      |
| 실험예 4 2          | -            | 11.8      | 1.0        | 93.5        | 6.5                         | 1000     |

- 1) 무기 입자 = γ 알루미나 입자  
무기 섬유 = 실리카-알루미나 섬유 (직경 10 μm, 길이 100 μm, 에스펙트비 10)
- 2) 코팅재층의 면적을 포함한다.

<70>

<71> [실험예 39]

<72> 표 3 에 나타내는 바와 같이, 무기 바인더를 알루미나 졸 (고체 농도 30중량%) 로 한 것 외에는 실험예 1 과 동

일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다.

<73> [실험예 40~41]

<74> 표 3 에 나타내는 바와 같이, 무기 바인더를 세피오라이트 및 애터필자이트로 한 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 구체적으로는,  $\gamma$  알루미나 입자 (평균 입경  $2\mu\text{m}$ ) 40중량%, 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경  $10\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이  $100\mu\text{m}$ , 에스펙트비 10) 10중량%, 무기 바인더 15중량% 및 물 35중량% 를 혼합하고, 실험예 1 과 동일하게 유기 바인더, 가소제 및 윤활제를 첨가하고 성형·소성하여, 허니컴 유닛 (11) 을 얻었다. 이어서, 실험예 1 과 동일한 시일재 페이스트에 의해 이 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합시키고, 실험예 1 과 동일하게 이 접합체를 절단하고, 코팅재층 (16) 을 형성시켜, 원주상 (직경  $143.8\text{mm}\Phi \times$  높이  $150\text{mm}$ ) 의 허니컴 구조체 (10) 를 얻었다.

<75> [실험예 42]

<76> 표 3 에 나타내는 바와 같이, 무기 바인더를 혼합하지 않은 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 구체적으로는,  $\gamma$  알루미나 입자 (평균 입경  $2\mu\text{m}$ ) 50중량%, 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경  $10\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이  $100\mu\text{m}$ , 에스펙트비 10) 15중량% 및 물 35중량% 를 혼합하고, 실험예 1 과 동일하게 유기 바인더, 가소제 및 윤활제를 첨가하여 성형하고, 이 성형체를  $1000^\circ\text{C}$  에서 소성하여, 허니컴 유닛 (11) 을 얻었다. 이어서, 실험예 1 과 동일한 시일재 페이스트에 의해 이 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합시키고, 실험예 1 과 동일하게 이 접합체를 절단하고, 코팅재층 (16) 을 형성시켜, 원주상 (직경  $143.8\text{mm}\Phi \times$  높이  $150\text{mm}$ ) 의 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 또한, 실험예 39~42 의 접합체 형상은 모두 도 4 의 (a) 의 것과 동일하다.

<77> [실험예 43~49]

<78> 평면도 및 유닛 단차를 변화시킨 것 외에는 실험예 1 과 동일하게 하여 허니컴 구조체 (10) 를 제작하였다. 이 허니컴 구조체 (10) 의 유닛 형상, 유닛 단면적, 유닛 면적 비율, 시일재층 면적 비율, 평면도 및 유닛 단차 등의 각 수치 등을 정리한 것을 표 4 에 나타낸다. 이 표 4 에는 실험예 1~3, 5, 6 에 관한 내용도 정리하여 나타낸다. 표 4 에는, 유닛 단차는, 각 허니컴 구조체 (10) 에서의 단차의 최대치를 나타내었다. 표 4 에 나타낸 모든 샘플은, 무기 섬유가 실리카-알루미나 섬유 (평균 섬유 직경  $10\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이  $100\mu\text{m}$ , 에스펙트비 10) 이며, 무기 바인더가 실리카졸 (고체 농도 30중량%) 인 것이다. 또한, 실험예 43~49 의 접합체 형상은 모두 도 4 의 (a) 의 것과 동일하다.

표 4

| 샘플 <sup>1)</sup> | 유닛 형상   | 유닛 단면적          | 유닛 면적 비율 | 시일재층 <sup>2)</sup> 면적 비율 | 평면도 L | 유닛 <sup>3)</sup> 단차 |
|------------------|---------|-----------------|----------|--------------------------|-------|---------------------|
|                  | cm      | cm <sup>2</sup> | %        | %                        | mm    | mm                  |
| 실험예 1            | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 0.5   | 0.2                 |
| 실험예 2            | 2.00cm각 | 4.0             | 89.7     | 10.3                     | 0.5   | 0.2                 |
| 실험예 3            | 2.24cm각 | 5.0             | 90.2     | 9.8                      | 0.5   | 0.2                 |
| 실험예 5            | 7.10cm각 | 50.0            | 95.5     | 4.5                      | 0.5   | 0.5                 |
| 실험예 6            | 7.41cm각 | 55.0            | 95.6     | 4.4                      | 0.5   | 0.5                 |
| 실험예 4 3          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 1.5   | 0.5                 |
| 실험예 4 4          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 2.0   | 1.0                 |
| 실험예 4 5          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 2.5   | 1.0                 |
| 실험예 4 6          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 2.5   | 2.0                 |
| 실험예 4 7          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 2.5   | 2.5                 |
| 실험예 4 8          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 3.0   | 2.0                 |
| 실험예 4 9          | 3.43cm각 | 11.8            | 93.5     | 6.5                      | 3.0   | 2.5                 |

1) 무기 입자 =  $\gamma$ 알루미나 입자  
무기 섬유 = 실리카-알루미나 섬유 (직경  $10\mu\text{m}$ , 길이  $100\mu\text{m}$ , 에스펙트비 10)

2) 코팅재층의 면적을 포함한다.

