

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B28D 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610072371.6

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1883909A

[22] 申请日 2006.4.14

[21] 申请号 200610072371.6

[30] 优先权

[32] 2005.6.24 [33] JP [31] PCT/JP2005/011608

[71] 申请人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 大野一茂 国枝雅文 尾久和丈

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

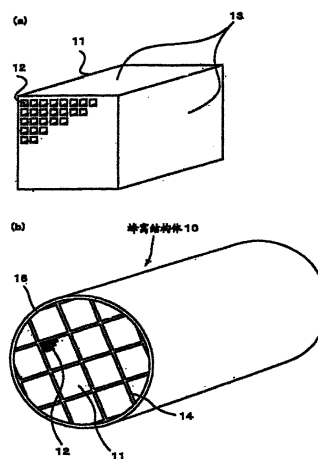
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 6 页

[54] 发明名称

蜂窝结构体

[57] 摘要

本发明的目的在于提供下述的蜂窝结构体，该蜂窝结构体的强度和耐久性优异；即使蜂窝结构体发生局部的温度变化，也不会破损；并且对热冲击和振动的抗性强。本发明的蜂窝结构体是将多个柱状的蜂窝单元通过密封材料层结合成束而构成的蜂窝结构体，所述蜂窝单元中，多个小室隔着小室壁沿长度方向平行设置；其特征在于，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积为 $5\text{cm}^2 \sim 50\text{cm}^2$ ，所述蜂窝单元含有无机颗粒、以及无机纤维和/或晶须，所述蜂窝单元的杨氏模量是所述密封材料层的杨氏模量的 $50\% \sim 150\%$ 。



1. 蜂窝结构体，其是将多个柱状的蜂窝单元通过密封材料层结合成束而构成的蜂窝结构体，所述蜂窝单元中，多个小室隔着小室壁沿长度方向平行设置；其特征在于，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积为 $5\text{cm}^2\sim 50\text{cm}^2$ ，所述蜂窝单元含有无机颗粒、以及无机纤维和/或晶须，所述蜂窝单元的杨氏模量是所述密封材料层的杨氏模量的50%~150%。

2. 如权利要求1所述的蜂窝结构体，其中，相对于蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的截面面积，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积的总和所占的比率大于等于85%。

3. 如权利要求1所述的蜂窝结构体，其中，相对于蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的截面面积，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积的总和所占的比率大于等于90%。

4. 如权利要求1~3任意一项所述的蜂窝结构体，其中，在其最外周形成有涂覆材料层。

5. 如权利要求1~4任意一项所述的蜂窝结构体，其中，所述无机颗粒为选自由氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石组成的组中的至少1种。

6. 如权利要求1~5任意一项所述的蜂窝结构体，其中，所述无机纤维和/或晶须为选自由氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化硅-氧化铝、玻璃、钛酸钾和硼酸铝组成的组中的至少1种。

7. 如权利要求1~6任意一项所述的蜂窝结构体，其中，所述蜂窝单元是使用含有所述无机颗粒、所述无机纤维和/或晶须、以及无机粘合剂的混合物进行制造的，所述无机粘合剂为选自由氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石和硅镁土组成的组中的至少1种。

8. 如权利要求1~7任意一项所述的蜂窝结构体，其承载有催化剂。

9. 如权利要求8所述的蜂窝结构体，其中，所述催化剂含有选自由贵金属、碱金属、碱土金属和氧化物组成的组中的至少1种。

10. 如权利要求 1~9 任意一项所述的蜂窝结构体，其用于车辆的废气净化。

蜂窝结构体

5 技术领域

本发明涉及蜂窝结构体。

背景技术

为了净化从巴士、卡车等车辆或建筑机械等内燃机排出的废气，使用蜂窝催化剂，通过使废气穿过蜂窝催化剂的内部来对废气进行净化。以往，作为蜂窝催化剂，例如可为下述的蜂窝催化剂，该蜂窝催化剂是通过在热膨胀性低的堇青石材质蜂窝结构体的表面担载活性氧化铝等高比表面积材料和铂等催化剂金属来一体制造的蜂窝催化剂。此外，为了在贫燃发动机(lean burn engine)和柴油发动机那样的氧气过剩氛围气下进行 NO_x 处理，还提出了担载 Ba 等碱土金属作为 NO_x 吸收剂。

但是，为了进一步提高净化性能，有必要提高废气与催化剂贵金属以及与 NO_x 吸收剂的接触概率。所以，有必要进一步提高载体比表面积，减小贵金属颗粒的尺寸，并使贵金属颗粒高度分散。但是，若仅单纯地增加活性氧化铝等高比表面积材料的担载量，则只会导致氧化铝层的厚度增加，而不能提高接触概率，有可能产生压力损失过高等问题，所以针对小室(cell)形状、小室密度、小室壁的厚度等作出了改进(例如，参照特开平 10-263416 号公报)。

另一方面，作为由高比表面积材料形成的蜂窝结构体，已知有将高比表面积材料与无机纤维和无机粘合剂共同挤出成型的蜂窝结构体(例如，参照特开平 5-213681 号公报)。已知还有下述蜂窝结构体：为了将上述蜂窝结构体进行大型化，通过粘接层将蜂窝单元进行粘接形成的蜂窝结构体(例如，参照 DE4341159 号公报)。

但是，利用这些蜂窝结构体(蜂窝催化剂)时，由于在蜂窝结构体上担载催化剂时催化剂量的不均一或废气等所致加热的不均一等，因而净化

废气时的反应热使蜂窝结构体的局部发生温度变化，该局部发生温度变化的部分和除此之外的部分之间会产生较大的热应力，结果在蜂窝结构体(蜂窝单元或粘接剂层)上产生裂纹，进一步有可能产生蜂窝结构体的破损。

- 5 对此，公开了粘接剂层的杨氏模量小于等于蜂窝单元的杨氏模量的20%的蜂窝过滤器(例如，参照特开 2001-190916 号公报)。其中，若蜂窝过滤器中粘接剂层的杨氏模量小于蜂窝单元的杨氏模量，则当对粘接剂层和蜂窝单元施加相同的力时，杨氏模量较低的粘接剂层表现出比蜂窝单元更易伸展的趋势，从而可以缓和对接蜂窝单元的热应力。

10

发明内容

但是，若蜂窝过滤器中粘接剂层的杨氏模量小于等于蜂窝单元的杨氏模量的 20%，则可能由于热应力而导致蜂窝单元或粘接材料层破损。

- 15 虽然其中的原因还不清楚，但是推测当粘接剂层的杨氏模量与蜂窝单元的杨氏模量相比过于小时、或蜂窝单元的杨氏模量小时，伴随着粘接剂层的杨氏模量低，这虽然可以在一定程度上缓和热应力，但是蜂窝结构体作为整体的强度不够，因而产生上述的破损。

- 20 此外，若蜂窝过滤器中粘接剂层的杨氏模量小于等于蜂窝单元的杨氏模量的 20%，则粘接剂层和蜂窝单元的材料种类受到限制，这也成为问题。

本发明是为了解决上述问题而提出的，其目的在于提供一种蜂窝结构体，该蜂窝结构体的强度和耐久性优异，即使在蜂窝结构体上发生局部的温度变化，也不会产生破损，并且该蜂窝结构体对热冲击或振动的抗性强。

- 25 本发明的蜂窝结构体是将多个柱状的蜂窝单元通过密封材料层结合成束而构成的蜂窝结构体，所述蜂窝单元中，多个小室隔着小室壁沿长度方向平行设置；其特征在于，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积为 $5\text{cm}^2 \sim 50\text{cm}^2$ ，所述蜂窝单元含有无机颗粒、以及无机纤维和/或晶须，所述蜂窝单元的杨氏模量是所述密封材料层的杨氏模量

