

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 39/20 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480001603.8

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1717272A

[22] 申请日 2004.7.15

[21] 申请号 200480001603.8

[30] 优先权

[32] 2003.7.15 [33] JP [31] 197385/2003

[32] 2003.11.5 [33] JP [31] 376227/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010136 2004.7.15

[87] 国际公布 WO2005/005018 日 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.16

[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

[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

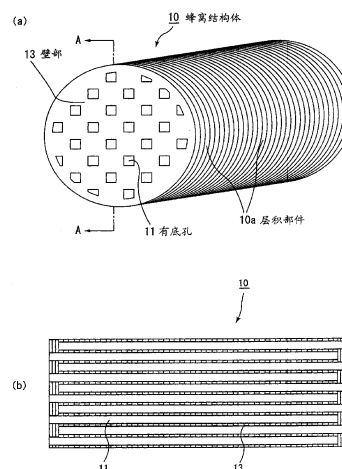
权利要求书 1 页 说明书 33 页 附图 9 页

[54] 发明名称

蜂窝结构体

[57] 摘要

本发明的目的是提供蜂窝结构体，该结构体用作过滤器可以负载大量催化剂、抑制颗粒捕集时压力损失的增加、提高颗粒捕集的能力、能有效进行再生和有效净化有害气体。本发明的蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，其特征是，层积部件在长度方向上层积，贯通孔重合，在上述贯通孔的两端的任一端进行了封孔。



1、一种蜂窝结构体，其是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，其特征在于，层积部件在长度方向上层积，并使
5 贯通孔重合，所述贯通孔的两端有一端被封孔。

2、一种蜂窝结构体，其是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，其特征在于，所述蜂窝结构体是按使贯通孔重合的方式将层积部件在长度方向上层积所得的，并且至少位于所述蜂窝结构体两端的层积部件是主要由金属制成的。

10 3、如权利要求2所述的蜂窝结构体，其中，所有的所述层积部件是主要由金属制成的。

4、如权利要求2或3所述的蜂窝结构体，其中，所述多个贯通孔在蜂窝结构体的任一端被封孔，使上述蜂窝结构体具有过滤器功能。

15 5、如权利要求1~4中任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述层积部件上负载有催化剂。

6、如权利要求1~5中任一项所述的蜂窝结构体，其作为废气净化装置使用。

蜂窝结构体

5 技术领域

本申请以 2003 年 7 月 15 日申请的日本国发明专利申请 2003-197385 号、2003 年 11 月 5 日申请的日本国发明专利申请 2003-376227 号作为在先申请而要求其优先权。

本发明涉及用作除去从柴油发动机等内燃机排出的废气中的颗粒等
10 的蜂窝结构体。

背景技术

近来，从公共汽车、卡车等车辆及施工机器等的内燃机排出的废气中含有的黑烟等颗粒对环境和人体构成危害成为问题。因此，为了捕集
15 废气中的颗粒净化废气，提出了各种过滤器，已经知道具有蜂窝结构的过滤器。

图 4 是表示具有这种蜂窝结构的一种过滤器的立体图。

蜂窝过滤器 60 是由碳化硅组成的蜂窝结构体，在蜂窝过滤器 60 中，多个四棱柱状的多孔陶瓷部件 70 通过作为粘合剂的密封材料层 64 粘结
20 在一起构成陶瓷构件 65，在该陶瓷构件 65 的周围也形成有密封材料层 63。

图 5 (a) 是示意表示图 4 中构成蜂窝过滤器的多孔陶瓷部件的立体图，(b) 是 (a) 中表示的多孔陶瓷部件沿 B-B 线的截面图。

多孔陶瓷部件 70 具有蜂窝结构，壁部 73 隔开在长度方向上平行分
25 布的多个贯通孔 71，具有过滤器的功能。

即，如图 5 (b) 所示，多孔陶瓷部件 70 中形成的贯通孔 71 在废气的入口侧或出口侧中有一端由封孔材料 72 封孔，从一个贯通孔 71 流入的废气，一定在通过隔开贯通孔 71 的壁部 73 后，才从其它贯通孔 71 流出。

另外，在外周设置封孔材料 63 的目的是，在排气通路上设置蜂窝过滤器 60 时，防止废气从陶瓷构件 65 的外周泄露。

如果在排气通路上设置这种构成的蜂窝过滤器 60，从内燃机排出的废气中的颗粒通过蜂窝过滤器 60 时被壁部 73 捕获，从而净化废气。

5 具有这种蜂窝结构体的过滤器，不仅可以捕集废气中的颗粒，而且通过在作为过滤器部分（贯通孔）附着能净化废气的催化剂，还能净化 CO、烃(HC)、NO_x 等废气中的有害物质，或者通过催化剂，能促进氧气、NO_x 等的活化，降低附着在催化剂上的颗粒燃烧的活化能，使颗粒能在低温下燃烧。

10 以往，作为蜂窝结构体带有这种催化剂的过滤器通常是由多孔陶瓷部件在长度方向上通过粘合剂多个粘结在一起构成的，或是利用挤出成型一体式制造的整体，由一个陶瓷构成的结构等(例如，参见特开平 6-182228 号公报)，其中，广泛使用由碳化硅、堇青石等组成的耐火性颗粒形成多孔陶瓷蜂窝结构体。

15 在上述使用催化剂的过滤器中，为了有效地引起反应，优选能增加颗粒与催化剂的反应位点。其方法是增大构成蜂窝结构体的壁部的气孔率，由于大量气孔的存在，增加了壁部内部的颗粒的捕集（以下称为深层过滤），能使颗粒与壁部内部附着的催化剂有效接触。

但是，将上述的方法用于耐火性颗粒形成的多孔陶瓷蜂窝结构体时，
20 存在强度变得非常低的问题。因此，在这样的过滤器中燃烧并除去捕集的颗粒（以下称为再生处理）时，伴随颗粒的燃烧，过滤器的长度方向上产生大的温度差，由此形成的热应力很容易造成裂纹等损伤。结果造成过滤器功能的完全丧失。

25 作为具有附有催化剂的蜂窝结构的过滤器，在特开平 4-2673 号公报、特开 2001 -252529 号公报中还公开了将含有氧化铝、硅土等形成的无机纤维的混合物进行挤出成型而制造的蜂窝结构体，以及抄制由无机纤维形成的无机薄板，然后进行波纹加工制造而成的蜂窝结构体。

另外，作为具有附有催化剂的蜂窝结构的过滤器，在特开平 6-257422 号公报、特开平 6-294313 号公报、特开平 9-49420 号公报中还公开了使

用金属多孔体的蜂窝结构体。

使用金属多孔体的蜂窝结构体即使提高气孔率仍能保持强度，但是这种结构造成过滤面积明显减少，使通过过滤器壁部时的废气的流速加快，存在过滤器的压力损失提高的问题。

- 5 作为具有附有催化剂的蜂窝结构体的过滤器，在特开平 8-12460 号公报中还公开了设置了多个一定厚度的蜂窝陶瓷模块并使开孔单元连通的蜂窝结构体。

这种设置了多个蜂窝陶瓷模块的蜂窝结构体能缓和过滤器长度方向上由于温度差而产生的热应力。

- 10 作为构成这种设有多个蜂窝陶瓷模块的蜂窝结构体的蜂窝陶瓷模块，包括将含有耐火性颗粒和由氧化铝、硅土等组成的无机纤维的混合物挤出成蜂窝状，把得到的成型体烧制而成的部件，以及抄制无机纤维所得的无机薄板进行打孔制成蜂窝状得到的部件。

但是，前者的蜂窝过滤器由于没有封孔部，颗粒的捕集效果不好。

- 15 另外，具有蜂窝结构的过滤器通常装入外壳（金属容器）中在高温状态下使用，如果将前者使用多个蜂窝陶瓷模块形成的蜂窝结构体直接放入外壳中，由于其热膨胀率与外壳（金属容器）有很大差异，使用时的热膨胀差使蜂窝结构体与位于外周的外壳（金属容器）之间以及各蜂窝陶瓷模块之间产生空隙，废气从此空隙流出，结果造成颗粒捕集的泄
20 漏，从而导致颗粒捕集效率降低的问题。

发明内容

- 本发明是为解决这些课题而提出的，其目的是提供一种蜂窝结构体，该蜂窝结构体对颗粒的捕集效率高，即使形成高气孔率也不易产生损伤，
25 能长期使用。本发明还提供可降低颗粒捕集后的压力损失的蜂窝结构体。另外，本发明还提供能对应复杂形状的蜂窝结构体。

第一方案的本发明蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，其特征在于，层积部件在长度方向上层积，并使贯通孔重合，上述贯通孔的端部有一端被封孔。

第二方案的本发明蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，其特征在于，所述蜂窝结构体是按贯通孔重合的方式将层积部件在长度方向上层积所得的，并且至少位于所述蜂窝结构体两端的上述层积部件主要是由金属制成的。

- 5 第二方案的本发明蜂窝结构体中，较优选全部的上述层积部件主要由金属制成。而且，在第二方案的本发明蜂窝结构体中，上述多个贯通孔在蜂窝结构体一端被封孔，并优选封孔时使蜂窝结构体具有捕集用过滤器功能。

在第一方案和第二方案的本发明蜂窝结构体中，优选所述层积部件
10 上负载有催化剂。

第一方案和第二方案的本发明蜂窝结构体优选具有废气净化装置用过滤器功能。

第一方案和第二方案的本发明蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，并且按贯通孔重合的方式将层
15 积部件在长度方向上层积，这点上两者是相同的；二者的不同点在于：第一方案的本发明蜂窝结构体中，贯通孔端部中有一端被封孔，而在第二方案的本发明蜂窝结构体中，贯通孔端部中不一定有一端被封孔，而且在第二方案的本发明蜂窝结构体中，至少位于所述蜂窝结构体两端的上述层积部件是主要由金属制成的，而在本发明的第一蜂窝结构体中，
20 对位于所述蜂窝结构体两端的上述层积部件的材料没有限制。