3) 접합된 허니컴 유닛끼리의 단차 중, 가장 큰 단차

<79>

<80> [비표면적 측정]

<81> 실험예 1~49 의 허니컴 유닛 (11) 의 비표면적을 측정하였다. 우선 허니컴 유닛 (11) 및 시일재의 체적을 실측하고, 허니컴 구조체의 체적에 대하여 유닛 재료가 차지하는 비율 A (체적%) 를 계산하였다. 이어서 허니컴 유닛 (11) 의 단위 중량당 BET 비표면적 B ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 를 측정하였다. BET 비표면적은, BET 측정 장치 (시마즈 제작소 제조 Micromeritics 프로소브 II-2300) 를 이용하여, 일본 공업 규격에 정해진 JIS-R-1626 (1996) 에 준하여 1 점법에 의해 측정하였다. 측정에는, 원주 형상의 소편 (직경  $15\text{mm}\Phi \times$  높이  $15\text{mm}$ ) 으로

잘라낸 샘플을 이용하였다. 그리고, 허니컴 유닛 (11) 의 겉보기 밀도 C (g/L) 를 허니컴 유닛 (11) 의 중량과 외형의 체적으로부터 계산하고, 허니컴 구조체의 단위 체적당 비표면적 S (m<sup>2</sup>/L) 를, 다음 식 (1) 로부터 구하였다. 또한, 여기서 허니컴 구조체의 비표면적은, 허니컴 구조체의 겉보기 체적당 비표면적을 말한다.

<82>  $S (m^2/L) = (A/100) \times B \times C$  ; 식 (1)

<83> [열충격·진동 반복 시험]

<84> 실험예 1~49 의 허니컴 구조체의 열충격·진동 반복 시험을 행하였다. 열충격 시험은, 알루미늄아 섬유로 이루어지는 단열재의 알루미늄아 매트 (미즈비시 화학 제조 마프텍, 46.5cm×15cm 두께 6mm) 를 허니컴 구조체의 외주면에 감고, 금속 케이싱 (21) 에 넣은 상태에서 600℃ 로 설정된 소성로에 투입하고, 10분간 가열하고, 소성로로부터 꺼내어 실온까지 급랭시켰다. 이어서, 허니컴 구조체를 이 금속 케이싱에 넣은 채로 진동 시험을 행하였다. 도 6 은 진동 시험에 이용한 진동 장치 (20) 의 설명도이며, (a) 가 정면도, (b) 가 측면도이다.

허니컴 구조체를 넣은 금속 케이싱 (21) 을 대좌 (22) 상에 두고, 대략 U 자상의 고정구 (23) 를 나사 (24) 에 의해 조여 금속 케이싱 (21) 을 고정시켰다. 그러면, 금속 케이싱 (21) 은, 대좌 (22) 와 고정구 (23) 와 일체가 된 상태에서 진동할 수 있게 된다. 진동 시험은, 주파수 160Hz, 가속도 30G, 진폭 0.58mm, 유지시간 10hr, 실온, 진동 방향 Z 축 방향 (상하) 의 조건으로 행하였다. 이 열충격 시험과 진동 시험을 교대로 각각 10회 반복하고, 시험 전의 허니컴 구조체의 중량 T<sub>0</sub> 과 시험 후의 중량 T<sub>i</sub> 를 측정하여, 다음 식 (2) 를 이용하여 중량 감소율 G 를 구하였다.

<85>  $G (\text{중량}\%) = 100 \times (T_0 - T_i) / T_0$  ; 식 (2)

<86> [압력 손실 측정]

<87> 실험예 1~49 의 허니컴 구조체의 압력 손실을 측정하였다. 압력 손실 측정 장치 (40) 를 도 7 에 나타낸다. 측정 방법은, 2L 의 코먼 레일식 디젤 엔진의 배기관에 알루미늄아 매트를 감은 허니컴 구조체를 금속 케이싱에 넣어 배치하고, 허니컴 구조체의 전후에 압력계를 부착했다. 또한, 측정 조건은, 엔진 회전수를 1500rpm, 토크 50Nm 으로 설정하고, 운전 개시로부터 5분 후의 차압을 측정하였다.

<88> [평면도·유닛 단차 측정]

<89> 실험예 1~3, 5, 6, 43~49 의 평면도 및 유닛 단차를 측정하였다. 평면도는, JIS-B0621 (1984) 을 참고로 하고, 미즈토요 (주) 제조 삼차원 측정기 (FALCIO916) 를 이용하고, 프로브 (56) 로서 TP2 를 사용하여 측정하였다. 도 8 은 평면도 측정의 설명도이며, (a) 가 임시 기준점의 설정, (b) 가 XY 축의 설정이다. 측정 방법을 구체적으로 설명한다. 우선, 허니컴 구조체 (10) 를 고정시킨 후, 허니컴 구조체 (10) 의 단부면에서, 프로브 (56) 를 이용하여 4점 평면 측정을 행하여 임시 기준점을 설정하고 (도 8 의 (a)), 이 단부면의 XY 축의 원점 0 를 설정하고 (도 8 의 (b)), 그 원점 0 로부터 X 축 방향 및 Y 축 방향으로 프로브 (56) 를 주사하여 임의의 포인트에서 측정하고, 측정한 단부면에서의 가장 높은 포인트와 가장 낮은 포인트의 값의 차이로부터 평면도를 구하였다. 또한, 측정한 포인트가 허니컴 구조체 (10) 의 어느 허니컴 유닛 (11) 의 것인지를 해석함으로써 유닛 단차도 구하였다.

<90> [가스 유통 후의 중량 감소율 측정]

<91> 실험예 1~3, 5, 6, 43~49 의 허니컴 구조체의 가스 유통 후의 중량 감소율 측정 시험을 행하였다. 이 시험은, 도 7 에 나타낸 압력 손실 측정 장치 (40) 를 이용하여, 소정 시간 배기 가스를 유통시킨 후에 허니컴 구조체 (10) 의 중량 변화를 측정하는 시험이다. 측정 방법은, 2L 의 코먼 레일식 디젤 엔진의 배기관에 알루미늄아 매트를 감은 허니컴 구조체를, 평면도를 측정한 단부면이 배기 가스의 상류에 위치하도록 금속 케이싱에 고정시켜 배치하였다. 측정 조건으로서 엔진 회전수를 3000rpm, 토크를 50Nm 으로 설정하고, 그 측정 조건에서 엔진을 120시간 연속 운전하였다. 그 후, 허니컴 구조체 (10) 를 금속 케이싱으로부터 꺼내어, 시험 전의 허니컴 구조체의 중량 W<sub>0</sub> 와 시험 후의 중량 W<sub>i</sub> 를 측정하고, 다음 식 (3) 을 이용하여 중량 감소율 F 를 구하였다.