的 50%~150%。

上述蜂窝结构体中，相对于所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的截面面积，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积的总和所占的比率优选大于等于 85%，更优选大于等于 90%。

5 优选在上述蜂窝结构体的最外周形成涂覆材料层。

上述蜂窝结构体中，所述无机颗粒优选为选自由氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石组成的组中的至少 1 种。

此外，上述蜂窝结构体中，所述无机纤维和/或晶须优选为选自由氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化硅-氧化铝、玻璃、钛酸钾和硼酸铝组成的
10 组中的至少 1 种。

上述蜂窝结构体中，所述蜂窝单元是使用含有所述无机颗粒、所述无机纤维和/或晶须、以及无机粘合剂的混合物进行制造的，所述无机粘合剂优选为选自由氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃(water glass)、海泡石和硅镁土组成的组中的至少 1 种。

15 上述蜂窝结构体优选承载有催化剂，所述催化剂优选含有选自由贵金属、碱金属、碱土金属和氧化物组成的组中的至少 1 种。

此外，上述蜂窝结构体优选为用于车辆的废气净化的蜂窝结构体。

本发明的蜂窝结构体由于强度和耐久性优异，即使在蜂窝结构体上由于发生局部温度变化而产生热冲击，也不会破损，并且对振动的抗性
20 也强。此外，本发明的蜂窝结构体可以特别适宜地用作催化剂转换器。

附图说明

图 1(a)是说明构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元的一个例子的示意立体图，图 1(b)是说明本发明的蜂窝结构体的一个例子的示意立体图。

25 图 2 是实施例 1 涉及的蜂窝单元的小室壁的电子显微镜(SEM)照片。

图 3 是将多个蜂窝单元结合成束的实施例的说明图。

图 4 是将多个蜂窝单元结合成束的比较例的说明图。

图 5(a)是振动试验使用的振动装置的正面图，图 5(b)是振动装置的侧面图。

图 6 是压力损失测定装置的概略图。

符号说明

- 10 蜂窝结构体
- 5 11 蜂窝单元
- 12 小室
- 14 密封材料层
- 16 涂覆材料层

10 具体实施方式

下文，对本发明的蜂窝结构体进行说明。

本发明的蜂窝结构体是将多个柱状的蜂窝单元通过密封材料层结合成束而构成的蜂窝结构体，所述蜂窝单元中，多个小室隔着小室壁沿长度方向平行设置；其特征在于，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的截面面积为 $5\text{cm}^2 \sim 50\text{cm}^2$ ，所述蜂窝单元含有无机颗粒、以及无机纤维和/或晶须，所述蜂窝单元的杨氏模量是所述密封材料层的杨氏模量的 50%~150%。

本发明的蜂窝结构体中，由于将多个蜂窝单元通过密封材料层结合成束，因而对热冲击或振动的抗性强。这是因为，当由于温度的急剧变化等而在蜂窝结构体中产生温度分布时，该结构可以将各个蜂窝单元上产生的温度差抑制在较低值，或者可以通过密封材料层来缓和热冲击、振动。此外，由于热应力等而使蜂窝单元产生裂纹时，该密封材料层可以抑制裂纹向蜂窝结构体的全体伸展，进一步发挥作为蜂窝结构体的框架的作用，使其保持作为蜂窝结构体的形状，不失去作为催化剂载体的功能。

此外，本发明的蜂窝结构体中，上述蜂窝单元的杨氏模量是上述密封材料层的杨氏模量的 50%~150%。

上述蜂窝单元的杨氏模量和上述密封材料层的杨氏模量符合上述关系时，上述密封材料层可以发挥作为框架的功能以确保蜂窝结构体的强

度，和/或可以发挥缓和蜂窝结构体所产生的热应力的功能，从而得到强度和耐久性优异的蜂窝结构体。

此外，若上述蜂窝单元的杨氏模量是上述密封材料层的杨氏模量的50%~150%，则可发挥上述2种功能；更具体地说，上述蜂窝单元的杨氏模量大于等于上述密封材料层的杨氏模量的50%、并小于上述密封材料层的杨氏模量的100%时，则更有助于发挥上述作为框架的功能以防止蜂窝结构体的破损；另一方面，上述蜂窝单元的杨氏模量是上述密封材料层的杨氏模量的100%~150%时，则更有助于发挥缓和蜂窝结构体所产生的热应力的功能以防止蜂窝结构体的破损。

而且，杨氏模量是材料强度的尺度，是由应力-变形曲线中的初期倾斜度来求得的。

上述蜂窝单元的杨氏模量小于上述密封材料层的杨氏模量的50%时，密封材料层的杨氏模量过高，不能充分地缓和蜂窝结构体所产生的热应力，蜂窝结构体会由于热应力而破损。另一方面，上述蜂窝单元的杨氏模量超过上述密封材料层的杨氏模量的150%时，密封材料层的杨氏模量过小，若蜂窝结构体上产生热应力时，密封材料层要比蜂窝单元先产生裂纹，从而不能充分发挥上述作为框架的功能。

此外，对于所述蜂窝单元垂直于蜂窝结构体的长度方向的截面的截面面积(简称为截面面积，以下相同)，其下限为 5cm^2 ，上限为 50cm^2 。截面面积小于 5cm^2 时，由于将蜂窝单元彼此结合成束的密封材料层的截面面积增大，所以担载催化剂的比表面积相对减小，同时，压力损失相对增大；另一方面，若截面面积超过 50cm^2 ，则单元的尺寸过大，难以充分地抑制各个蜂窝单元所产生的热应力。

然而，若蜂窝单元的截面面积在 $5\text{cm}^2\sim 50\text{cm}^2$ 的范围内，则在蜂窝结构体中，可以调整密封材料层所占的比率，据此，可以保持较大的比表面积，结果，可以高度分散催化剂成分。

此外，即使对蜂窝结构体施加热冲击或振动等外力，也可以保持其作为蜂窝结构体的形状。进一步，可以减小压力损失。

因此，该蜂窝结构体可以高度分散催化剂成分，同时可以提高其对

于热冲击或振动的强度。

而且,可以根据下述式(1)来求得每单位体积的比表面积。

另外,当蜂窝结构体含有截面面积不同的多个蜂窝单元时,所谓蜂窝单元的截面面积是指作为构成蜂窝结构体的基本单元的蜂窝单元的截面面积,通常指的是蜂窝单元的最大截面面积。

上述截面面积的优选的下限为 6cm^2 ,更优选的下限为 8cm^2 。另一方面,上述截面面积的优选的上限为 40cm^2 ,更优选的上限为 30cm^2 。

上述蜂窝结构体中,相对于上述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的截面面积,上述蜂窝单元的截面面积的总和所占的比率优选大于等于 85%,更优选大于等于 90%。

这是因为,上述蜂窝单元的截面面积的总和所占的比率小于 85%时,由于密封材料层的截面面积增大,蜂窝单元的总截面面积小,所以担载催化剂的比表面积相对减小,同时压力损失相对增大。

此外,上述比率大于等于 90%时,可以进一步减小压力损失。

上述蜂窝结构体中,优选在其最外周形成涂覆材料层。

据此可以保护外周面,提高强度。

形成上述涂覆材料层时,上述蜂窝单元的杨氏模量优选为上述涂覆材料层的杨氏模量的 50%~150%。

这是因为,上述涂覆材料层杨氏模量和上述蜂窝单元的杨氏模量之间满足上述关系时,上述涂覆材料层也可发挥作为框架的功能以确保蜂窝结构体的强度、和/或发挥缓和蜂窝结构体所产生的热应力的功能,从而进一步提高蜂窝结构体的强度和耐久性。