但是，第一方案和第二方案的本发明均是蜂窝结构体，在这点上两者是共通的，所以下面主要以贯通孔端部中有一端被封孔而具有捕集用过滤器功能的本发明的第一蜂窝结构体作为本发明的蜂窝结构体进行说明，对于有金属材料配置的限制等及贯通孔端部中不一定有一端被封孔
25 的蜂窝结构体，只作适当说明。

本发明的蜂窝结构体(过滤器)中，层积部件在长度方向上层积，贯通孔重合，上述贯通孔端部的任一端被封孔了，这样的本发明蜂窝结构体，能提高捕集效率。而且由于能改变废气流，在壁部内部还能进行深层过滤，所以能降低颗粒捕集后的压力损失。

本发明的蜂窝结构体，再生处理等时，伴随颗粒的燃烧，在过滤器的长度方向上产生大的温度差，由此在过滤器上产生大的热应力，但由于上述蜂窝结构体在长度方向上具有层积材料层积的结构，即使过滤器整体产生大的温差，但每个层积部件产生的温差小，热应力也小，不易发生损伤。因此，本发明的蜂窝结构体能进行连续再生处理，可长期使用。而且，尤其是将过滤器制成复杂形状的情况下，均一温度应答受到妨碍，过滤器内部容易产生温差，因此过滤器非常容易收到热应力的损害，但本发明的蜂窝结构体即使在制成复杂形状的情况下仍然不易产生损伤。

另外，本发明的蜂窝结构体由于具有在长度方向上层积材料层积的结构，长度方向上催化剂的负载量以及催化剂种类可以根据用途自由变化。所以认为本发明的蜂窝结构体能提高再生处理以及有害气体净化的功能。在此种情况下，蜂窝结构体的贯通孔的端部中不一定有一端进行了封孔。

在本发明的蜂窝结构体中，贯通孔的形状和/或大小不同的层积材料交替或随机层积，很容易在蜂窝结构体壁部的表面形成凹凸。由于壁部表面形成的凹凸，过滤面积增加，从而降低捕集颗粒时的压力损失。另外，由于凹凸能使废气流形成紊流，能使废气中的有害气体成分和颗粒与催化剂有效接触，从而提高废气的净化性能和再生处理时的净化率。而且通过使废气流形成紊流，减小过滤器内部的温度差，从而有效防止了热应力产生的损伤。

如果位于本发明蜂窝结构体两端的层积材料主要由金属制成，长时间使用也不易风蚀。而且能防止由于与外壳（金属容器）的热膨胀差引起在高温时（使用时）层积部件与外壳（金属容器）之间产生空隙以及在各层积部件之间产生空隙，从而防止废气中的颗粒的泄漏、捕集颗粒效率的降低。而且由于端部强度高，能防止使用时施加到端部的废气的压力对过滤器造成损伤。

如果本发明的蜂窝结构体的全部上述层积材料都是主要由金属制成的，则能提高整体气孔率、降低压力损失，并能确保充分的强度。而且

能有效防止由于与外壳（金属容器）的热膨胀差而引起在高温时（使用时）层积部件与外壳（金属容器）之间产生空隙以及各层积部件之间产生空隙。另外，由于金属热传导率优异，所以能提高均热性以及再生处理时颗粒的净化率。同时提高气孔率后，热容量减小，从内燃机中排出的排气热能使其迅速升温，所以认为其特别是用于将过滤器紧接在发动机下面配置，以有效利用排气热的形式的情况具有优势。

本发明的蜂窝结构体是封孔构成的情况下，在废气净化等装置上配置上述蜂窝结构体，能作为捕集颗粒的过滤器使用。

本发明的蜂窝结构体，如果在上述层积部件上负载催化剂，就可以在废气净化装置等中作为净化废气中的有害气体成分的催化剂载体使用。而且本发明的蜂窝结构体作为捕集颗粒的过滤器的情况下能促进捕集颗粒的燃烧和去除。

附图说明

图 1(a)是本发明的蜂窝结构体的一个例子的示意性立体图；(b) 是(a)中所示的蜂窝结构体沿 A-A 线的截面图；

图 2(a)是构成本发明的蜂窝结构体的层积部件的示意性立体图；(b) 是 (a)中所示的层积部件进行层积制造本发明的蜂窝结构体的方式的示意性立体图；

图 3 是使用本发明的蜂窝结构体制造的废气净化装置的一个例子的示意性截面图；

图 4 是以往具有蜂窝结构的过滤器的一个例子的示意性立体图；

图 5(a)是构成图 4 所示的具有蜂窝结构的过滤器的多孔陶瓷的示意性立体图；(b)是(a)中所示的多孔陶瓷部件沿 B-B 线的截面图；

图 6(a)是本发明的蜂窝结构体的另外一个例子的示意性立体图；(b) 是本发明的蜂窝结构体的另外其他一个例子的示意性立体图；

图 7(a)是本发明蜂窝结构体的贯通孔与贯通孔之间的壁部的示意性放大截面图；(b)是由陶瓷组成的蜂窝结构体中在长度方向上连续的贯通

孔与贯通孔之间的壁部的示意性截面图；

图 8 是比较例 3 中的蜂窝结构体的示意性立体图；

图 9(a)是本发明蜂窝结构体的贯通孔与贯通孔之间的壁部的示意性截面图；(b)是通常的一体化形成的由陶瓷组成的蜂窝结构体的贯通孔与贯通孔之间的壁部的示意性截面图；

符号说明

- 10、20、30、40 蜂窝结构体
- 10a、20a、30a、40a 层积部件
- 11 有底孔（贯通孔）
- 13 壁部
- 23 外壳
- 200 废气净化装置

15 具体实施方式

第一方案的本发明蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，层积部件在长度方向上层积，且贯通孔重合，其特征在于上述贯通孔的端部有一端被封孔。

第一方案的本发明蜂窝结构体具有作为捕集颗粒的过滤器的功能，进一步在贯通孔等上附着催化剂的情况下，具有作为捕集颗粒的过滤器以及有害气体的净化装置的功能。

第二方案的本发明蜂窝结构体是多个贯通孔隔着壁部在长度方向上平行分布的柱型蜂窝结构体，所述蜂窝结构体是按贯通孔重合的方式将层积部件在长度方向上层积所得的，其特征在于，至少位于所述蜂窝结构体两端的上述层积部件是主要由金属制成的。

本发明的蜂窝结构体中，所述多个贯通孔可以只由两端不封孔的通常的贯通孔构成，也可以含有有一端被封孔的贯通孔（以下称为有底孔）。所述多个贯通孔包括有底孔的情况下，本发明的蜂窝结构体作为捕集颗粒的过滤器发挥功能，在贯通孔等进一步附着催化剂的情况下，作为捕

集颗粒的过滤器以及有害气体的净化装置发挥功能。本发明的蜂窝结构体只由两端不封孔的通常的贯通孔构成的情况下，在贯通孔等附着催化剂的情况下，作为有害气体的净化装置发挥功能。

5 图 1 (a) 是示意表示本发明的蜂窝结构体的立体图，(b) 是其沿 A-A 线的截面图。

蜂窝结构体 10 是有一端封孔的多个贯通孔 11 隔着壁部 13 在长度方向上平行分布的圆柱型结构体。

10 即，如图 1 (b) 所示，有底孔 11 在相当于废气的入口侧或出口侧的端部有一端被封孔，从一个有底孔 11 流入的废气一定通过隔着有底孔 11 的壁部 13 后从另一个有底孔 11 流出，壁部 13 具有过滤器功能。

本发明的蜂窝结构体，如图 1 所示，是厚度为 0.1 毫米~20 毫米的层积部件 10a 层积形成的层积体，层积部件 10a 在长度方向上层积，并使贯通孔 11 重合。

15 这里所谓的将层积部件层积并使贯通孔 11 重合，指的是按使相邻的层积部件中形成的贯通孔之间连通的方式进行层积。

20 各层积部件之间可以利用无机粘合剂粘合，也可以仅单纯性物理性层积，但优选仅单纯性物理性层积。因为如果仅单纯性物理性层积，能避免废气流受到粘合剂等形成的粘合部位的阻挡而使压力损失升高。另外，各层积部件之间仅单纯性物理性层积的情况下，为形成层积体，在用于将其安装在排气管的外壳(金属圆筒)内部层积，施加压力。

如图 1 所示，本发明的蜂窝结构体中，在长度方向上层积层积部件，并使贯通孔重合，并且在上述贯通孔的端部有一端进行了封孔。与不封孔的情况相比，能提高捕集效率。而且容易发生深层过滤。其机理未定，但推测如下。

25 图 9 (a) 是示意表示与本发明相关的蜂窝结构体 10 的贯通孔 11 与贯通孔 11 之间存在的壁部 13 的放大截面图(参照图 1)。(b) 是示意表示由陶瓷组成的蜂窝结构体 60 中在长度方向上连续的贯通孔 71 与贯通孔 71 之间存在的壁部 73 的放大截面图(参照图 5)。另外，图 9 中的水平方向是蜂窝结构体的长度方向。

在 (b) 表示的蜂窝结构体 60 中, 气体 66 以各种方向随机地流经存在于颗粒 73a 之间的气孔 73b, 在 (a) 所示的本发明的蜂窝结构体 10 中, 因为是由多孔体组成的层积部件 10a 进行层积所得, 颗粒 13a 与气孔 13b 之间产生不连续面。所以气体 16 流动时避开此不连续面流动。即, 气体
5 16 容易相对壁部 13 垂流, 同时颗粒在壁部的更内部进行深层过滤。因此捕集颗粒后的压力损失降低。而且, 在负载使颗粒燃烧的催化剂的情况下, 深层过滤的颗粒与壁部内部负载的催化剂之间的接触效率高, 提高催化剂催化的燃烧效率。