<92>  $F (\text{중량}\%) = 100 \times (W_0 - W_i) / W_0$  ; 식 (3)

<93> [실험 결과]

<94> 실험예 1~29 및 실험예 35~38 의 무기 입자 성분, 유닛 단면적, 유닛 면적 비율, 허니컴 유닛의 비표면적, 허니컴 구조체의 비표면적 S, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 및 압력 손실의 각 수치 등을 정리한 것을

표 5 에 나타내며, 허니컴 유닛의 단면적을 가로축으로 하고, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 및 압력 손실을 세로축으로 하여 플롯한 것을 도 9 에 나타내고, 유닛 면적 비율을 가로축으로 하고, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 및 압력 손실을 세로축으로 하여 플롯한 것을 도 10 에 나타낸다. 표 5 및 도 9 에 나타낸 실험에 1~29 및 실험에 35~38 의 측정 결과로부터 분명한 바와 같이, 무기 입자, 무기 섬유 및 무기 바인더를 주성분으로 하고, 허니컴 유닛 (11) 의 단면적을 5~50cm<sup>2</sup> 범위로 하면, 허니컴 구조체의 단위 체적당 비표면적이 커져, 열충격·진동에 대한 충분한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다. 또, 도 10 에 나타내는 바와 같이, 무기 입자, 무기 섬유 및 무기 바인더를 주성분으로 하고, 허니컴 유닛 (11) 의 단면적을 50cm<sup>2</sup> 이하의 범위로 하고, 유닛 면적 비율을 85% 이상으로 하면, 허니컴 유닛의 비표면적에 대해서, 허니컴 구조체의 단위 체적당 비표면적을 크게 할 수 있어, 열충격·진동에 대한 충분한 강도가 얻어지고, 낮은 압력 손실을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 특히 유닛 면적 비율이 90% 이상에서 압력 손실의 저하가 현저하였다.

표 5

| 샘플*    | 무기입자  | 유닛              | 유닛    | 유닛의               | 구조체의              | 열충격·   | 압력  |
|--------|-------|-----------------|-------|-------------------|-------------------|--------|-----|
|        |       | 단면적             | 면적 비율 | 비표면적              | 비표면적 S            | 진동 시험의 | 손실  |
|        |       | cm <sup>2</sup> | %     | m <sup>2</sup> /L | m <sup>2</sup> /L | 중량%    | kPa |
| 실험에 1  | 알루미나  | 11.8            | 93.5  | 42000             | 39270             | 0      | 2.4 |
| 실험에 2  | 알루미나  | 4.0             | 89.7  | 42000             | 37674             | 0      | 2.8 |
| 실험에 3  | 알루미나  | 5.0             | 90.2  | 42000             | 37884             | 0      | 2.5 |
| 실험에 4  | 알루미나  | 39.5            | 96.9  | 42000             | 40698             | 5      | 2.2 |
| 실험에 5  | 알루미나  | 50.0            | 95.5  | 42000             | 40110             | 3      | 2.3 |
| 실험에 6  | 알루미나  | 55.0            | 95.6  | 42000             | 40152             | 52     | 2.3 |
| 실험에 7  | 알루미나  | 162.0           | 100.0 | 42000             | 42000             | 70     | 2.1 |
| 실험에 8  | 티타니아  | 11.8            | 93.5  | 38000             | 35530             | 0      | 2.4 |
| 실험에 9  | 티타니아  | 4.0             | 89.7  | 38000             | 34086             | 0      | 2.8 |
| 실험에 10 | 티타니아  | 5.0             | 90.2  | 38000             | 34276             | 0      | 2.5 |
| 실험에 11 | 티타니아  | 39.5            | 96.9  | 38000             | 36822             | 7      | 2.2 |
| 실험에 12 | 티타니아  | 50.0            | 95.5  | 38000             | 36290             | 5      | 2.3 |
| 실험에 13 | 티타니아  | 55.0            | 95.6  | 38000             | 36328             | 63     | 2.3 |
| 실험에 14 | 티타니아  | 162.0           | 100.0 | 38000             | 38000             | 90     | 2.1 |
| 실험에 15 | 실리카   | 11.8            | 93.5  | 41000             | 38335             | 0      | 2.4 |
| 실험에 16 | 실리카   | 4.0             | 89.7  | 41000             | 36777             | 0      | 2.8 |
| 실험에 17 | 실리카   | 5.0             | 90.2  | 41000             | 36982             | 0      | 2.5 |
| 실험에 18 | 실리카   | 39.5            | 96.9  | 41000             | 39729             | 4      | 2.2 |
| 실험에 19 | 실리카   | 50.0            | 95.5  | 41000             | 39155             | 3      | 2.3 |
| 실험에 20 | 실리카   | 55.0            | 95.6  | 41000             | 39196             | 42     | 2.3 |
| 실험에 21 | 실리카   | 162.0           | 100.0 | 41000             | 41000             | 65     | 2.1 |
| 실험에 22 | 지르코니아 | 11.8            | 93.5  | 41500             | 38803             | 0      | 2.4 |
| 실험에 23 | 지르코니아 | 4.0             | 89.7  | 41500             | 37226             | 0      | 2.8 |
| 실험에 24 | 지르코니아 | 5.0             | 90.2  | 41500             | 37433             | 0      | 2.5 |
| 실험에 25 | 지르코니아 | 39.5            | 96.9  | 41500             | 40214             | 5      | 2.2 |
| 실험에 26 | 지르코니아 | 50.0            | 95.5  | 41500             | 39633             | 3      | 2.3 |
| 실험에 27 | 지르코니아 | 55.0            | 95.6  | 41500             | 39674             | 57     | 2.3 |
| 실험에 28 | 지르코니아 | 162.0           | 100.0 | 41500             | 41500             | 83     | 2.1 |
| 실험에 29 | 코제라이트 | 162.0           | 100.0 | 25000             | 25000             | 0      | 2.9 |
|        |       | +알루미나           |       |                   |                   |        |     |
| 실험에 35 | 알루미나  | 11.8            | 89.3  | 42000             | 37506             | 0      | 3.1 |
| 실험에 36 | 알루미나  | 11.8            | 84.8  | 42000             | 35616             | 0      | 4.3 |
| 실험에 37 | 알루미나  | 5.0             | 83.5  | 42000             | 35070             | 0      | 4.4 |
| 실험에 38 | 알루미나  | 5.0             | 86.8  | 42000             | 36456             | 0      | 3.3 |