对于将多个蜂窝单元结合成束而构成的蜂窝结构体的形状,不特别限定,可以举出例如,圆柱状、方柱状或椭圆柱状等。此外,对其尺寸也不特别限定。

构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元含有无机颗粒、以及无机纤维和/或晶须。

其中,通过无机颗粒来提高比表面积,通过无机纤维和/或晶须来提高蜂窝单元的强度。

作为上述无机颗粒，优选为由氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石等形成的颗粒。这些无机颗粒可以单独使用，也可以至少 2 种并用。

此外，其中特别优选为氧化铝颗粒。

- 5 作为上述无机纤维或晶须，优选为由氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化硅-氧化铝、玻璃、钛酸钾、硼酸铝等形成的无机纤维或晶须。

这些无机纤维或晶须可以单独使用，也可以至少 2 种并用。

- 对于上述无机纤维或晶须优选的长径比(长度/直径)，优选的下限为 2，更优选的下限为 5，进一步优选的下限为 10。另一方面，优选的上限为 1000，更优选的上限为 800，进一步优选的上限为 500。

而且，在长径比有差异时，上述无机纤维或上述晶须的长径比是其平均值。

对于上述蜂窝单元中所含有的上述无机颗粒的量，优选的下限为 30 重量%，更优选的下限为 40 重量%，进一步优选的下限为 50 重量%。

- 15 另一方面，优选的上限为 97 重量%，更优选的上限为 90 重量%，进一步优选的上限为 80 重量%，特别优选的上限为 75 重量%。

- 无机颗粒的含量小于 30 重量%时，有助于提高比表面积的无机颗粒的量相对减小，因而使蜂窝结构体的比表面积减小，担载催化剂成分时有时不能高度分散催化剂成分。另一方面，若超过 97 重量%，则有助于提高强度的无机纤维和/或晶须的量相对减小，蜂窝结构体的强度降低。

上述蜂窝单元所含有的上述无机纤维和/或上述晶须的合计量优选的下限为 3 重量%，更优选的下限为 5 重量%，进一步优选的下限为 8 重量%。另一方面，该合计量优选的上限为 70 重量%，更优选的上限为 50 重量%，进一步优选的上限为 40 重量%，特别优选的上限为 30 重量%。

- 25 无机纤维和/或晶须的含量小于 3 重量%时，蜂窝结构体的强度降低；而若超过 50 重量%时，则有助于提高比表面积的无机颗粒的量相对减小，所以蜂窝结构体的比表面积减小，担载催化剂成分时有时不能高度分散催化剂成分。

此外，优选使用含有上述无机颗粒、上述无机纤维和/或晶须、以及

无机粘合剂的混合物来制造上述蜂窝单元。

通过使用这种含有无机粘合剂的混合物，即使降低烧制生成型体的温度，也可以得到具有充分的强度的蜂窝单元。

作为上述无机粘合剂，可以使用无机溶胶或粘土类粘合剂等。作为
5 上述无机溶胶的具体例子，可以举出例如，氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃等。此外，作为粘土类粘合剂，可以举出例如陶土、高岭土、蒙脱土、海泡石、硅镁土等多链结构型粘土等。这些粘合剂可以单独使用，也可以至少 2 种并用。

其中，优选为选自由氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻
10 璃、海泡石和硅镁土组成的组中的至少 1 种。

作为后述制造工序所调制的原料糊的固体成分，上述无机粘合剂的量优选的下限为 5 重量%，更优选的下限为 10 重量%，进一步优选的下限为 15 重量%。另一方面，优选的上限为 50 重量%，更优选的上限为 40 重量%，进一步优选的上限为 35 重量%。

15 若上述无机粘合剂的含量超过 50 重量%，则成型性变差。

对上述蜂窝单元的形状不特别限定，优选为蜂窝单元彼此易于接合的形状，作为垂直于其长度方向的截面(下文仅称为截面)的形状，可以举出正方形、长方形、六边形或扇形等。

作为上述蜂窝单元的一个例子，截面为正方形的长方体的蜂窝单元
20 如图所示。

图 1(a)是说明构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元的一个例子的示意立体图，图 1(b)是说明本发明的蜂窝结构体的一个例子的示意立体图。

蜂窝单元 11 具有从近前侧走向后侧的多个小室 12，还具有没有小室 12 的外表面 13。

25 小室 12 之间的厚度(小室壁的厚度)不特别限定，优选的下限为 0.05mm，更优选的下限为 0.10mm，特别优选的下限为 0.15mm。另一方面，优选的上限为 0.35mm，更优选的上限为 0.30mm，特别优选的上限为 0.25mm。

小室壁的厚度小于 0.05mm 时，蜂窝单元的强度可能降低；另一方面，若小室壁的厚度超过 0.35mm，则与废气的接触面积变小，气体

不能充分渗透至深处,难以使小室壁内部所承载的催化剂与气体接触,因而可能降低催化剂性能。

此外,上述蜂窝单元的小室密度的优选的下限为 15.5 个/cm²(100cpsi),更优选的下限为 46.5 个/cm²(300cpsi),进一步优选的下限为 62.0 个/cm²
5 (400cpsi)。另一方面,小室密度的优选的上限为 186 个/cm²(1200cpsi),更优选的上限为 170.5 个/cm²(1100cpsi),进一步优选的上限为 155 个/cm²(1000cpsi)。

小室密度小于 15.5 个/cm²时,与蜂窝单元内部的废气接触的壁的面积变小;若超过 186 个/cm²,则压力损失增大,同时,有可能难以制造蜂
10 窝单元。

对形成于蜂窝单元的小室的截面形状不特别限定,除了如图 1(a)所示的四边形以外,也可以大致为三角形、或大致为六边形。

接着,对本发明的蜂窝结构体的制造方法的一个例子按照工序的顺序进行说明。

15 首先调制原料糊,使用该原料糊来进行挤出成型,制造成型体。

作为上述原料糊,例如可以使用下述物质。其以上述无机颗粒、以及上述无机纤维和/或晶须为主要成分,除此之外,根据需要,还可以适当地添加有上述无机粘合剂、有机粘合剂、分散介质和成型助剂以符合成型性要求。

20 作为上述有机粘合剂,不特别限定,可以举出例如,甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚树脂和环氧树脂等。

这些有机粘合剂可以单独使用,也可以至少 2 种并用。

相对于上述无机颗粒、上述无机纤维、上述晶须、上述无机粘合剂的合计量 100 重量份,上述有机粘合剂的配合量优选为 1 重量份~10 重
25 量份。

作为上述分散介质,不特别限定,可以举出例如,水、有机溶剂(苯等)、醇(甲醇等)等。

作为上述成型助剂,不特别限定,可以举出例如,乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂、多元醇等。