另外, 由于具有层积部件在长度方向上层积的结构, 在再生处理时,
10 即使过滤器整体产生大的温度差, 但每个层积部件上产生的温度差小, 因此热应力也小, 损伤极不易发生。尤其在过滤器是复杂的形状的情况下, 过滤器非常容易受到热应力损害, 但本发明的蜂窝结构体即使在是复杂的形状的情况下, 损伤也极不易发生。

构成本发明的蜂窝结构体的各层积部件, 可以是所用材料都相同的
15 部件, 也可以使用不同材料的部件进行层积, 没有特别限定, 但优选至少位于所述蜂窝结构体两端的上述层积部件主要是由金属或陶瓷制成。这样构成的蜂窝结构体即使长时间使用也不易风蚀。尤其是至少位于上述蜂窝结构体两端的所述层积材料主要由金属制成的情况下, 能防止由于其与外壳 (金属容器) 之间的热膨胀差引起在高温时 (使用时) 与外
20 壳 (金属容器) 之间产生空隙以及在各层积部件之间产生空隙, 从而防止废气中的颗粒的泄漏及捕集颗粒效率的降低。而且由于端部强度高, 能够防止使用时施加到端部的废气的压力产生对过滤器的损伤, 能连续进行再生处理。

如上述所述, 对构成层积部件的材料没有特别的限定, 可以举例如
25 金属、多孔陶瓷、无机纤维等。

构成层积部件的材料是金属的情况下, 对其种类没有特别限定, 可以举例如铬系列不锈钢、镍铬系列不锈钢等。

为使本发明的蜂窝结构体具有过滤器功能, 上述金属优选多孔质。

即, 主要由金属制成的层积部件优选以下结构体: 所述由金属制成

的金属纤维构成的三维结构体；由所述金属制成且利用成孔材料形成了贯通气孔的结构体；烧结由所述金属制成的金属粉末并留有气孔的结构体。

5 对所述主要由金属形成的层积部件的气孔率没有特别限定，但优选的下限值是50容量%，优选的上限值是98容量%。如果不足50容量%，壁部内部不能进行深层过滤，升温特性变差。另一方面，如果超过98容量%，主要由金属形成的层积部件的强度下降，容易被破坏。较优选的下限值是70容量%，较优选的上限值是95容量%。

10 所述主要由金属形成的层积部件的平均气孔径没有特别限定，优选的下限值是1微米，优选的上限值是100微米。如果不足1微米，壁部内部堵塞，不能进行深层过滤。另一方面，如果超过100微米，颗粒很容易穿越气孔，捕集效率降低。

另外，气孔率和平均气孔径可以通过以往公知的方法来测定，例如用全自动压汞仪、重量法、阿基米德法、扫描电镜(SEM)进行测定等。

15 在本发明的蜂窝结构体中，如果所述层积部件全部都是主要由金属制成的，即使整体具有高气孔率，仍能确保充分的强度。另外，能更有效地防止由于与外壳（金属容器）的热膨胀差引起在高温时（使用时）与外壳（金属容器）之间产生空隙以及在各层积部件之间产生空隙。另外，由于金属的热传导率优异，能提高均热性及再生处理时颗粒的净化率。再加上如果提高气孔率，则因热容量减小，从内燃机排出的排气热能够迅速升温，特别是用于将过滤器紧接在发动机后配置，以有效利用排气热的形式的情况下具有优势。

25 另外，在本发明的蜂窝结构体中，可以两端分别使用多枚主要由金属组成的层积部件，中央使用主要由无机纤维组成的层积部件，或使用主要由多孔陶瓷组成的层积部件。

可以将这些部件适当组合使用，也可以将这些部件单独使用。

作为构成上述主要由无机纤维组成的层积部件的无机纤维的材质，可举出例如硅石-氧化铝、莫来石、氧化铝、硅石等氧化物陶瓷；氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮化钛等氮化物陶瓷；碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳

化钽、碳化钨等碳化物陶瓷等。这些化合物可以单独使用，也可以2种或2种以上并用。

对于所述无机纤维的纤维长度，优选的下限值是0.1毫米，优选的上限值是100毫米，较优选的下限值是0.5毫米，较优选的上限值是50毫米。

5 对于所述无机纤维的纤维径，优选的下限值是1微米，优选的上限值是30微米，较优选的下限值是2微米，较优选的上限值是20微米。

所述主要由无机纤维组成的层积部件除上述无机纤维以外，还可以包括为了维持一定形状而使用的用以结合这些无机纤维的粘合剂。

上述粘合剂，没有特别的限定，可以例举硅酸玻璃、硅酸碱玻璃、10 硼硅酸玻璃等无机玻璃，氧化铝溶胶、硅溶胶、氧化钛溶胶等。

含有上述粘合剂的情况下，其含有量优选的下限值是5重量%，优选的上限值是50重量%，较优选的下限值是10重量%，较优选的上限值是30重量%，更优选的上限值是20重量%。

所述主要由无机纤维组成的层积部件可以含有无机颗粒和/或金属15 颗粒。作为所述无机颗粒的材料，可以举出碳化物、氮化物、氧化物等，具体可以是：碳化硅、氮化硅、氮化硼、氧化铝、硅石、氧化锆、氧化钛等。作为所述金属颗粒的材料，可以举例金属硅、铝、铁、钛等。这些物质可以单独使用，也可以二种或二种以上组合使用。

所述主要由无机纤维组成的层积部件的表观密度优选的下限值是20 0.05g/cm^3 ，优选的上限值是 1.00g/cm^3 ，较优选的下限值是 0.10g/cm^3 ，较优选的上限值是 0.50g/cm^3 。

所述主要由无机纤维组成的层积部件的气孔率优选的下限值是50容量%，优选的上限值是98容量%，较优选的下限值是60容量%，较优选的上限值是95容量%。更优选的下限值是80容量%。

25 上述气孔率如果大于50容量%，在蜂窝结构体中颗粒浸透加深而容易过滤，使壁部内部负载的催化剂和颗粒容易接触，从而提高反应性。但是，上述气孔率如果超过98容量%，容易使强度变得不够。

另外，表观密度可以通过以往公知的方法来测定，例如用重量法、阿基米德法、扫描电镜(SEM)进行测定等。

主要由无机纤维组成的层积部件利用抄制法容易得到。

构成上述主要由多孔陶瓷组成的层积部件的多孔陶瓷的材质，可举出例如氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮化钛等氮化物陶瓷，碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钽、碳化钨等碳化物陶瓷，氧化铝、氧化锆、堇青石、莫来石、硅石等氧化物等。主要由多孔陶瓷组成的层积部件也可以由硅和碳化硅的复合体、钛酸铝等二种或二种以上的材料形成。

对于制造上述主要由多孔陶瓷组成的层积部件时使用的陶瓷的粒径没有特别限定，但优选在以后的烧制工序中收缩小的物质，例如，优选由100重量份平均粒径为0.3微米~50微米的粉末和5重量份~65重量份平均粒径为0.1微米~1.0微米的粉末组合形成的物质。如果以所述配比混合上述粒径的陶瓷粉末，能制造由多孔陶瓷组成的层积部件。

对于上述主要由多孔陶瓷组成的层积部件的气孔率没有特别限定，优选的下限值是50容量%，优选的上限值是80容量%。如果小于50容量%，壁部内部无法捕集颗粒，使捕集颗粒时的压力急剧上升，另一方面，如果大于80容量%，主要由多孔陶瓷组成的层积部件的强度下降，有容易遭到损坏的情况。

另外，对于上述主要由多孔陶瓷组成的层积部件的平均气孔径没有特别限定，优选的下限值是1微米，优选的上限值是100微米。如果小于1微米，壁部内部发生堵塞，无法进行深层过滤。另一方面，如果大于100微米，颗粒很容易穿越气孔，捕集效率降低。

在本发明的蜂窝结构体中，优选在层积部件10a上负载催化剂。

在本发明的蜂窝结构体中，由于负载了能净化CO、HC和NO_x等废气中的有害气体成分的催化剂，利用催化反应能充分净化废气中的有害气体成分，催化反应产生的反应热能用于燃烧并除去附着于壁部23上的颗粒。而且，由于负载了能够降低颗粒燃烧的活化能的催化剂，使颗粒更容易燃烧除去。

对于上述催化剂没有特别的限定，优选能降低颗粒燃烧的活化能的物质或能净化废气中的CO、HC和NO_x等有害气体成分的物质，可举出例如铂、钯、铑等贵金属和CeO₂、具有钙钛矿结构的氧化物（LaCoO₃、La

MnO₃等)等。另外,还可以负载碱金属(元素周期表第1列)、碱土类金属(元素周期表第2列)、稀土类元素(元素周期表第3列)、过渡金属元素等。

上述催化剂可以在所有的层积部件上负载,也可以只在一部分层积部件上负载。例如,根据层积部件的材质改变各层积部件的气孔率的情况下,可以只在高气孔率的层积部件上负载催化剂。本发明的蜂窝结构体在长度方向上催化剂的负载量和催化剂种类可以根据用途自由改变,从而能增强再生处理和有害气体的净化功能。

上述催化剂可以负载在壁部 23 内部的气孔的表面,也可以以特定厚度负载在壁部上。而且,上述催化剂可以均匀地负载在壁部 23 的表面和/或气孔的表面,也可以集中负载在某处的一定位置。其中优选使上述催化剂负载在入口侧开口的有底孔 21 内部的壁部 23 表面或者表面附近的气孔表面,较优选在两者上均有催化剂。由于上述催化剂容易与颗粒接触,因此可以有效地进行废气的净化。

另外,在本发明的蜂窝结构体上负载上述贵金属等催化剂时,优选预先用氧化铝等载体材料覆盖表面,然后负载催化剂。这样可以增大比表面积,提高催化剂的分散度,增加催化剂的反应部位。而且载体材料的存在能防止催化剂金属的烧结,从而提高催化剂的耐热性。