※ 무기 섬유=실리카-알루미나 섬유 (직경10 $\mu$ m, 길이100 $\mu$ m, 애스펙트비10)

<95>

<96>

이어서, 무기 섬유의 애스펙트비를 변화시킨 실험에 1, 30~34 에 대하여, 실리카-알루미나 섬유의 직경, 길이, 애스펙트비, 허니컴 유닛 (11) 의 비표면적, 허니컴 구조체 (10) 의 비표면적 S, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 및 압력 손실의 각 수치 등을 정리한 것을 표 6 에 나타내고, 실리카-알루미나 섬유의 애스펙트비를 가로축으로 하고, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 를 세로축으로 하여 플롯한 것을 도 11 에 나타낸다. 이 결과로부터 무기 섬유의 애스펙트비가 2~1000 범위일 때에 열충격·진동에 대한 충분한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

표 6

| 샘플 *    | 실리카-알루미나 섬유 |       |       | 유닛의<br>비표면적       | 구조체의<br>비표면적<br>S | 열충격·<br>진동 시험의<br>중량 감소율 G | 압력<br>손실<br>kPa |
|---------|-------------|-------|-------|-------------------|-------------------|----------------------------|-----------------|
|         | 직경 길이       |       | 에스펙트비 |                   |                   |                            |                 |
|         | μm          | μm    |       | m <sup>2</sup> /L | m <sup>2</sup> /L | 중량 %                       |                 |
| 실험예 1   | 10          | 100   | 10    | 42000             | 39270             | 0                          | 2.4             |
| 실험예 3 0 | 5           | 50    | 10    | 42000             | 39270             | 2                          | 2.4             |
| 실험예 3 1 | 10          | 20    | 2     | 42000             | 39270             | 8                          | 2.4             |
| 실험예 3 2 | 10          | 5000  | 500   | 42000             | 39270             | 4                          | 2.4             |
| 실험예 3 3 | 10          | 10000 | 1000  | 42000             | 39270             | 6                          | 2.4             |
| 실험예 3 4 | 10          | 20000 | 2000  | 42000             | 39270             | 25                         | 2.4             |

※ 무기 입자 = γ 알루미나 입자

<97>

<98>

이어서, 무기 바인더의 종류를 바꾸어 허니컴 유닛 (11) 을 제작한 실험예 39~41 및 무기 바인더를 혼합하지 않고 제작한 실험예 42 에 대하여, 무기 바인더의 종류, 허니컴 유닛 (11) 의 소성 온도, 유닛 면적 비율, 허니컴 유닛의 비표면적, 허니컴 구조체의 비표면적 S, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G 및 압력 손실의 각 수치 등을 정리한 것을 표 7 에 나타낸다. 이 결과로부터, 무기 바인더를 혼합하지 않을 때에는, 비교적 고온에서 소성하면 충분한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다. 또, 무기 바인더를 혼합할 때에는, 비교적 저온에서 소성해도 충분한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다. 또, 무기 바인더를 알루미나 줄이나 점토계 바인더로 해도, 허니컴 구조체 (10) 의 단위 체적당 비표면적을 크게 할 수 있어, 열충격·진동에 대한 충분한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

표 7

| 샘플 *    | 무기 바인더 | 유닛<br>면적<br>비율 | 소성<br>온도<br>°C | 유닛의<br>비표면적 | 구조체의<br>비표면적<br>S | 열충격·<br>진동 시험의<br>중량 감소율 G | 압력<br>손실<br>kPa   |
|---------|--------|----------------|----------------|-------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
|         |        |                |                |             |                   |                            |                   |
|         |        |                |                | 종류          | %                 | m <sup>2</sup> /L          | m <sup>2</sup> /L |
| 실험예 3 9 | 알루미나줄  | 93.5           | 800            | 42000       | 39270             | 0                          | 2.4               |
| 실험예 4 0 | 세피오라이트 | 93.5           | 800            | 42000       | 39270             | 0                          | 2.4               |
| 실험예 4 1 | 애터필자이트 | 93.5           | 800            | 42000       | 39270             | 0                          | 2.4               |
| 실험예 4 2 | -      | 93.5           | 1000           | 40000       | 37400             | 20                         | 2.4               |

※) 무기 입자 = γ 알루미나 입자  
무기 섬유=실리카-알루미나 섬유 (직경10 μm, 길이100 μm, 에스펙트비10)  
유닛 형상=3.43cm각

<99>

<100>

이어서, 허니컴 구조체 (10) 의 평면도 및 유닛 단차를 바꾸어 제작한 실험예 43~49 및 실험예 1~3, 5, 6 에 대하여, 유닛 면적 비율, 평면도, 유닛 단차, 허니컴 구조체의 단위 체적당 비표면적 S, 열충격·진동 반복 시험의 중량 감소율 G, 압력 손실 및 가스 유통 후의 중량 감소율 F 의 각 수치 등을 정리한 것을 표 8 에 나타내고, 평면도를 가로축으로 하고 가스 유통 후의 중량 감소율 F 를 세로축으로 하여 플롯한 것을 도 12 에 나타내고, 유닛 단차를 가로축으로 하고 가스 유통 후의 중량 감소율 F 를 세로축으로 하여 플롯한 것을 도 13 에 나타낸다. 또한, 도 12 및 도 13 에서는, 실험예의 번호를 표시해 두었다. 이 결과로부터, 평면도가 2.5 mm 이며 유닛 단차가 2.5mm 인 실험예 47 이나, 유닛 단차가 2.0mm 이어도 평면도가 3.0mm 인 실험예 48 에서는, 가스 유통 후의 중량 감소율이 크다는 것을 알았다. 즉, 유닛 단면적이 50cm<sup>2</sup> 이하, 평면도가 2.5mm 이하, 또한 유닛 단차가 2.0mm 이하인 실험예 1~3, 5 및 실험예 43~46 에서는, 충분한 열충격·진동에 대한 강도 및 충분한 가스 유통에 대한 강도가 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