对上述原料糊的调制不特别限定，优选进行混合-混炼，例如，可以使用搅拌机、磨碎机等来进行混合，也可以使用混炼机等来充分地进行混炼。

上述原料糊的成型方法不特别限定，优选通过如上所述的挤出成型等来成型为具有小室的形状。

接着，根据需要，通过使用干燥机对得到的成型体进行干燥来得到干燥体。

作为上述干燥机，可以举出例如，微波干燥机、热风干燥机、高频干燥机、减压干燥机、真空干燥机和冷冻干燥机等。

接着，将所得到的干燥体根据需要进行脱脂。

脱脂的条件不特别限定，可以根据成型体所含有的有机物的种类、含量来适当选择，优选在约 400℃下脱脂 2 小时。

接着，对根据需要实施了干燥、脱脂处理的成型体进行烧制。

烧制条件不特别限定，优选为 600℃~1200℃，更优选为 600℃~1000℃。

选择上述烧制温度是由于，当烧制温度小于 600℃时，陶瓷颗粒等有可能未进行烧结，降低作为蜂窝结构体的强度；若超过 1200℃，则陶瓷颗粒等的烧结过度，单位体积的比表面积减小，有可能不能充分地将负载的催化剂成分高度分散。

经过这些工序，可以制造柱状的蜂窝单元，所述柱状蜂窝单元中，多个小室隔着小室壁沿长度方向平行设置。

另外，上述蜂窝单元的杨氏模量可以通过配合在混合组合物中的材料或烧制条件来确定。

接着，在得到的蜂窝单元上涂布用于形成密封材料层的密封材料糊，将蜂窝单元顺序地结合成束，然后进行干燥、固定化，制成通过密封材料层结合成束的规定大小的蜂窝单元接合体。

作为上述密封材料糊，不特别限定，可以使用例如，混合有无机粘合剂和陶瓷颗粒的密封材料糊、混合有无机粘合剂和无机纤维的密封材料糊、混合有无机粘合剂、陶瓷颗粒和无机纤维的密封材料糊等。

此外，可以在这些密封材料糊中加入有机粘合剂。

作为上述有机粘合剂，不特别限定，可以举出例如，聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。

这些有机粘合剂可以单独使用，也可以至少2种并用。

5 上述密封材料层的厚度优选为0.5mm~2mm。

若密封材料层的厚度小于0.5mm，则有可能得不到充分的接合强度。此外，由于密封材料层是不发挥作为催化剂载体作用的部分，因此若其厚度超过2mm，则蜂窝结构体每单位体积的比表面积降低，担载催化剂成分时，有可能不能充分地将催化剂高度分散。

10 此外，若密封材料层的厚度超过2mm，则压力损失有可能增大。

此外，其中，调整密封材料层的组成，使热处理后上述蜂窝单元的杨氏模量是上述密封材料层的杨氏模量的50%~150%。

此外，可以按照蜂窝结构体的大小适当地确定结合成束的蜂窝单元的数目。此外，通过密封材料层将蜂窝单元结合成束而构成的蜂窝单元接合体可以根据需要进行适当的切断、研磨等，得到蜂窝组件。

接着，根据需要，在蜂窝组件的外周面涂布涂覆材料糊，通过干燥、固定化来形成涂覆材料层。

通过形成上述涂覆材料层，可以保护蜂窝组件的外周面，结果，可以提高蜂窝结构体的强度。

20 对于上述涂覆材料糊，不特别限定，可以是含有与上述密封材料糊相同的材料糊，也可以是含有与上述密封材料糊不同的材料糊。

此外，上述涂覆材料糊是含有与上述密封材料糊相同的材料糊时，两材料糊的构成成分的配合比可以相同，也可以不同。

25 此外，形成涂覆材料层时调整涂覆材料层的组成，使热处理后上述蜂窝单元的杨氏模量是上述涂覆材料层的杨氏模量的50%~150%。

对于上述涂覆材料层的厚度不特别限定，优选为0.1mm~2mm。小于0.1mm时，不能保护外周面，有可能不能提高强度；若超过2mm，则蜂窝结构体每单位体积的比表面积降低，担载催化剂成分时，有可能不

能充分地将催化剂成分高度分散。

此外，利用本制造方法时，优选在通过密封材料层将多个蜂窝单元结合成束后(设置有涂覆材料层时，在形成涂覆材料层后)进行预烧。

这是因为，据此可以将密封材料层、涂覆材料层含有的有机粘合剂等通过预烧脱脂除去。

预烧的条件可以根据所含有的有机物的种类、含量来适当地确定，优选在约 700℃下预烧 2 小时。

其中，作为蜂窝结构体的一个例子，参照图 1(b)对蜂窝结构体进行说明。图 1(b)的蜂窝结构体是将多个截面为正方形的长方体的蜂窝单元结合成束而形成的外形为圆柱状的蜂窝结构体。

蜂窝结构体 10 中，通过密封材料层 14 将蜂窝单元 11 结合成束，切断成圆柱状后，通过涂覆材料层 16 覆盖蜂窝组件中没有形成小室 12 的外周面。

此外，利用上述制造方法，可以将蜂窝单元预先成型为截面为扇形的形状，或将其预先成型为截面为正方形的形状，将这些蜂窝单元通过密封材料层结合成束，制造具有规定形状的蜂窝结构体(例如，图 1(b)中为圆柱状)。此时，可以省略切断、研磨工序。

上述本发明蜂窝结构体的用途不特别限定，优选用作车辆的废气净化用的催化剂载体。

此外，用作柴油发动机的废气净化用的催化剂载体时，可以与具有碳化硅等陶瓷蜂窝体结构并具有过滤废气中的粒状物质(PM)进行燃烧净化功能的柴油-颗粒-过滤器(DPF)并用。此时，对于本发明的蜂窝结构体和 DPF 的位置关系，本发明的蜂窝结构体可以在前侧或后侧。

设置于前侧时，本发明的蜂窝结构体在发生伴随着产热的反应时，可以将热量传播到后侧的 DPF，从而可促进 DPF 再生时的升温。此外，设置于后侧时，由于废气中的 PM 通过 DPF 进行过滤后，穿过本发明的蜂窝结构体的小室，因而不易引起堵塞；进一步，当利用 DPF 使 PM 燃烧时，对于不完全燃烧产生的气体成分，也可以使用本发明的蜂窝结构体来进行处理。

而且，该蜂窝结构体可以用于上述背景技术中所记载的用途等；进一步，也可无特别限定地用于不承载催化剂成分而进行使用的用途中(例如，吸附气体成分或液体成分的吸附材料等)。

此外，可以在上述蜂窝结构体上承载催化剂，制成蜂窝催化剂。

5 作为上述催化剂，不特别限定，可以举出例如，贵金属、碱金属、碱土金属、氧化物等。

这些催化剂可以单独使用，也可以至少2种并用。

作为上述贵金属，可以举出例如，铂、钯、铑等；作为上述碱金属，可以举出例如，钾、钠等；作为上述碱土金属，可以举出例如钡等；作
10 为上述氧化物，可以举出钙钛矿($\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{MnO}_3$ 等)、 CeO_2 等。

承载有上述催化剂的蜂窝结构体(蜂窝催化剂)例如可以用作车辆的废气净化用的所谓三元催化剂、 NO_x 吸收催化剂等，但不特别限定。

而且，对于承载催化剂的时期，不特别限定，可以在制成蜂窝结构体后承载催化剂，也可以在原料的无机粒子的阶段承载催化剂。

15 此外，对于承载催化剂的方法，不特别限定，例如可以通过浸渗法来承载催化剂成分。

实施例

下文举出实施例来对本发明进行更详细的说明，但本发明并不限于
20 这些实施例。

首先，通过下述方法来调制作为密封材料糊/涂覆材料糊的糊料A~糊料E。

(糊料A的调制)