本发明的蜂窝结构体由于负载了这样的催化剂,具有捕集废气中颗粒的过滤器功能,同时具有能净化废气中含有的 CO、HC 和 NO_x 等的催化剂载体功能。

另外,负载催化剂的本发明的蜂窝结构体,与以往公知的赋予催化剂的 DPF(柴油机粒过滤器)同样,具有气体净化装置功能。所以,这里省略了关于本发明的蜂窝结构体作为催化剂载体的功能的详细说明。

对于本发明的蜂窝结构体整体的气孔率没有特别的限定,优选的下限值是 50 容量%,优选的上限值是 98 容量%,较优选的下限值是 60 容量%,较优选的上限值是 95 容量%。更优选的下限值是 80 容量%。

对于上述壁部的厚度没有特别的限定,优选的下限值是 0.2 毫米,优

选的上限值是 10.0 毫米，较优选的下限值是 0.3 毫米，较优选的上限值是 6.0 毫米。

对于本发明的蜂窝结构体垂直于长度方向的截面上的贯通孔的密度没有特别的限定，优选的下限值是 0.16 个/cm² (1.0 个/平方英寸)，优选的上限值是 62 个/cm² (400 个/平方英寸)，较优选的下限值是 0.62 个/cm² (4.0 个/平方英寸)，较优选的上限值是 31 个/cm² (200 个/平方英寸)。

另外，对于本发明的蜂窝结构体垂直于长度方向的截面上的贯通孔的大小没有特别的限定，优选的下限值是 1.4 毫米×1.4 毫米，优选的上限值是 16 毫米×16 毫米。

10 如果制作孔径大小不同的层积部件并将其层积，则在贯通孔的内表面形成凹凸，从而形成表面积很大的贯通孔。所以，过滤面积变大，能降低捕集颗粒时的压力损失。凹凸还能使废气流形成紊流，从而能够使废气中的有害气体成分以及颗粒与催化剂有效接触，提高废气的净化性能和再生处理时的颗粒净化率。而且，如果废气流形成紊流，则过滤器内部的温度差变小，能有效防止热应力产生的损伤。对于上述孔的形状不只特别限定于四边形，也可以是三角形、六边形、八边形、十二边形、圆形、椭圆形等任意形状。

图 1 所示的蜂窝结构体 10 是圆柱状，但本发明的蜂窝结构体不只限定于圆柱状，还可以是椭圆柱状和棱柱状等任意柱状、任意大小的结构体。

20 过滤器紧接在发动机下面配置的情况下，空间非常有限，过滤器的形状也有必要复杂化。本发明的蜂窝结构体由于层积部件 30a、层积部件 40a 在长度方向上层积，很容易实现复杂形状，例如如图 6(a)所示的在一侧形成凹陷形状的过滤器 30 以及如图 6(b)所示的在两侧形成凹陷形状的过滤器 40 等。本发明的蜂窝结构体是层积部件在长度方向上层积形成的，所以能够容易的实现长度方向上是弯曲的形状和长度方向上有一点变形的形状。

下面根据图 2 对本发明的蜂窝结构体的制造方法的一个例子进行说

明。

(1) 主要由金属制成的层积部件的制造方法

首先，对厚度为0.1毫米~20毫米的主要由金属制成的多孔质金属板进行激光加工，在整块板上形成了间隔几乎相等的孔，制作具有高密度贯通孔的蜂窝状层积部件10a。

在制作靠近本发明蜂窝结构体端部构成有底孔密封部的层积部件的情况下，激光加工时，形成交错的孔，制作具有低密度贯通孔的蜂窝状层积部件10b。

即，如果在端部使用多个这种层积部件10b，不必进行堵塞端部所定的贯通孔的工序就能得到具有过滤器功能的蜂窝结构体。

接下来，在上述层积部件10a、10b的表面形成比表面积大的氧化铝膜，在该氧化铝膜的表面赋予铂等催化剂。当然，在制作不负载催化剂的主要由金属制成的层积部件时不需要进行载负。

作为在上述层积部件10a、10b的表面形成氧化铝膜的方法，可举出将层积部件10a、10b浸在硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等含铝的金属化合物溶液中进行加热的方法；将层积部件10a、10b浸在含有氧化铝粉末的溶液中进行加热的方法等。

作为在上述氧化铝膜上赋予催化助剂的方法，可举出将层积部件10a、10b浸在含有硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等含稀土类元素等的金属化合物溶液中进行加热的方法等。

作为在上述氧化铝膜上赋予催化剂的方法，可举出将层积部件10a、10b浸在二硝基二氨铂硝酸 $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3)$ 溶液等溶液中进行加热的方法等。

如上所述，本发明的蜂窝结构体优选主要由金属制成的层积部件构成的结构体，除此以外，还可以含有主要由无机纤维组成的层积部件、主要由陶瓷组成的层积部件。

(2) 主要由无机纤维组成的层积部件的制造方法

首先，优选在作为构成材料的氧化铝纤维等无机纤维上预先赋予铂等贵金属构成的催化剂。成型前在无机纤维上赋予催化剂，能使催化剂

以更均匀的分散状态负载。当然，在制作不负载催化剂且主要由无机纤维组成的层积部件时不需要进行负载。

- 作为在上述无机纤维上赋予催化剂的方法，可举出的方法是：将无机纤维浸在含有催化剂的氧化物的浆液中，然后取出进行加热的方法；
- 5 将无机纤维浸在含有催化剂的浆液中，然后取出进行加热的方法。在第二个方法中，催化剂直接附着在无机纤维上。

对催化剂的附着量没有特别的限定，优选的下限值是0.01g/10g无机纤维，优选的上限值是1g/10g无机纤维。

- 在主要由无机纤维组成的层积部件中，由于成型前将催化剂直接赋予在构成材料的无机纤维上，所以能使催化剂以更均匀的分散状态附着在无机纤维上。另外，催化剂的赋予也可以在后述的抄制之后进行。
- 10

接下来调制抄制用浆液。

- 具体操作是：把利用上述方法制得的负载催化剂的无机纤维以5g~100g的比例分散在1升水中，以外，相对每100重量份无机纤维添加10重量份~40重量份的硅溶胶等无机粘合剂、1重量份~10重量份的有机溶
- 15 胶，根据需要还少量添加硫酸铝等凝固剂、聚丙烯酰胺等凝集剂，充分搅拌调制抄制用浆液。

- 对上述有机粘合剂没有特别限定，可以举出丙烯酸乳胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚醛树脂、环氧树脂、
- 20 聚乙烯醇、苯乙烯丁二烯橡胶等。

接下来使用上述抄制用浆液，抄制主要由无机纤维组成的层积部件。

- 具体操作是：利用开孔筛网抄制上述抄制用浆液，将所得物质在100℃~200℃干燥，得到如图2所示的蜂窝状层积部件10a，其主要由无机纤维组成，形成有高密度的贯通孔，贯通孔具有规定的厚度。所述开孔筛
- 25 网上具有一定形状的孔相互隔有一定的距离。

另外，在制作靠近本发明蜂窝结构体端部构成有底孔封孔部的层积部件的情况下，使用具有一定形状的孔交错形成的筛网，制作蜂窝层积部件10b，其主要由无机纤维组成，形成有低密度的贯通孔，贯通孔具有规定的厚度。

通过上述抄制，上述无机纤维几乎平行配置在层积部件的主面上，制作层积体时，与平行于贯通孔的形成方向的水平面相比，上述无机纤维更多是沿着垂直于贯通孔形成方向的垂直面取向。所以，废气容易穿透本发明的蜂窝结构体的壁部，降低初期的压力损失，同时容易通过壁部内部深层过滤颗粒，抑制在壁部表面形成夹层，抑制捕集时压力损失的上升。由于相对无机纤维取向方向平行流动的废气较多，颗粒与附着在无机纤维上的催化剂的接触机会增加，使颗粒容易燃烧。

如本发明那样，结构体是将层积部件层积得到的，那么上述效果进一步得到提高。

10 (3) 主要由陶瓷组成的层积部件的制造方法

首先，使用以上述陶瓷作为主要成分的原料浆，利用挤出成型、压制成型等成型方法，制作所希望的层积部件和大致相同形状的陶瓷成型体。

对于上述原料浆没有特别限定，但优选使制造后的层积部件的气孔率为50容量%~80容量%的物质，例如，可以使用向由上述陶瓷组成的粉末中添加粘合剂以及分散溶剂等物质。

对于上述粘合剂没有特别限定，可举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚醛树脂、环氧树脂等。

通常，相对于100重量份陶瓷粉末，上述粘合剂的添加量优选为1重量份~10重量份。

对于上述分散剂没有特别限定，可举出例如苯等有机溶剂、甲醇等醇和水等。

适量添加上述分散剂，以使原料浆的粘度在预定的范围内。

将这些陶瓷粉末、粘合剂和分散剂用磨碎机等混合，并用捏合机等充分捏合后成型。

而且，根据需要可以向上述原料浆中添加成型助剂。

对上述成型助剂没有特别限定，可举出例如乙二醇、糊精、脂肪酸皂、聚醇等。

另外，根据需要，在上述原料浆中还可以添加成孔剂，例如以氧化物类陶瓷作为成分的微小中空球体的中空球状物、球状丙烯基颗粒、石墨等。

对于上述中空球状物没有特别限定，可举出例如氧化铝中空球状物、玻璃微中空球状物、火山土（shirasu）中空球状物、飞灰中空球状物(FA
5 中空球状物)及莫来石中空球状物等。这些中空球状物中，优选飞灰中空球状物。

接着，使用微波干燥机、热风干燥机、介电干燥机、减压干燥机、真空干燥机、冷冻干燥机等进行干燥，成为干燥的陶瓷体后，以规定的条件进行脱脂、烧制处理。

10 另外，上述陶瓷干燥体的脱脂和烧制条件可以应用以往制造多孔陶瓷组成的过滤器时采用的条件。

接着，与上述主要由金属组成的层积部件的情况相同，在烧制成的陶瓷烧结体的表面上形成比表面积大的氧化铝膜，在该氧化铝膜的表面赋予铂等催化剂。当然，在制作不负载催化剂的主要由陶瓷组成的层积
15 部件时不需要进行载负催化剂。