표 8

| 샘플 <sup>1)</sup> | 유닛   | 평면도 | 유닛 <sup>2)</sup> | 구조체의              | 열충격·   | 압력  | 가스 유통 |
|------------------|------|-----|------------------|-------------------|--------|-----|-------|
|                  | 면적   | L   | 단차               | 비표면적              | 진동 시험의 | 손실  | 후의 중량 |
|                  | %    | mm  | mm               | S                 | 감소율 G  | kPa | 감소율   |
|                  |      |     |                  | m <sup>2</sup> /L | 중량 %   |     | 중량 %  |
| 실험예 1            | 93.5 | 0.5 | 0.2              | 39270             | 0      | 2.4 | 0     |
| 실험예 2            | 89.7 | 0.5 | 0.2              | 37674             | 0      | 2.8 | 0     |
| 실험예 3            | 90.2 | 0.5 | 0.2              | 37884             | 0      | 2.5 | 0     |
| 실험예 5            | 96.9 | 0.5 | 0.5              | 40110             | 3      | 2.3 | 0     |
| 실험예 6            | 95.5 | 0.5 | 0.5              | 40152             | 52     | 2.3 | 0     |
| 실험예 4 3          | 93.5 | 1.5 | 0.5              | 39270             | 0      | 2.4 | 0     |
| 실험예 4 4          | 93.5 | 2.0 | 1.0              | 39270             | 0      | 2.4 | 0     |
| 실험예 4 5          | 93.5 | 2.5 | 1.0              | 39270             | 0      | 2.4 | 0     |
| 실험예 4 6          | 93.5 | 2.5 | 2.0              | 39270             | 5      | 2.6 | 3     |
| 실험예 4 7          | 93.5 | 2.5 | 2.5              | 39270             | 5      | 2.5 | 10    |
| 실험예 4 8          | 93.5 | 3.0 | 2.0              | 39270             | 5      | 2.6 | 13    |
| 실험예 4 9          | 93.5 | 3.0 | 2.5              | 39270             | 7      | 2.6 | 15    |

1) 무기 입자 = γ 알루미나  
 무기 섬유=실리카-알루미나 섬유 (직경10 μm, 길이100 μm, 에스펙트비10)  
 유닛의 비표면적=42000m<sup>2</sup>/L

2) 접합된 허니컴 유닛끼리의 단차 중 가장 큰 단차

<101>

<102>

[허니컴 촉매]

<103>

실험예 1~49 의 허니컴 구조체 (10) 를 질산 백금 용액에 함침시켜, 허니컴 구조체 (10) 의 단위 체적당 백금 중량이 2g/L 가 되도록 조절하여 촉매 성분을 담지하고, 600℃ 에서 1hr 유지하여, 허니컴 촉매를 얻었다.

**산업상 이용 가능성**

<104>

본 발명은, 차량의 배기 가스 정화 촉매 컨버터용의 촉매 담체나, 기체 성분이나 액체 성분을 흡착시키는 흡착재 등으로서 이용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

<17>

도 1 은 허니컴 구조체 (10) 의 설명도이고, (a) 가 허니컴 유닛 (11) 의 사시도, (b) 가 허니컴 구조체 (10) 의 사시도.

<18>

도 2 는 허니컴 구조체 (10) 의 측면에서의 평면도와 유닛 단차의 설명도.

<19>

도 3 은 본 발명의 허니컴 유닛 (11) 의 외면 (13) 의 SEM 사진.

<20>

도 4 는 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합시킨 실험예의 설명도이고, (a) 가 실험예 1, (b) 가 실험예 2, (c) 가 실험예 3, (d) 가 실험예 4 의 도면.

<21>

도 5 는 허니컴 유닛 (11) 을 복수 접합시킨 실험예의 설명도이고, (a) 가 실험예 5, (b) 가 실험예 6, (c) 가 실험예 7 의 도면.

<22>

도 6 은 진동 장치 (20) 의 설명도이고, (a) 가 정면도, (b) 가 측면도.

<23>

도 7 은 압력 손실 측정 장치 (40) 의 설명도.

<24>

도 8 은 평면도 측정의 설명도이며, (a) 가 임시 기준점의 설정, (b) 가 XY 축의 설정도.

<25>

도 9 는 허니컴 유닛의 단면적과 중량 감소율 및 압력 손실과의 관계를 표시하는 도면.

<26>

도 10 은 유닛 면적 비율과 중량 감소율 및 압력 손실과의 관계를 표시하는 도면.

<27>

도 11 은 실리카-알루미나 섬유의 에스펙트비와 중량 감소율과의 관계를 표시하는 도면.

<28>

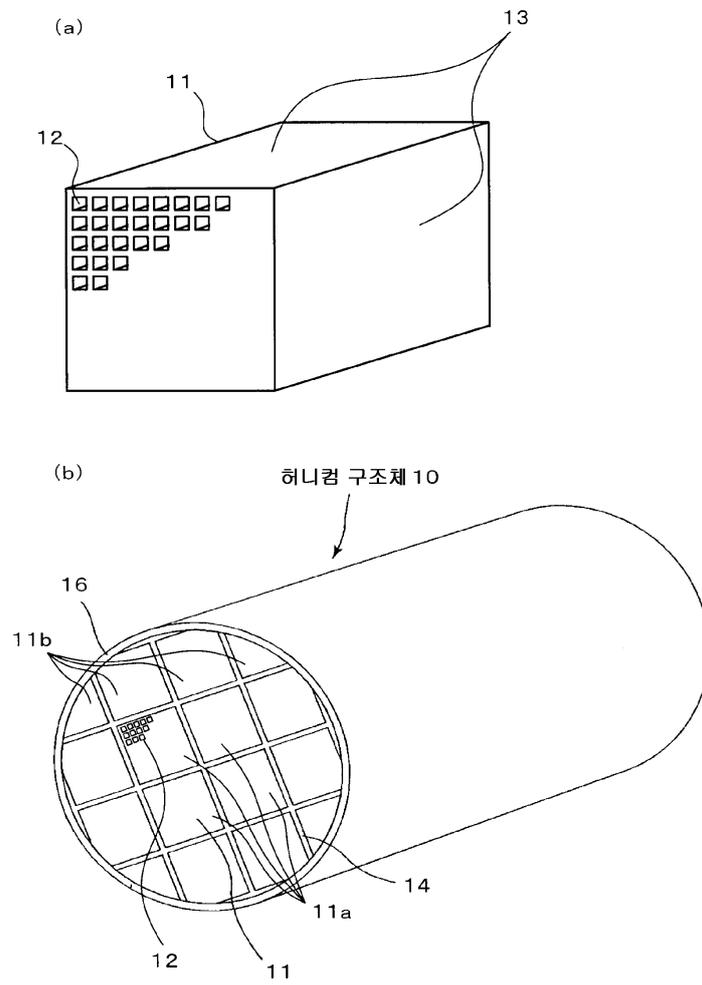
도 12 는 평면도와 가스 유통 후의 중량 감소율의 관계를 나타내는 도면.