25 将45重量%的 γ -氧化铝颗粒(平均粒径为 $2\mu\text{m}$)、5重量%的氧化铝纤维(平均纤维径为 $5\mu\text{m}$ ，平均纤维长为 $50\mu\text{m}$)、17重量%的氧化硅溶胶(固体浓度为30重量%)、3重量%的陶瓷珠(平均粒径为 $75\mu\text{m}$)、5重量%的羧甲基纤维素(CMC)和25重量%的水混合，得到糊料A。

(糊料B的调制)

将40重量%的 γ -氧化铝颗粒、5重量%的氧化硅-氧化铝纤维(平均

纤维径为 $10\ \mu\text{m}$ ，平均纤维长为 $100\ \mu\text{m}$)、25 重量%的氧化硅溶胶、5 重量%的 CMC 和 25 重量%的水混合，得到糊料 B。

(糊料 C 的调制)

5 将 29 重量%的 γ -氧化铝颗粒、7 重量%的氧化硅-氧化铝纤维、34 重量%的氧化硅溶胶、5 重量%的 CMC 和 25 重量%的水混合，得到糊料 C。

(糊料 D 的调制)

将 15 重量%的 SiC 颗粒(平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$)、45 重量%的硼酸铝晶须(平均纤维径为 $0.5\ \mu\text{m}$ ，平均纤维长为 $20\ \mu\text{m}$)、10 重量%的氧化硅溶胶、5 重量%的 CMC 和 25 重量%的水混合，得到糊料 D。

10 (糊料 E 的调制)

将 5 重量%的 SiC 颗粒、50 重量%的硼酸铝晶须、15 重量%的氧化硅溶胶、5 重量%的 CMC 和 25 重量%的水混合，得到糊料 E。

而且，将糊料 A~糊料 E 作为粘接层进行热处理后的杨氏模量(GPa)示于表 1。此外，表 1 中也示出了糊料 A~糊料 E 的组成。

15 [表 1]

	糊料				
	A	B	C	D	E
杨氏模量(GPa)	9.0	8.0	4.0	3.0	2.0
γ -氧化铝颗粒(平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$)	45	40	29	-	-
SiC 颗粒(平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$)	-	-	-	15	5
氧化硅-氧化铝纤维(纤维径为 $10\ \mu\text{m}$ ，纤维长为 $100\ \mu\text{m}$)	-	5	7	-	-
氧化铝纤维(纤维径为 $5\ \mu\text{m}$ ，纤维长为 $50\ \mu\text{m}$)	5	-	-	-	-
硼酸铝晶须(纤维径为 $0.5\ \mu\text{m}$ ，纤维长为 $20\ \mu\text{m}$)	-	-	-	45	50
氧化硅溶胶(固体浓度为 30%)	17	25	34	10	15
陶瓷珠(粒径为 $75\ \mu\text{m}$)	3	-	-	-	-
CMC(羧甲基纤维素)	5	5	5	5	5
水	25	25	25	25	25

(注)各配合物的配合量以重量%表示。

(实施例 1)

(1) 将 40 重量%的 γ -氧化铝颗粒(平均粒径为 $2\mu\text{m}$)、10 重量%的氧化硅-氧化铝纤维(平均纤维径为 $10\mu\text{m}$, 平均纤维长为 $100\mu\text{m}$, 长径比为 10)、50 重量%的氧化硅溶胶(固体浓度为 30 重量%)混合, 得到混合物。
5 相对于 100 重量份所得到的混合物, 加入 6 重量份作为有机粘合剂的甲基纤维素, 并加入少量的增塑剂和润滑剂, 进一步进行混合-混炼来得到混合组合物。接着, 通过挤出成型机来对该混合组合物进行挤出成型, 得到生成型体。

(2) 接着, 使用微波干燥机和热风干燥机, 对上述生成型体进行充分
10 干燥, 进一步, 在 400°C 下保持 2 小时进行脱脂。

然后, 在 800°C 下保持 2 小时进行烧制, 得到方柱状($34.3\text{mm} \times 34.3\text{mm} \times 150\text{mm}$)、小室密度为 $93\text{个}/\text{cm}^2$ (600cps)、小室壁的厚度为 0.2mm 、小室的截面形状为四边形(正方形)的蜂窝单元 11。

该蜂窝单元 11 的壁面的电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示。

15 由该照片可知, 该蜂窝单元 11 中, 氧化硅-氧化铝纤维沿着原料糊的挤出方向进行定向。

此外, 经过本工序来制造的蜂窝单元的杨氏模量为 4.2GPa 。

(3) 接着, 使用上述糊料 C 作为密封材料糊, 将多个蜂窝单元 11 结合成束, 得到蜂窝组件。

20 从具有小室的一面(作为正面, 以下相同)看到的将多个蜂窝单元 11 结合成束的蜂窝组件如图 3(a)所示。

该蜂窝组件是如下形成的: 在上述蜂窝单元 11 的外表面 13 涂布密封材料糊(糊料 C), 使密封材料层 14 的厚度为 1mm , 以此将多个蜂窝单元 11 结合、固定成束, 形成该蜂窝组件。

25 (4) 该蜂窝组件制造完成后, 使用钻石刀将该蜂窝组件切断成圆柱状使蜂窝组件的正面大致为点对称, 然后, 在不具有小室的圆形的外表面(蜂窝组件的外周面)上涂布作为涂布材料糊的上述糊料 C, 使其厚度为 0.5mm , 对上述外表面进行涂布。

(5) 接着, 120°C 下进行干燥, 700°C 下保持 2 小时, 进行密封材料糊

和涂覆材料糊的脱脂，得到圆柱状(直径 143.8mm×高度 150mm)的蜂窝结构体 10。

对于由本实施例制造的蜂窝结构体，蜂窝单元的截面形状、蜂窝单元的截面面积、蜂窝单元的截面所占的比率(相对于蜂窝结构体的截面面积，蜂窝单元的截面面积的总和所占的比率)、密封材料层和涂覆材料层的合计截面所占的比率(相对于蜂窝结构体的截面面积，密封材料层和涂覆材料层的截面面积的总和所占的比率)、杨氏模量比率(蜂窝单元的杨氏模量比密封材料层的杨氏模量)等各种数值如下述表 2 所示。

而且，表 2 也示出了其他实施例和比较例的各种数值。

10 (实施例 2、3)

将蜂窝单元制成如表 2 所示的形状，除此以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

而且，对于实施例 2、3 涉及的蜂窝组件，从正面看到的示意图分别如图 3(b)、图 3(c)所示。

15 (实施例 4)

除了分别使用上述糊料 B 作为密封材料糊和涂覆材料糊以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

(实施例 5)

20 除了分别使用上述糊料 D 作为密封材料糊和涂覆材料糊以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

(比较例 1)

除了分别使用上述糊料 A 作为密封材料糊和涂覆材料糊以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

(比较例 2)

25 除了分别使用上述糊料 E 作为密封材料糊和涂覆材料糊以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

(比较例 3、4)

除了将蜂窝单元制成如表 2 所示的形状以外，与实施例 1 同样地操作来制造蜂窝结构体。

而且，对于比较例 3、4 涉及的蜂窝组件，从正面看到的示意图分别如图 4(a)、图 4(b)所示。

[表 2]