(4) 层积部件的层积工序

如图 2 (b) 所示，使用一侧具有控制作用的金属零件的圆筒状外壳（金属容器）23 制造蜂窝结构体。首先，在外壳 23 内层积数枚（1）~（3）制造的端部用层积部件 10b，然后层积一定数量的内部用层积部件
20 10a。最后，层积数枚端部用层积部件 10b，进一步进行冲压，然后在另一侧也设置控制用金属零件并进行固定，由此完成对外壳的密封。这样就制成了该蜂窝结构体。当然，该工序将层积部件 10a、10b 层积时使贯通孔重合。

对于本发明的蜂窝结构体的用途没有特别限定，优选用于车辆废气的
25 净化装置。

图 3 是示意了配置有本发明的蜂窝结构体的车辆的废气净化装置的一个例子的截面图。

如图 3 所示，在废气净化装置 200 中，外壳 23 覆盖本发明的蜂窝结

构体 20 的外部，在外壳 23 的废气导入侧的一端，连接有与发动机等内燃机连接的导入管 24，在外壳 23 的另一端，连接有与外部连接的排气管 25。另外，图 3 中，箭头表示废气的流动。

在如此构成的废气净化装置 200 中，从发动机等内燃机排出的废气通过导入管 24 导入外壳 23 内，从蜂窝结构体 20 的有底孔流经壁部，颗粒在该壁部中被捕集、净化后，通过排气管 25 被排出到外部。

随后，在蜂窝结构体 20 的壁部堆积大量的颗粒，压力损失变高时，可以进行蜂窝结构体 20 的再生处理。

所谓蜂窝结构体 20 的再生处理，是指燃烧捕集的颗粒，作为本发明的蜂窝结构体的再生处理方法，可举出以下几种方式：利用在废气流入侧设计加热单元来加热蜂窝结构体的方式；在蜂窝结构体上负载氧化催化剂，利用该氧化催化剂氧化废气中的烃等产生的热量，使在进行废气净化的同时进行再生的方式；在过滤器上负载直接氧化固体颗粒的催化剂的方式；以及在蜂窝结构体上游侧负载的氧化催化剂使 NO_x 氧化生成 NO_2 ，进一步用 NO_2 氧化颗粒的方式。

实施例

以下通过实施例对本发明进行更详细地说明，但是本发明并非仅限于这些实施例。

20 实施例 1

(1) 层积部件的制造工序

用辊压缩镍-铬合金制的三维网状多孔体(住友电气工业社制，商品名：CELMET，平均气孔径为 400 微米)，使平均气孔径为 80 微米，加工成直径为 143.8 毫米、厚度为 1 毫米的圆盘状，利用激光加工，在几乎整个盘面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫米的孔，制成蜂窝层积部件 A_1 。

用辊压缩镍-铬合金制的三维网状多孔体(住友电气工业社制，商品名：CELMET，平均气孔直径为 400 微米)，使平均气孔径为 80 微米，加

工成直径 143.8 毫米、厚度为 1 毫米的圆盘状，利用激光加工，制成蜂窝结构体两端用的层积部件 B₁，带有交错的 6 毫米×6 毫米的孔。

(2) 赋予催化剂的工序

将硝酸铝 Al(NO₃)₃ 投到 1,3-丁二醇中，60℃下搅拌 5 小时，制备含有 30 重量%Al(NO₃)₃ 的 1,3-丁二醇溶液。将层积部件 A₁、B₁ 浸渍在该 1,3-丁二醇溶液中，在 150℃加热 2 小时、400℃加热 2 小时，然后在 80℃的水中浸渍 2 小时，在 700℃再加热 8 小时，使层积部件 A₁、B₁ 的表面以 60g/l 的比例形成氧化铝层。

将硝酸铈 Ce(NO₃)₃ 投到乙二醇中，于 90℃搅拌 5 小时，制备含有 6 重量%Ce(NO₃)₃ 的乙二醇溶液。将上述形成有氧化铝层的层积部件 A₁、B₁ 浸渍在该乙二醇溶液中，在 150℃加热 2 小时，在氮气氛围中于 650℃加热 2 小时，使层积部件 A₁、B₁ 的表面形成含稀土类氧化物的氧化铝层，用于负载催化剂。

在二硝基二氨铂硝酸([Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]HNO₃)水溶液中浸渍上述形成有含稀土类氧化物的氧化铝层的层积部件 A₁、B₁，在 110℃加热 2 小时，在氮气氛围中于 500℃加热 1 小时，使层积部件 A₁、B₁ 的表面以 5g/l 的比例负载平均粒径为 2 纳米的铂催化剂。

(3) 层积工序

将在一侧安装有控制用的金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，首先层积 5 片上述负载有铂催化剂的层积部件 B₁，其次层积 140 片上述负载有铂催化剂的层积部件 A₁，最后层积 5 片上述负载有铂催化剂的层积部件 B₁，进一步进行冲压，接下来在另一侧也设置控制用金属零件，并进行固定，即得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

实施例 2

用辊将镍-铬合金制的三维网状金属多孔体(住友电气工业社制，商品名：CELMET，平均气孔直径为 400 微米)压缩至平均气孔径为 80 微米，

加工成直径为 143.8 毫米、厚度为 2 毫米的圆盘状，利用激光加工，制造与上述层积部件 A₁ 相同的蜂窝层积部件 A₂，其厚度为 2 毫米，在这些层积部件上负载催化剂后，按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₂ 70 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 1，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 3

用辊将镍-铬合金制的三维网状金属多孔体（住友电气工业社制，商品名：CELMET，平均气孔直径为 400 微米）压缩至平均气孔径为 80 微米，加工成直径为 143.8 毫米、厚度为 4 毫米的圆盘状，利用激光加工，制造与上述层积部件 A₁ 相同的蜂窝层积部件 A₃，其厚度为 4 毫米，在这些层积部件上负载催化剂后，按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₃ 35 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 1，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 4

与实施例 1 同样制造 70 片的层积部件 A₁，同时制造 70 片除孔的大小为 4 毫米×4 毫米、孔之间的间隔为 4 毫米以外，其他与层积部件 A₁ 相同的层积部件 A₄，在这些层积部件上负载催化剂后，按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₁ 和层积部件 A₄ 交替共 140 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 1，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 5

（1）赋予无机纤维催化剂的工序

将氧化铝纤维（平均纤维径为 5 微米，平均纤维长度为 0.3 毫米）浸渍在负载铂的氧化铝浆（铂浓度为 5 重量%）中 2 分钟后，在 500℃加热，调制成附着有铂催化剂的氧化铝纤维。铂催化剂的负载量为 0.24g/10g 氧化铝。

（2）抄制用浆液的调制工序

以相对 1 升水 10g 的比例将工序（1）得到的氧化铝纤维分散，此外

还添加相对纤维量为 5 重量%的无机粘合剂硅溶胶、相对纤维的量为 3 重量%的有机粘合剂丙烯酸乳胶。另外，还分别少量添加凝固剂硫酸铝、凝集剂聚丙烯酰胺，充分搅拌调制成抄制用浆液。

(3) 抄制工序

- 5 用开孔筛网抄制(2)中得到的抄制用浆液，所述开孔筛网直径为 143.8 毫米，并且几乎在其整个面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫米的孔，将所得物质在 150℃干燥，得到层积部件 A₅，其直径为 143.8 毫米，厚度为 1 毫米，并且几乎在其整个面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫米的孔。

10 (4) 层积工序

- 将在一侧安装有控制用的金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，与实施例 1 相同首先层积 5 片层积部件 B₁，其次层积 150 片上述层积部件 A₅，最后与实施例 1 相同层积 5 片层积部件 B₁，进一步冲压，接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并进行固定，即得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒
15 组装的废气净化装置。该蜂窝结构体的铂催化剂的负载量是 5g/l。在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

实施例 6

- 制造与层积部件 A₅ 同组成、同形状的厚度为 5 毫米的层积部件 A₆，
20 然后按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₆ 30 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 2，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 7

- 制造与层积部件 A₅ 同组成、同形状的厚度为 10 毫米的层积部件 A₇，
25 然后按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₇ 15 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 3，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 8

制造 75 片与实施例 5 相同的层积部件 A₅，同时制造 75 片除孔的大小为 4 毫米×4 毫米、孔之间的间隔为 4 毫米以外，其他与层积部件 A₅ 相同的层积部件 A₈，在这些层积部件上负载催化剂后，按照层积部件 B₁ 5 片、层积部件 A₅ 和层积部件 A₈ 交替共 150 片、层积部件 B₁ 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 5，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

实施例 9

(1) 层积部件的制造工序

将镍-铬-钼系列不锈钢金属纤维多孔体(SUS316L；日本精线社制，商品名：ナスロン)加工成直径为 143.8 毫米、厚度为 1 毫米的圆盘状，利用激光加工，在几乎整个盘面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫米的孔，制成蜂窝层积部件 A₉。

此外，制造蜂窝结构体两端用的层积部件 B₂。将镍-铬-钼系列不锈钢金属纤维多孔体(SUS316L；日本精线社制，商品名：ナスロン)加工成直径为 143.8 毫米、厚度为 1 毫米的圆盘状，利用激光加工，形成交错的大小为 6 毫米×6 毫米的孔。

(2) 赋予催化剂的工序

与实施例 1 相同，在上述层积部件 A₉、B₂ 的表面形成含有稀土类氧化物的氧化铝层，并使其负载 5g/l 的平均粒径为 2 纳米的铂催化剂。

(3) 层积工序

将在一侧安装有控制用的金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，层积 5 片上述负载有铂催化剂的层积部件 B₂，其次层积 140 片上述负载有铂催化剂的层积部件 A₉，最后层积 5 片上述负载有铂催化剂的层积部件 B₂，进一步冲压，接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并进行固定，即得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