<29>

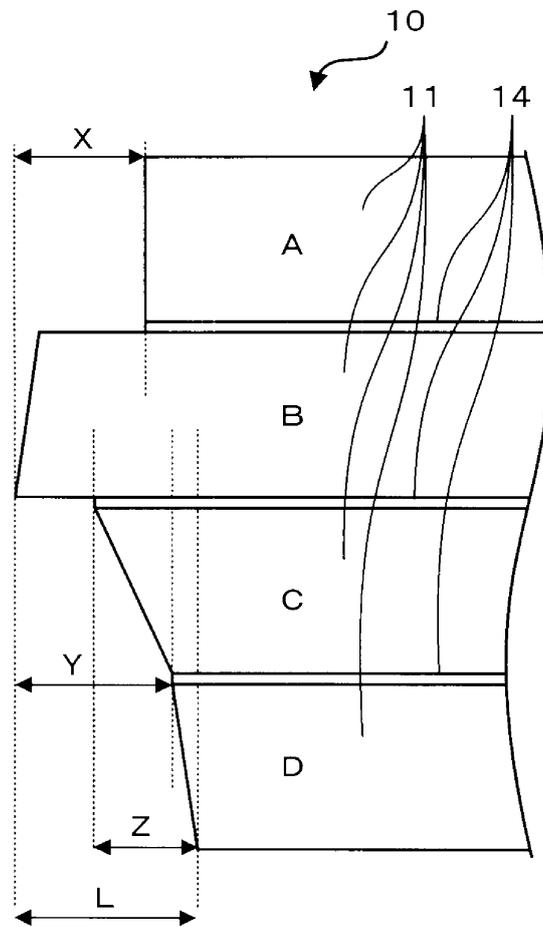
도 13 은 유닛 단차와 가스 유통 후의 중량 감소율의 관계를 나타내는 도면.