	蜂窝单元			密封材料层/涂覆材料层		杨氏模量比 率(%) ^(注1)
	截面形状	截面面积	截面所占比率	合计截面占有比率		
				厚度(密封材料层/涂覆材 料层)		
实施例 1	3.43cm 方	11.8cm ²	93.5%	1mm/0.5mm	6.5%	105
实施例 2	2.24cm 方	5.0cm ²	90.2%	1mm/0.5mm	9.8%	105
实施例 3	7.10cm 方	50.0cm ²	95.5%	1mm/0.5mm	4.5%	105
实施例 4	3.43cm 方	11.8cm ²	93.5%	1mm/0.5mm	6.5%	53
实施例 5	3.43cm 方	11.8cm ²	93.5%	1mm/0.5mm	6.5%	140
比较例 1	3.43cm 方	11.8cm ²	93.5%	1mm/0.5mm	6.5%	47
比较例 2	3.43cm 方	11.8cm ²	93.5%	1mm/0.5mm	6.5%	210
比较例 3	2.00cm 方	4.0cm ²	89.7%	1mm/0.5mm	10.3%	105
比较例 4	7.41cm 方	55.0cm ²	95.6%	1mm/0.5mm	4.4%	105

(注 1)杨氏模量比率：蜂窝单元的杨氏模量除以密封材料层的杨氏模量

蜂窝结构体的评价

通过下述方法，对由实施例和比较例制造的蜂窝结构体，进行比面积的测定、热冲击-振动重复试验和压力损失的测定。结果如表3所示。

[比表面积测定]

- 5 首先，实测蜂窝单元和密封材料的体积，计算相对于蜂窝结构体的体积，蜂窝单元所占的比率A(体积%)。接着，测定蜂窝单元的每单位重量的BET比表面积B(m²/g)。BET比表面积是使用BET测定装置(岛津制作所社制，Micromeritics FlowSorbII-2300)、根据用日本工业标准规定的JIS-R-1626(1996)通过1点法进行测定的。测定时，使用切成圆柱状小片(直径15mm×高度15mm)的样品。接着，由蜂窝单元的重量和外形的体积计算蜂窝单元的表观密度C(g/L)，由下式(1)求得蜂窝结构体的比表面积S(m²/L)，而且其中的蜂窝结构体的比表面积是蜂窝结构体的相对于每表观体积的比表面积。

$$S(\text{m}^2/\text{L})=(A/100)\times B\times C \quad (1)$$

- 15 [热冲击-振动重复试验]

- 热冲击试验中，在蜂窝结构体的外周面缠绕氧化铝衬垫(三菱化学社制MAFTEC，46.5cm×15cm，厚度为6mm，该氧化铝衬垫为由氧化铝纤维形成的绝热材料)，以放入金属外壳21的状态投入设定为600℃的烧制炉中，加热10分钟，从烧制炉取出，急剧冷却至室温。接着，以将蜂窝结构体放入该金属外壳的方式，直接进行振动试验。图5(a)表示振动试验使用的振动装置20的正面图，图5(b)表示振动装置20的侧面图。将放有蜂窝结构体的金属外壳21置于底座22之上，通过螺丝24拧紧略呈U字形的固定设备23，以此来固定金属外壳21。于是，金属外壳21与底座22和固定设备23成为一体的状态进行振动。进行振动试验的条件如下：频率为160Hz，加速度为30G，振幅为0.58mm，保持时间为10小时，室温下，振动方向为Z轴方向(上下方向)。各自10次交替反复进行该热冲击试验和振动试验，测定试验前的蜂窝结构体的重量T₀和试验后的重量T_i，使用下式(2)求得重量减少率G。

$$G(\text{重量}\%)=100\times(T_0-T_i)/T_0 \quad (2)$$

[压力损失测定]

压力损失测定的装置 40 如图 6 所示。测定方法如下：将缠绕氧化铝衬垫的蜂窝结构体放入金属外壳中，将上述放入金属外壳的蜂窝结构体配置于 2L 的共轨式柴油发动机的排气管中，在蜂窝结构体的前后安装压力计来进行测定。而且，设定的测定条件如下，发动机旋转数为 1500rpm，扭矩为 50Nm。测定运转开始 5 分钟后的压差。

[表 3]

	比表面积(m ² /L)		热冲击-振动试验的 减少率 G(重量%)	压力损失 (kPa)
	蜂窝单元	蜂窝结构体		
实施例 1	42000	39270	0	2.4
实施例 2	42000	37884	0	2.5
实施例 3	42000	40110	3	2.3
实施例 4	42000	39270	5	2.4
实施例 5	42000	39270	7	2.4
比较例 1	42000	39270	35	2.4
比较例 2	42000	39270	27	2.4
比较例 3	42000	37674	0	2.8
比较例 4	42000	40152	52	2.3

由上述结果可知，对于实施例 1~实施例 5 涉及的蜂窝结构体，热冲击-振动试验中的重量减少率 G 小，强度和耐久性优异。

10 与此相对，对于比较例 1、比较例 2、比较例 4 涉及的蜂窝结构体，热冲击-振动试验中的重量减少率 G 大，强度或耐久性差。推测其原因是由于杨氏模量比率不在 50%~150%的范围内(比较例 1、比较例 2)、或蜂窝单元的截面面积超过 50cm²(比较例 4)而造成的。

15 此外，对于比较例 3 涉及的蜂窝结构体，虽然热冲击-振动试验中的重量减少率 G 小，但是与实施例涉及的蜂窝结构体相比，压力损失方面差。推测其原因是由于蜂窝单元的截面面积小，蜂窝单元的截面面积所占有的比率也必然小，结果，压力损失增高。

而且，本实施例的热冲击-振动试验是以重量减少率 G 为指标对蜂窝结构体的强度和耐久性进行评价的试验，在该试验中，由于热冲击使蜂窝结构体产生裂纹时，该裂纹通过振动延伸，进一步使蜂窝结构体被破
20