实施例 10

与实施例 1 相同制造 140 片的层积部件 A_1 ，同时与实施例 9 相同制造 10 片的层积部件 B_2 ，在这些层积部件上负载催化剂后，按照层积部件 B_2 5 片、层积部件 A_1 140 片、层积部件 B_2 5 片的顺序进行层积，其他操作同实施例 1，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气
5 净化装置。

实施例 11

(1) 赋予无机纤维催化剂的工序

将氧化铝纤维（平均纤维径为 5 微米，平均纤维长度为 0.3 毫米）浸渍在负载铂的氧化铝浆（铂浓度为 5 重量%）中 2 分钟后，在 500℃加热，
10 调制成附着有铂催化剂的氧化铝纤维。铂催化剂的负载量为 0.24g/10g 氧化铝。

(2) 抄制用浆液的调制工序

以相对 1 升水 10g 的比例将工序（1）得到的氧化铝纤维分散，此外还添加相对纤维的量为 5 重量%的无机粘合剂硅溶胶、相对纤维的量为 3
15 重量%的有机粘合剂丙烯酸乳胶。另外，还少量添加凝固剂硫酸铝、凝集剂聚丙烯酰胺，充分搅拌调制成抄制用浆液。

(3) 抄制工序

用开孔筛网抄制（2）中所得的浆液，所述开孔筛网直径为 143.8 毫米，并且几乎在其整个面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫
20 米的孔，将所得物质在 150℃干燥，得到层积部件 A_{10} ，其厚度为 1 毫米，并且在其整个面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米×6 毫米的孔。

另外，使用具有交错的 6 毫米×6 毫米的孔的筛网，进行相同的抄制、干燥，得到蜂窝结构体两端用的层积部件 B_3 ，其厚度为 1 毫米，并且具有交错的 6 毫米×6 毫米的孔。

25 (4) 层积工序

将在一侧安装有控制用的金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，层积 5 片层积部件 B_3 ，其次层积 140 片上述层积部件 A_{10} ，最后层积 5 片层积部件 B_3 ，进一步冲压，

接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并固定，得到长度为 150 毫米的层积体组成的蜂窝结构体。该蜂窝结构体的铂催化剂的负载量是 5g/1。

在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

5 实施例 12

(1) 抄制用浆液的调制工序

以相对 1 升水 10g 的比例将氧化铝纤维（平均纤维径为 5 微米，平均纤维长度为 0.3 毫米）分散，此外还添加相对纤维的量为 5 重量%的无机粘合剂硅溶胶、相对纤维的量为 3 重量%的有机粘合剂丙烯酸乳胶。

10 另外，还分别少量添加凝固剂硫酸铝、凝集剂聚丙烯酰胺，充分搅拌调制成抄制用浆液。

(2) 抄制工序

用开孔筛网抄制(1)中所得的抄制用浆液，所述开孔筛网直径为 143.8 毫米，并且几乎在其整个面上形成有彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米
15 \times 6 毫米的孔，将所得物质在 150℃干燥，得到层积部件 A₁₁，其直径为 143.8 毫米，厚度为 1 毫米，并且几乎在其整个面上形成彼此间隔为 2 毫米、大小为 6 毫米 \times 6 毫米的孔。另外，为得到两端用薄板，使用具有交错的 6 毫米 \times 6 毫米孔的筛网，进行相同的抄制、干燥，得到厚度为 1 毫米、具有交错的 6 毫米 \times 6 毫米的孔的层积部件 B₄。

20 (3) 赋予催化剂的工序

将 0.01mol 的 La(NO₃)₃ · 6H₂O、0.01mol 的 Co(OCOCH₃)₂ · 4H₂O、0.024mol 的 C₆H₈O₇ · H₂O（枸橼酸）在 20ml 乙醇溶剂中混合搅拌，调制成 LaCoO₃ 的前体溶胶。将层积部件 A₁₁ 和 B₄ 浸渍在该溶胶中，取出后，吸去多余的溶胶，在 100℃干燥，在 600℃烧制 1 小时，得到层积部件
25 A₁₂ 和层积部件 B₅。经 X 射线衍射分析，确认为 LaCoO₃ 的钙钛矿结构。催化剂的负载量为 30g/1。

(4) 层积工序

将在一侧安装有控制用的金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起

来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，层积 5 片层积部件 B₅，其次层积 140 片层积部件 A₁₂，最后层积 5 片层积部件 B₅，进一步冲压，接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并进行固定，得到长度为 150 毫米的层积体组成的蜂窝结构体。

- 5 在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

实施例 13

(1) 赋予催化剂的工序

- 10 将 0.01mol 的 La(NO₃)₃ · 6H₂O、0.01mol 的 Co(OCOCH₃)₂ · 4H₂O、0.024mol 的 C₆H₈O₇ · H₂O（枸橼酸）在 20ml 乙醇溶剂中混合搅拌，调制成 LaCoO₃ 的前体溶胶。将层积部件 A₁ 和 B₁ 浸渍在该溶胶中，取出后，吸去多余的溶胶，在 100℃干燥，在 600℃烧制 1 小时，得层积部件 A₁₃ 和层积部件 B₆。经 X 射线衍射分析，确认为 LaCoO₃ 的钙钛矿结构。催化剂的负载量为 30g/l。

(2) 层积工序

- 15 将在一侧安装有控制用金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，层积 5 片层积部件 B₆，其次层积 140 片层积部件 A₁₃，最后层积 5 片层积部件 B₆，进一步冲压，接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并进行固定，得到长度为 150 毫米的层积体组成的蜂窝结构体。

- 20 在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

实施例 14

(1) 赋予催化剂的工序

- 25 将 0.01mol 的 La(NO₃)₃ · 6H₂O、0.01mol 的 Co(OCOCH₃)₂ · 4H₂O、0.024mol 的 C₆H₈O₇ · H₂O（枸橼酸）在 20ml 乙醇溶剂中混合搅拌，调制成 LaCoO₃ 的前体溶胶。将层积部件 A₉ 和 B₂ 浸渍在该溶胶中，取出后，吸去多余的溶胶，在 100℃干燥，在 600℃烧制 1 小时，得层积部件 A₁₄ 和层积部件 B₇。经 X 射线衍射分析，确认为 LaCoO₃ 的钙钛矿结构。催化剂的负载量为 30g/l。

(2) 层积工序

将在一侧安装有控制用金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，层积 5 片层积部件 B₇，其次层积 140 片层积部件 A₁₄，最后层积 5 片层积部件 B₇，进一步冲压，接下来在另一侧也设置控制用金属零件，并进行固定，得到长度为 150 毫米的层积体组成的蜂窝结构体。

在该工序中，将各层积部件进行层积时，使贯通孔重合。

比较例 1

将 80 重量%的平均粒径为 10 微米的 α 型碳化硅粉末与 20 重量%的平均粒径为 0.5 微米的 β 型碳化硅粉末进行湿法混合，每 100 重量份混合物加入 5 重量份有机粘合剂(甲基纤维素)、10 重量份水进行揉和，得到混合组成物。接着，向上述混合组成物加入少量增塑剂和润滑剂并进一步揉合后，进行挤出成型，制作成型体。

接着，使用微波干燥机干燥上述成型体，向规定的贯通孔填充与上述成型体同样组成的浆料，然后，再次使用干燥机使其干燥，接着，在 400℃脱脂，并在常压、氩气氛下于 2200℃烧制 3 小时，得到多孔陶瓷部件，其由碳化硅烧结体构成，该碳化硅烧结体大小为 33 毫米×33 毫米×150 毫米、有底孔数为 3.1 个/cm²、壁部的厚度为 2 毫米。

使用耐热性的粘合剂浆料，该耐热性的粘合剂浆料含有 19.6 重量%的纤维长度为 2 毫米的氧化铝纤维、67.8 重量%的平均粒径为 0.6 微米的碳化硅颗粒、10.1 重量%的硅溶胶以及 2.5 重量%的羧甲基纤维素，将多个上述多孔陶瓷部件粘结在一起，接着，用金刚石割刀将其切断，制作直径 141.8 毫米的圆柱形状的陶瓷构件。

接着，将 23.3 重量%的无机纤维、30.2 重量%的无机颗粒、7 重量%的无机粘合剂、0.5 重量%的有机粘合剂以及 39 重量%的水混合，并进行揉合，制备密封材料浆料。其中，无机纤维是由硅酸铝构成的陶瓷纤维(渣球含量:3%，纤维长:0.1 毫米~100 毫米)，无机颗粒是平均粒径为 0.3 微米的碳化硅粉末，无机粘合剂是硅溶胶(溶胶中的 SiO₂ 的含量:30 重量%)，

有机粘合剂是羧甲基纤维素。

然后，使用上述封孔材料浆料，在上述陶瓷构件的外周部形成厚度为 1.0 毫米的密封材料浆料层。接着，在 120℃干燥该密封材料浆料层，得到圆柱形状的蜂窝结构体。再利用以往的方法（将蜂窝结构体浸渍在负载铂的氧化铝浆液的方法）使该蜂窝结构体以 5g/1 的比例附着铂。

接着，将在一侧安装有控制用金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，将上述负载有铂催化剂的蜂窝结构体在裹有密封材料的状态下组装到外壳中，接下来在另一侧也设置控制用的金属零件，并进行固定，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

比较例 2

如图 7(a)所示，用辊将镍-铬合金制的三维网状多孔体（住友电气工业社制，商品名：CELMET，平均气孔直径为 400 微米）压缩至平均气孔直径为 80 微米，并进一步加工成厚度为 2 毫米的薄板，将该薄板卷 8 圈，形成直径不同的筒状过滤器 81、82，组合成同心圆 81、82，为使气体流入侧与流出侧彼此不同，两端通过垫圈贴附在铁板 84 上，制作成过滤器元件 80。在外壳（圆筒状金属容器）内，等间隔组装 7 套过滤器元件 80，构成废气净化装置。另外，图 7(b) 是示意表示图 7(a)所示的过滤器元件 80 的平行于长度方向的截面的截面图。如图 7(b)中箭头所示，气体被导入筒状过滤器 81、82 中，穿过各过滤器从筒状过滤器 81 的外侧或筒状过滤器 82 的内侧流出。