도면

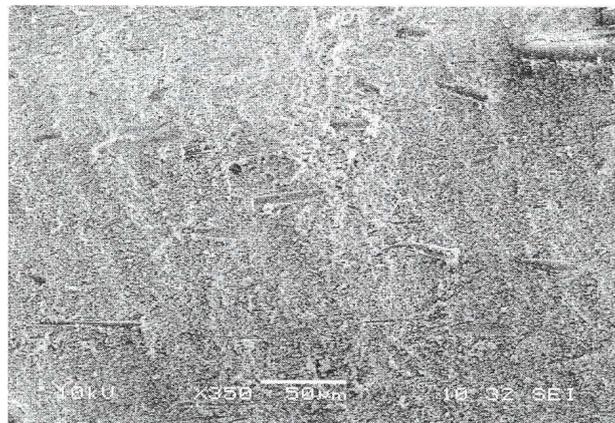
도면1



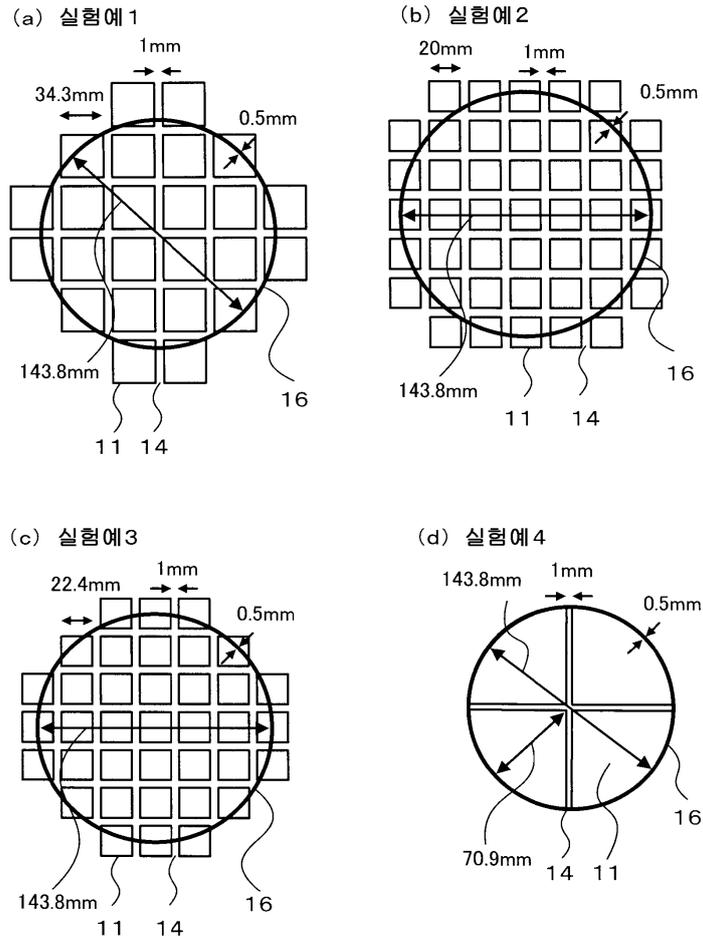
도면2



도면3

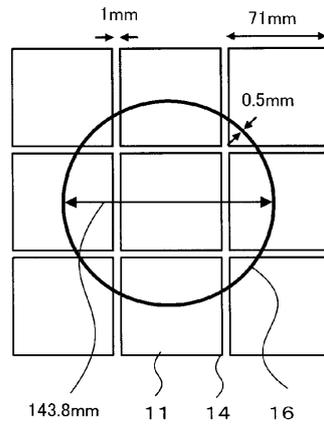


도면4

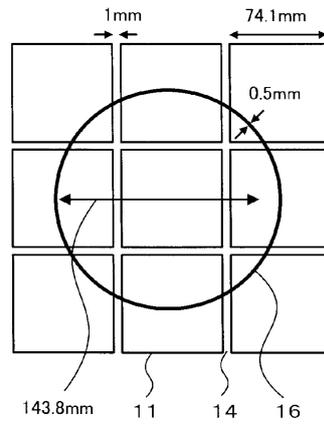


도면5

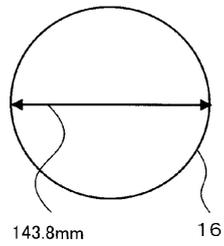
(a) 실험예 5



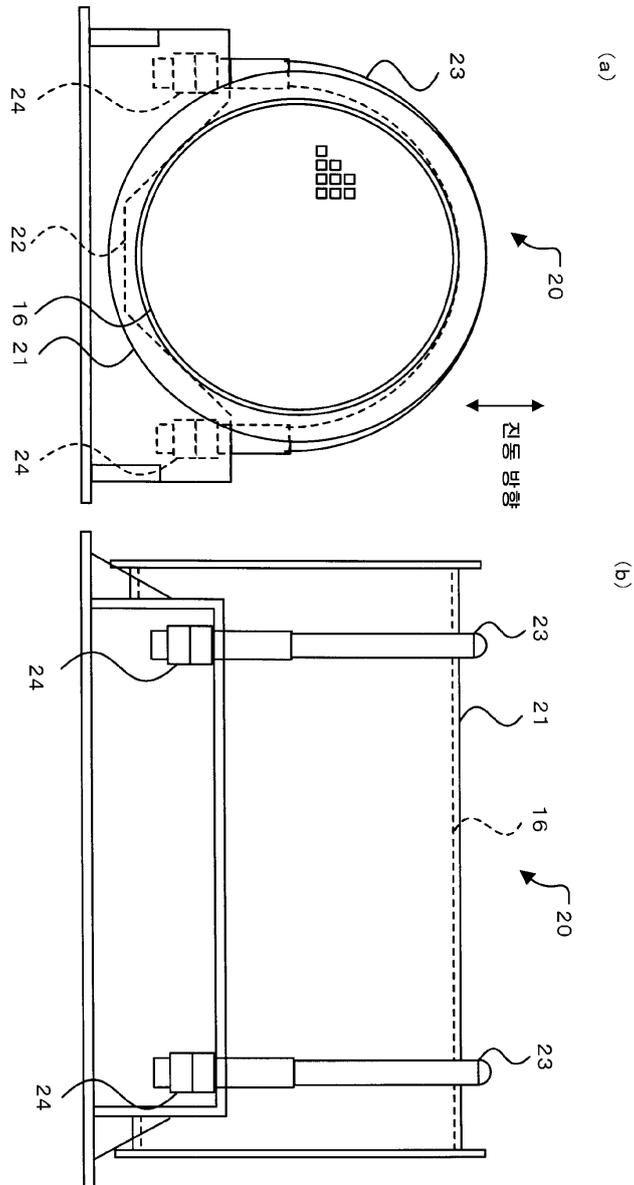
(b) 실험예 6