坏，由于被破坏部分的重量会减少，因而可以将重量减少率作为指标来评价蜂窝结构体的强度和耐久性。

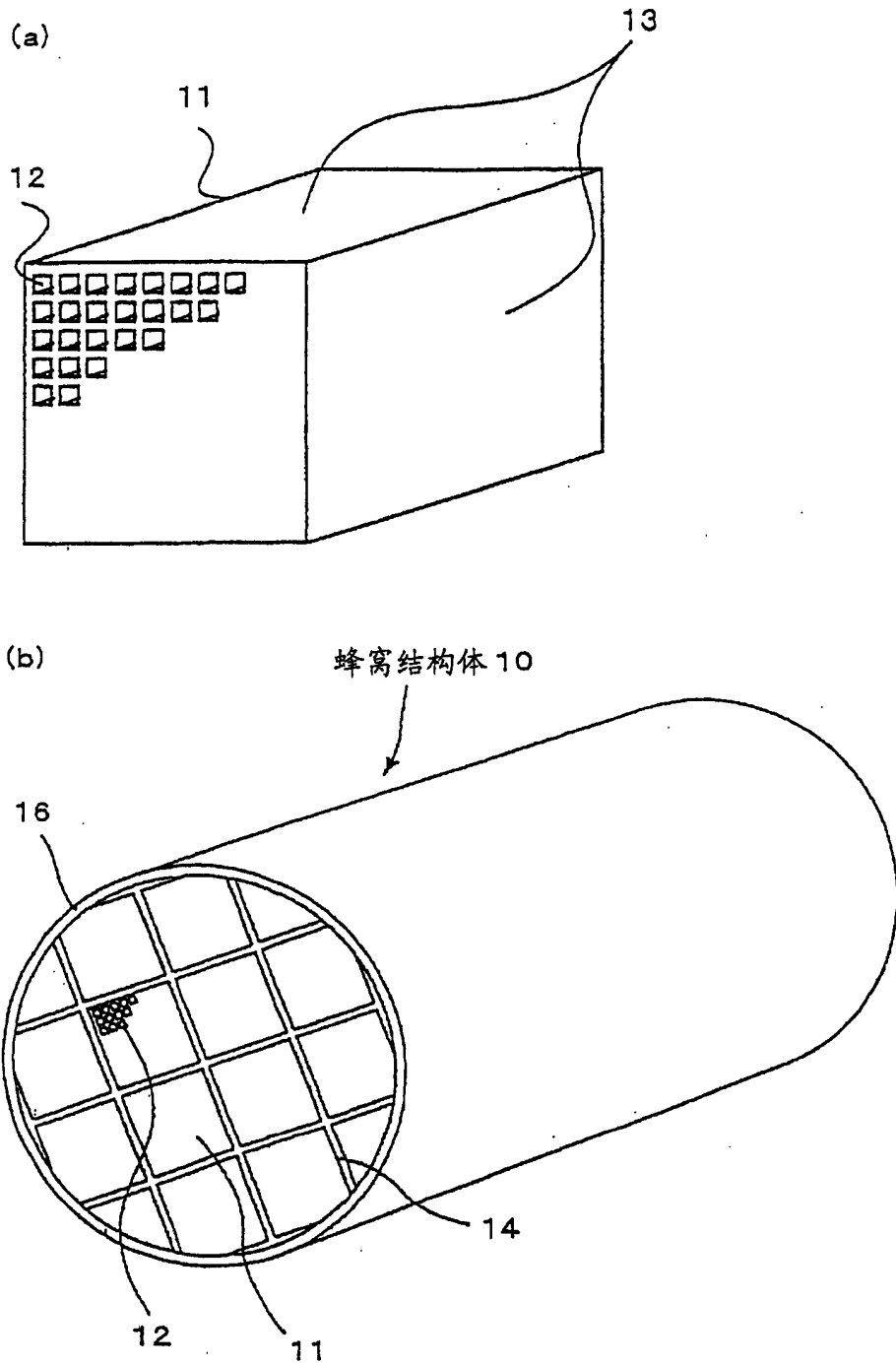


图 1

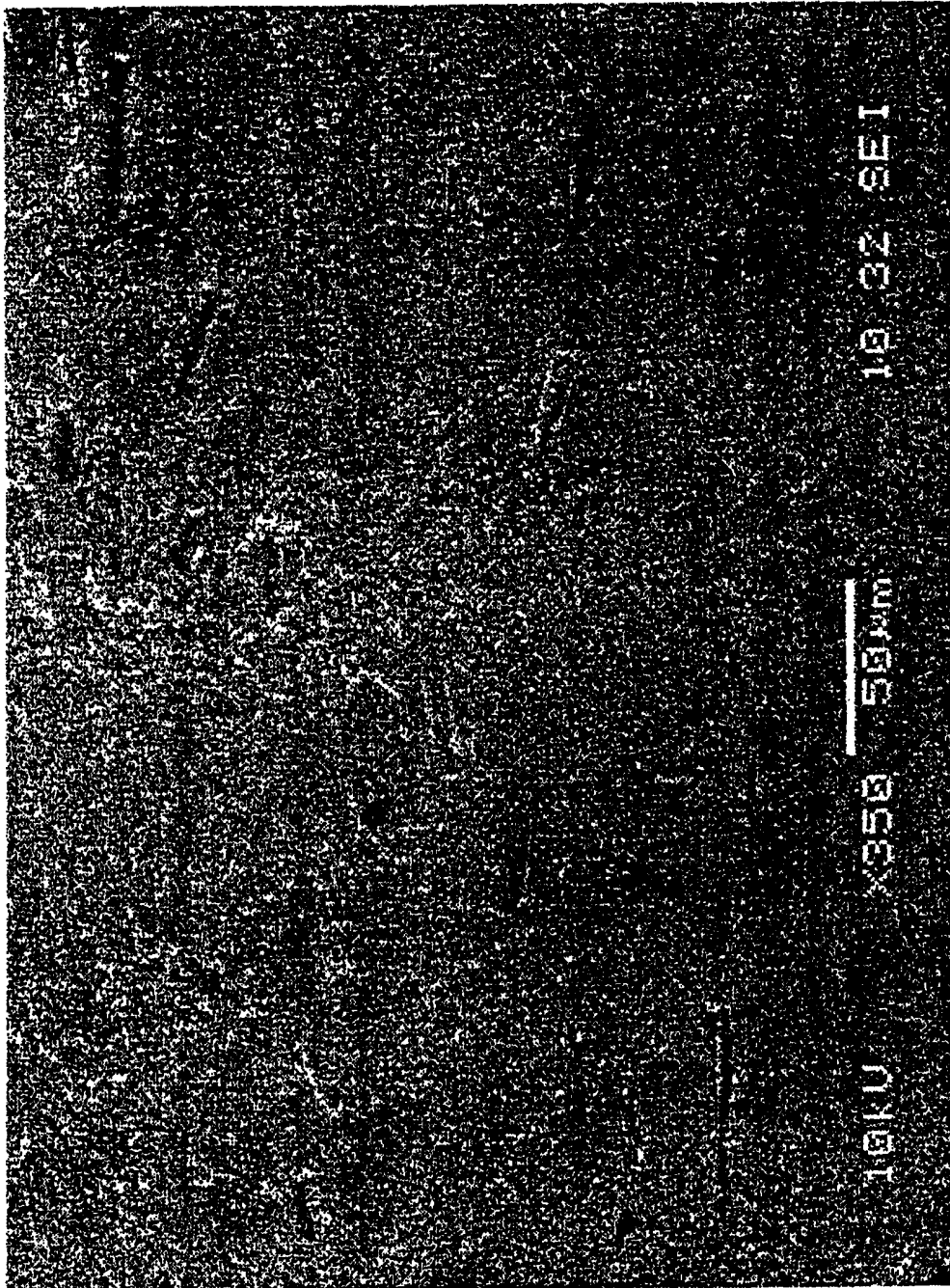


图 2

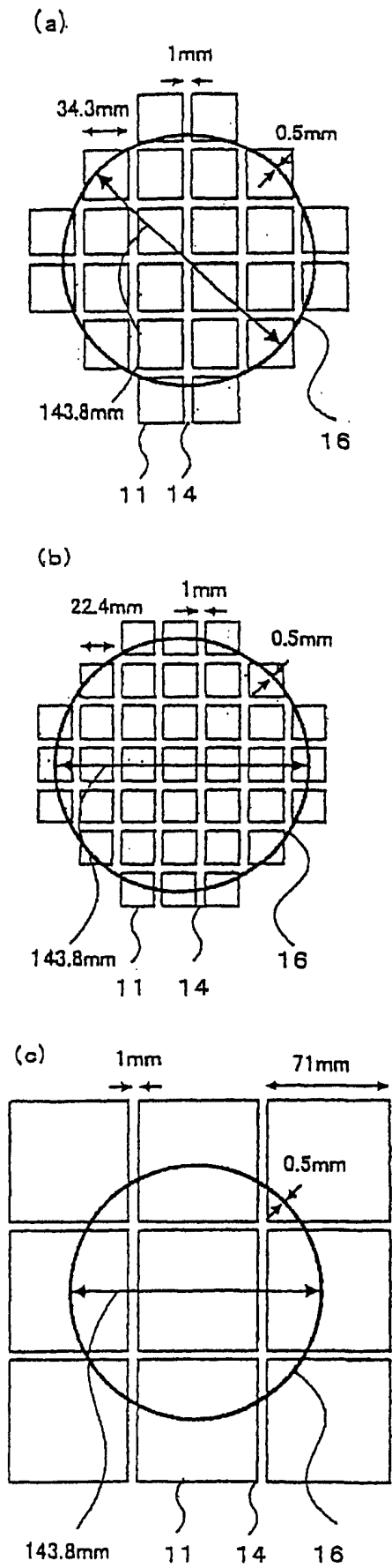