比较例 3

首先，将 2 片带状的平板不锈钢箔 97 与波纹板不锈钢箔 98 交替放置，一同卷曲多层，在平板不锈钢箔 97 与波纹板不锈钢箔 98 的连接处焊接，制造成如图 8 所示的整体为圆柱状的蜂窝结构体 90（波纹加工）。其次，在构成蜂窝结构体 90 的单元壁 91 的外表面涂布催化剂，其中含有多孔硅土粉末、无机纤维（增强材料）、无机粘合剂、水以及有机粘合剂。常温放置，催化剂大致干燥以后，在 500℃~600℃加热 40 分钟，制

造成负载有催化剂的蜂窝结构体 90。在该蜂窝结构体 90 中，使废气从由单元壁 91 划分形成的多个中空柱状单元(cell)92 中通过。

接着，将在一侧安装有控制用金属零件的外壳（圆筒状金属容器）竖起来，并使其安装金属零件的一侧朝下。然后，将上述负载有催化剂的蜂窝结构体组装到外壳中，接下来在另一侧也设置控制用金属零件，并进行固定，得到长度为 150 毫米的蜂窝结构体与金属圆筒组装的废气净化装置。

评价方法

10 (1) 再生处理是否产生损伤

除不负载催化剂以外，其他与各实施例以及比较例相同，制造废气净化装置，并将其配置在发动机的排气通路。然后，以转数为 3000 转/分钟、扭矩为 50 纳米使上述发动机运转一定时间，使其达到每 100g 过滤器捕集 1g 的颗粒。随后，燃烧颗粒进行再生处理。这里，在实施例 1~14 的蜂窝结构体中，测定再生时过滤器内部温度。即测定在与废气流入侧相距 20 毫米处的层积部件的前后的温度以及在与废气流出侧相距 20 毫米处的层积部件的前后的温度，然后分别计算出不同位置相当于一片层积部件的长度方向上产生的温度差。另外，在比较例 1~3 的蜂窝结构体或过滤器元件中，测定在与废气流入侧相距 20 毫米处以及在与废气流出侧相距 20 毫米处的温度。并且计算出蜂窝结构体或过滤器元件的长度方向上产生的温度差。其结果示于下述表 1 中。

另外，反复进行 100 次上述的捕集颗粒与再生处理，随后，在垂直于长度方向的截面处切断蜂窝结构体或过滤器元件，目视观察是否有损伤的发生。其结果示于下述表 1 中。

25 (2) 捕集颗粒时的压力损失变化

将各实施例和比较例的废气净化装置配置在发动机的排气通路，然后，以转数为 1200 转/分钟、扭矩为 50 纳米使上述发动机运转 100 分钟，测定捕集颗粒前的初期压力损失和颗粒捕集到 3g/1 时的压力损失。其结

果示于下述表 2 中。

(3) 蜂窝结构体或过滤器元件的气孔率

利用重量气孔率测定法，测定各实施例和比较例的蜂窝结构体或过滤器元件的气孔率。其结果示于下述表 2 中。

5 (4) 再生处理导致捕集效率的变化

将各实施例和比较例的废气净化装置配置在发动机的排气通路，然后，以转数为 3000 转/分钟、扭矩为 50 纳米使上述发动机运转一定时间，使其达到每 100g 蜂窝结构体或过滤器元件捕集 1g 的颗粒，随后，燃烧颗粒进行再生处理。将此作为 1 周期，颗粒捕集与再生处理反复 51 个周
10 期。分别测定试验中蜂窝结构体或过滤器元件捕集颗粒的量和未被捕集的颗粒的量，确认捕集颗粒前的初期状态、再生处理 1 次以后、再生处理 50 次以后的颗粒捕集效率。其结果示于下述表 2 中。

另外，所谓颗粒的捕集效率，是指被蜂窝结构体或过滤器元件捕集的颗粒占流入废气净化装置的废气中颗粒的比例。

表 1

	构成材料	重量 (g)	制造方法	层积部件厚度 (毫米)	再生处理时的温度差 (°C)		有无损伤
					流入侧层积部件	流出侧层积部件	
实施例 1	金属	800	层积法	1	0	1	无
实施例 2	金属	800	层积法	2	1	1	无
实施例 3	金属	800	层积法	4	1	2	无
实施例 4	金属	800	层积法	1	0	1	无
实施例 5	金属+无机纤维	500	层积法	1	1	2	无
实施例 6	金属+无机纤维	500	层积法	5	2	5	无
实施例 7	金属+无机纤维	500	层积法	10	15	25	无
实施例 8	金属+无机纤维	500	层积法	1	1	2	无
实施例 9	金属纤维	800	层积法	1	0	1	无
实施例 10	金属纤维+无机纤维	500	层积法	1	1	2	无
实施例 11	无机纤维	500	层积法	1	1	2	无
实施例 12	无机纤维	500	层积法	1	1	2	无
实施例 13	金属	500	层积法	1	1	2	无
实施例 14	金属纤维	500	层积法	1	1	2	无
比较例 1	耐火性颗粒	1150	一体法	—	—	170	有
比较例 2	金属	880	元件型	—	—	80	无
比较例 3	金属	800	波纹型	—	—	85	无

表 2

	压力损失 (kPa)		气孔率 (容量%)	捕集效率 (%)		
	初期	3g/l 捕集率		初期	再生 1 次后	再生 50 次后
实施例 1	10.5	15.9	90	80	80	80
实施例 2	10.7	15.1	90	80	80	80
实施例 3	10.9	15.5	90	80	80	80
实施例 4	12.4	14.2	90	85	85	85
实施例 5	10.3	15.7	90	80	75	65
实施例 6	10.6	15.2	90	80	80	70
实施例 7	10.9	15.9	90	80	80	70
实施例 8	12.6	14.8	90	85	80	70
实施例 9	11.4	16.1	85	80	80	80
实施例 10	10.9	15.8	90	80	75	65
实施例 11	10.3	14.5	90	80	75	60
实施例 12	9.5	13.5	90	80	75	60
实施例 13	9.7	14.8	90	80	80	80
实施例 14	10.1	15.0	85	80	80	80
比较例 1	14.6	32.8	70	90	90	0
比较例 2	23.5	36.7	90	70	70	70
比较例 3	18.5	31.1	90	75	75	75

从表 1 所示的结果可以清楚地知道,在实施例 1~14 的蜂窝结构体中,
5 再生时每一片层积部件产生的温度差为 0~25℃。

与此结果相比,在比较例 1 的蜂窝结构体中,再生时蜂窝结构体产生的温度差达到了 170℃。

因此,如表 1 所示,在比较例 1 的蜂窝结构体中,再生处理后能观察到损伤,而在实施例 1~14 的蜂窝结构体中,再生处理后未观察到损伤。

10 从表 2 所示的结果可以清楚地知道,与烧结陶瓷颗粒制造的蜂窝结构体(比较例 1)相比,在实施例 1~14 的蜂窝结构体中,由于气孔率提高,初期压力损失、颗粒捕集时的压力损失降低。另一方面,在比较例 2 的过滤器元件以及比较例 3 的蜂窝结构体中,虽然气孔率提高,但由于其结构上的原因,初期压力损失和颗粒捕集时的压力损失低。

15 另外,在实施例 1~10、13、14 的蜂窝结构体中,由于使用金属作为

构成材料，反复再生处理后的捕集效率提高。推测是因为金属比陶瓷的热膨胀系数高得多，高温时（使用时）金属沿着蜂窝结构体的长度方向以及径向方向膨胀，略微填补了层积部件之间的空隙以及与金属圆筒之间的空隙。