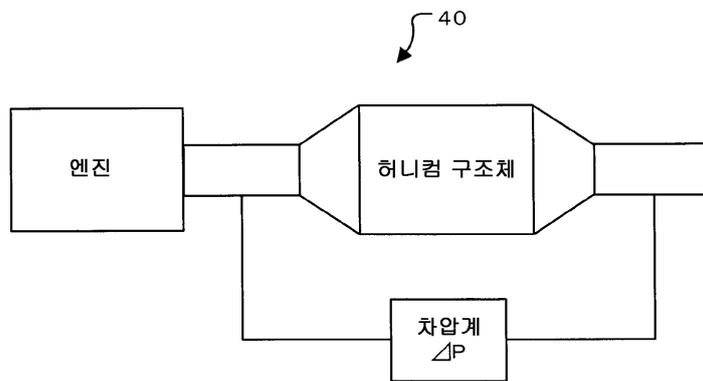
(c) 실험예 7



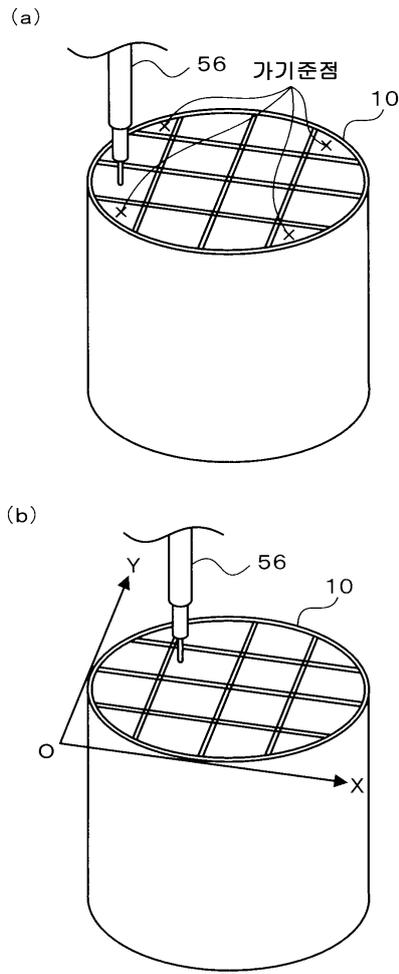
도면6



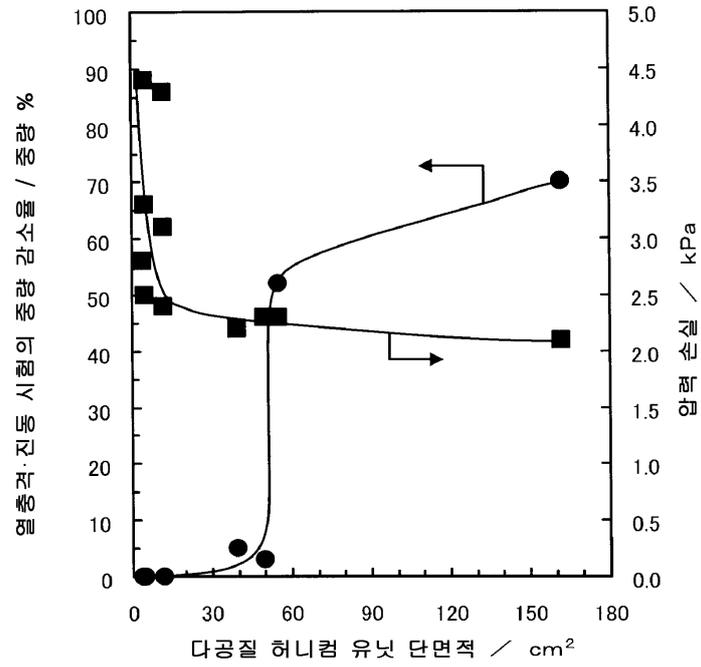
도면7



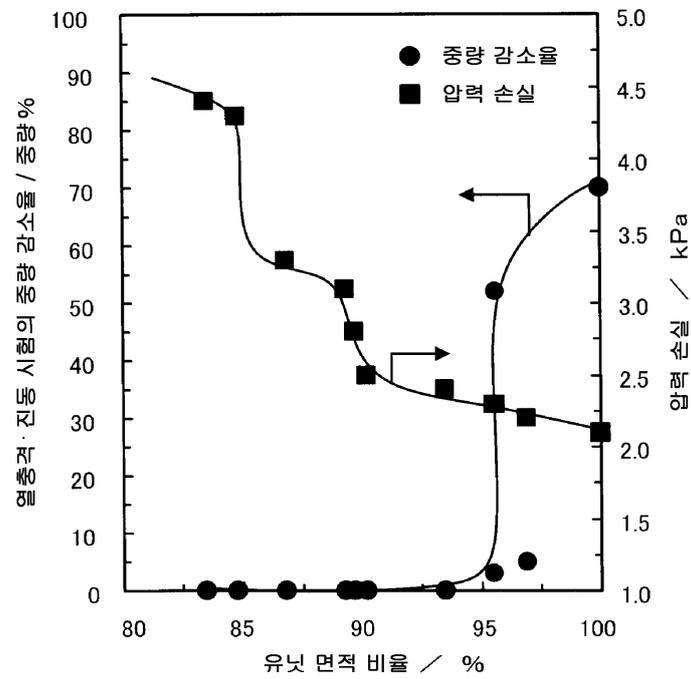
도면8



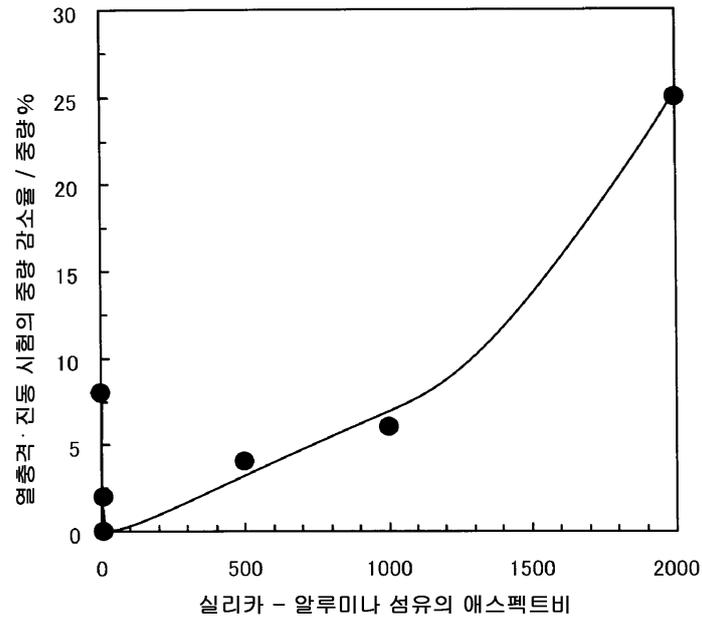
도면9



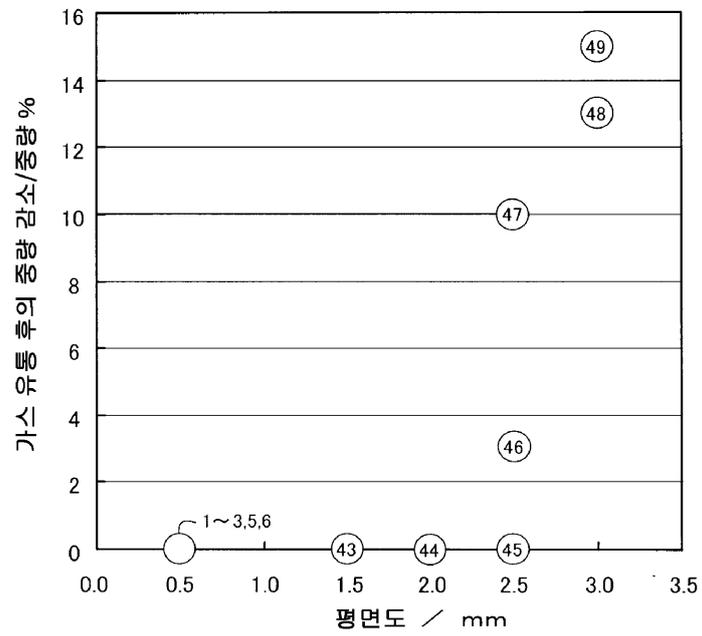
도면10



도면11



도면12



도면13