图 3

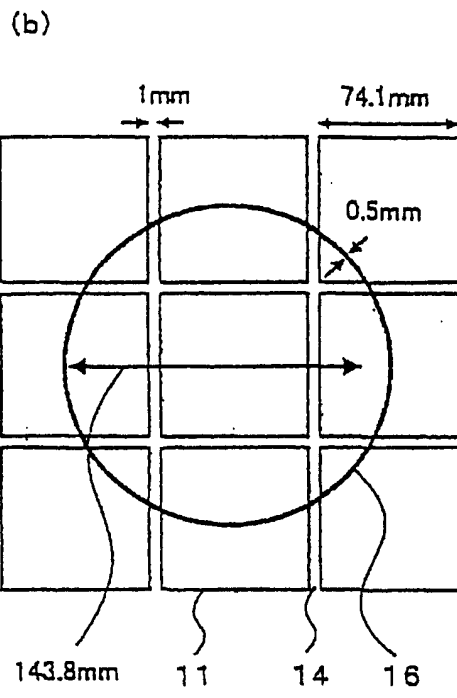
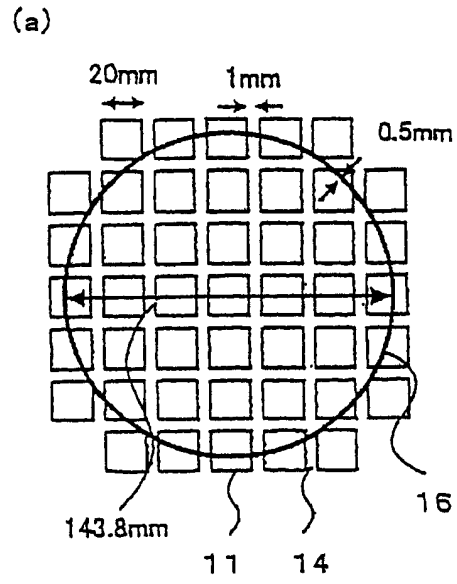


图 4

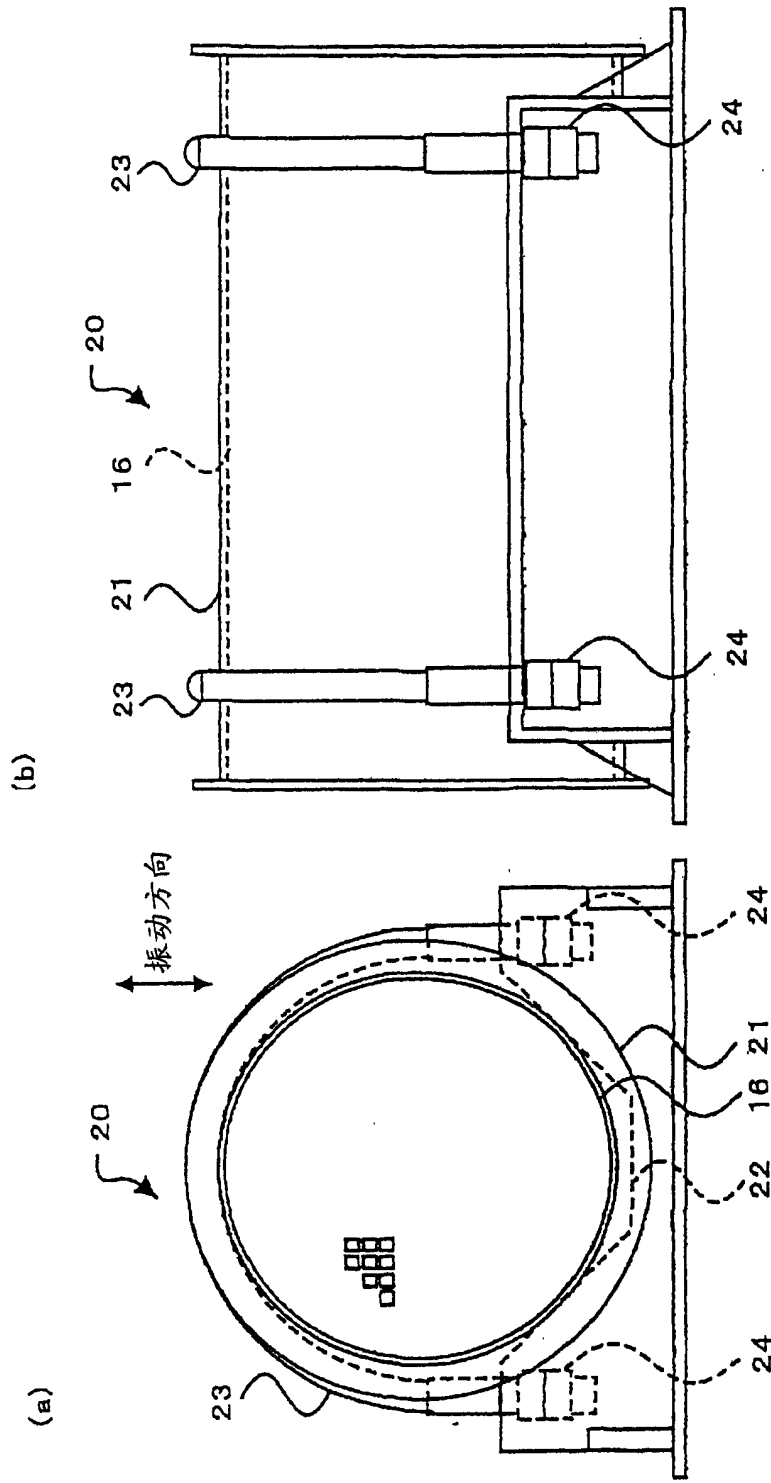


图 5

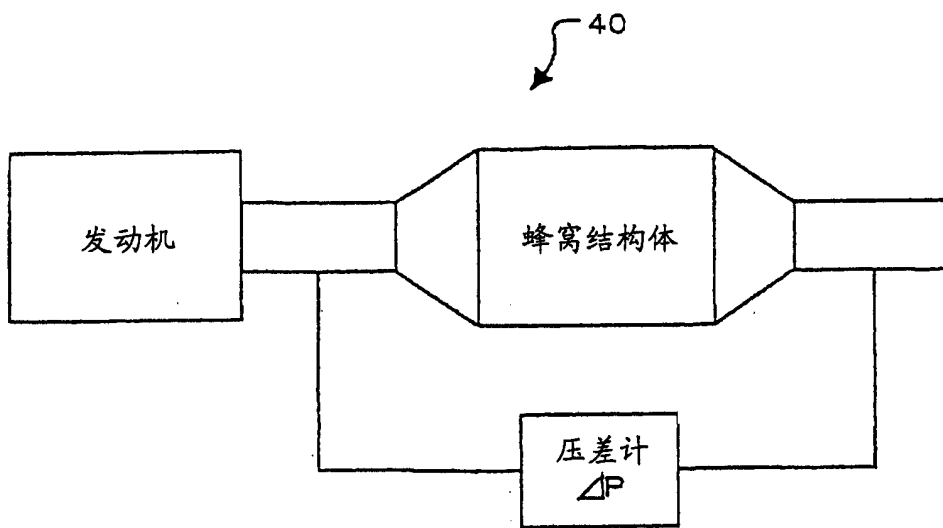


图 6