- 5 另外，在实施例 4、8 的蜂窝结构体中，壁部的有底孔内表面上形成凹凸，在这样的蜂窝结构体中，初期捕集效率得到提高。

另一方面，在比较例 2 的过滤器元件以及比较例 3 的蜂窝结构体中，由于此结构的原因，初期捕集效率低。

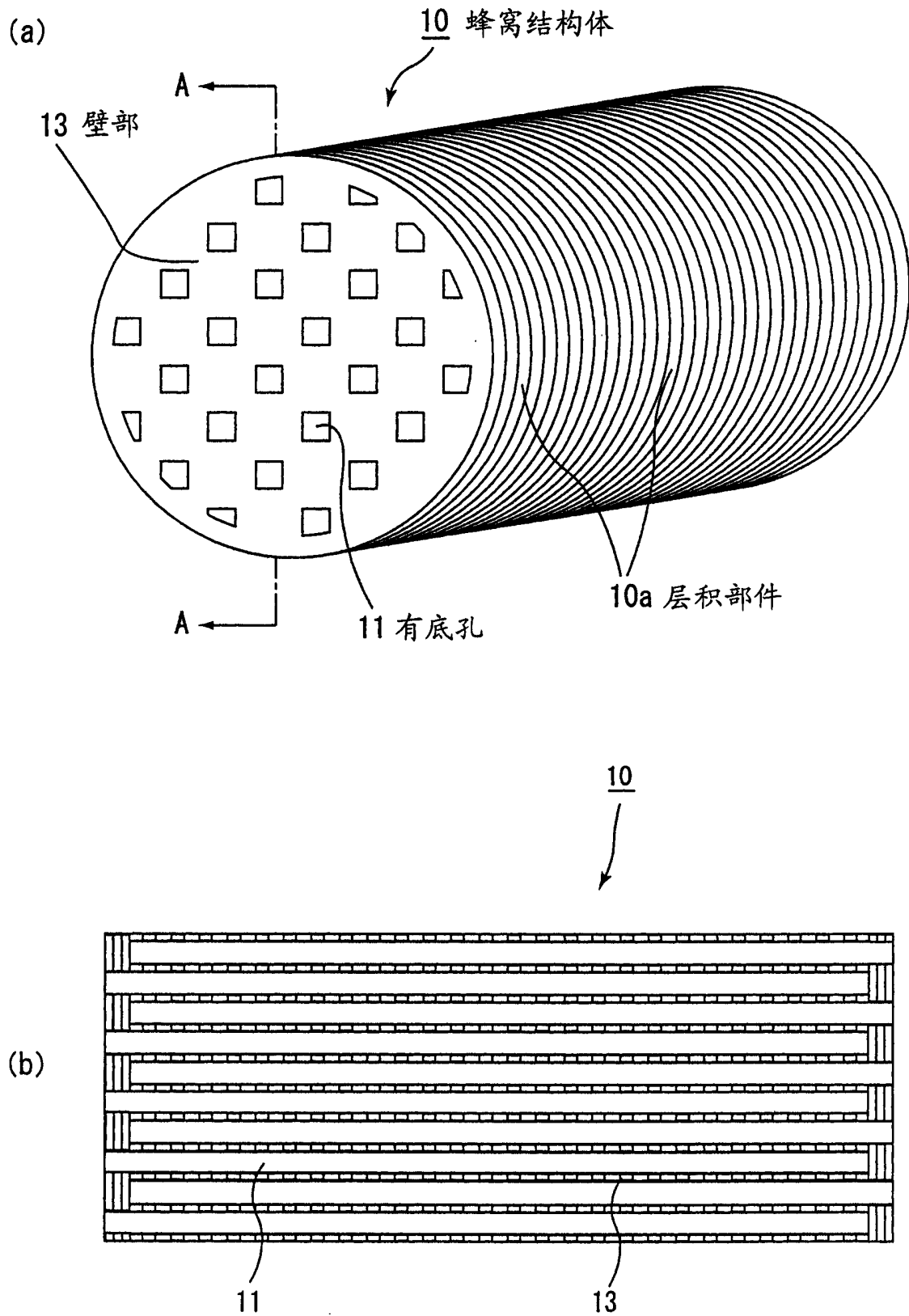


图 1

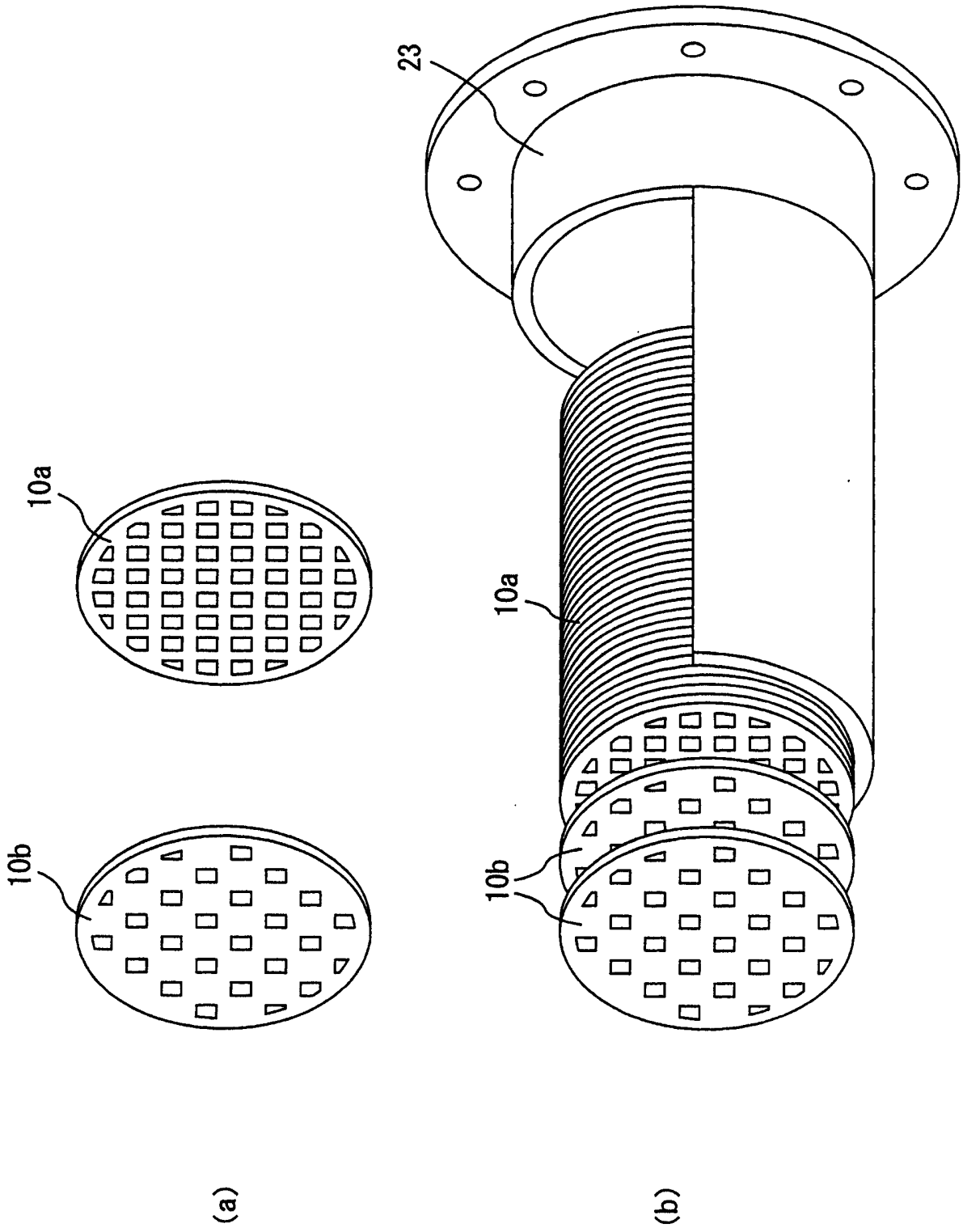


图 2

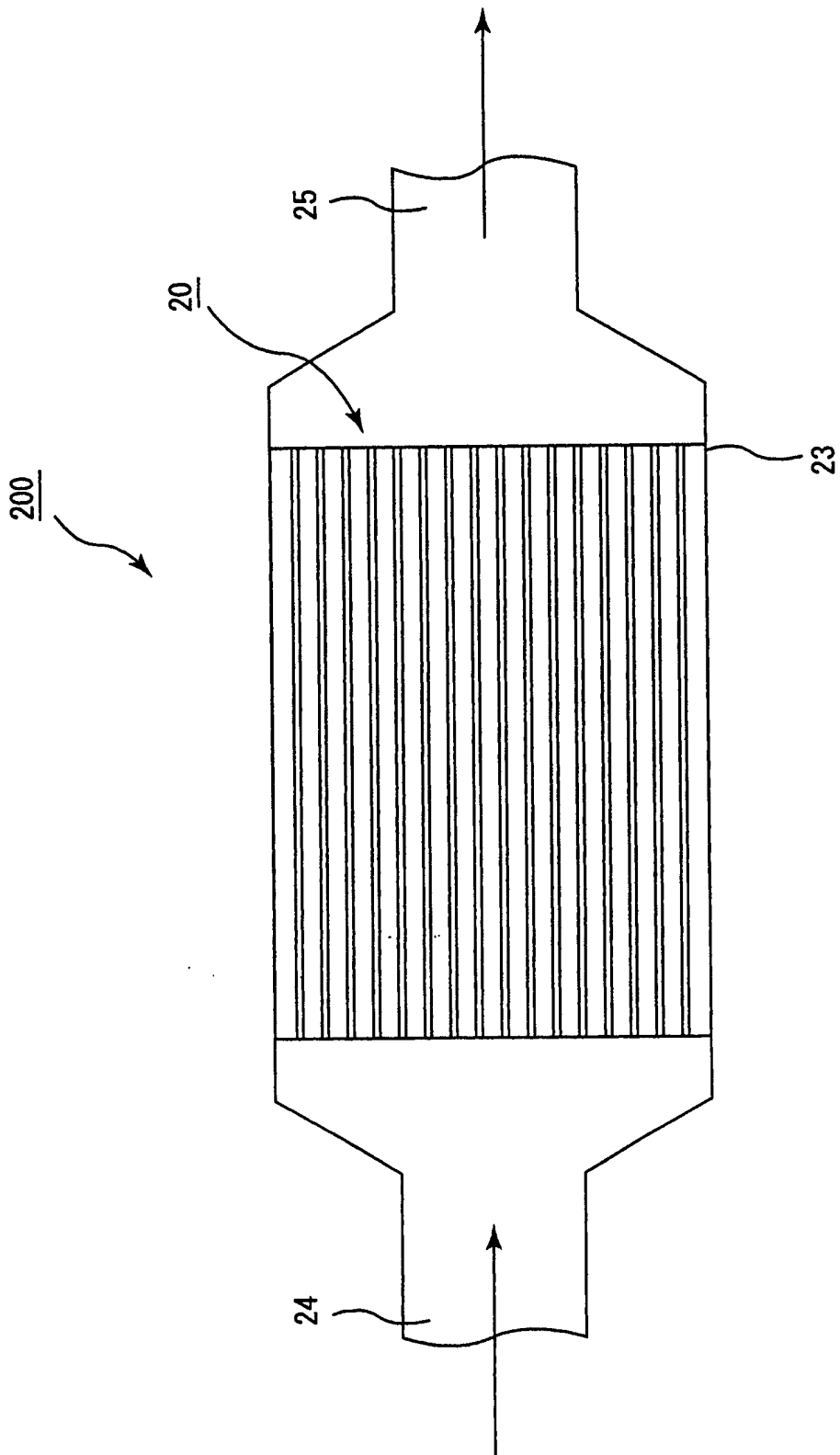


图 3

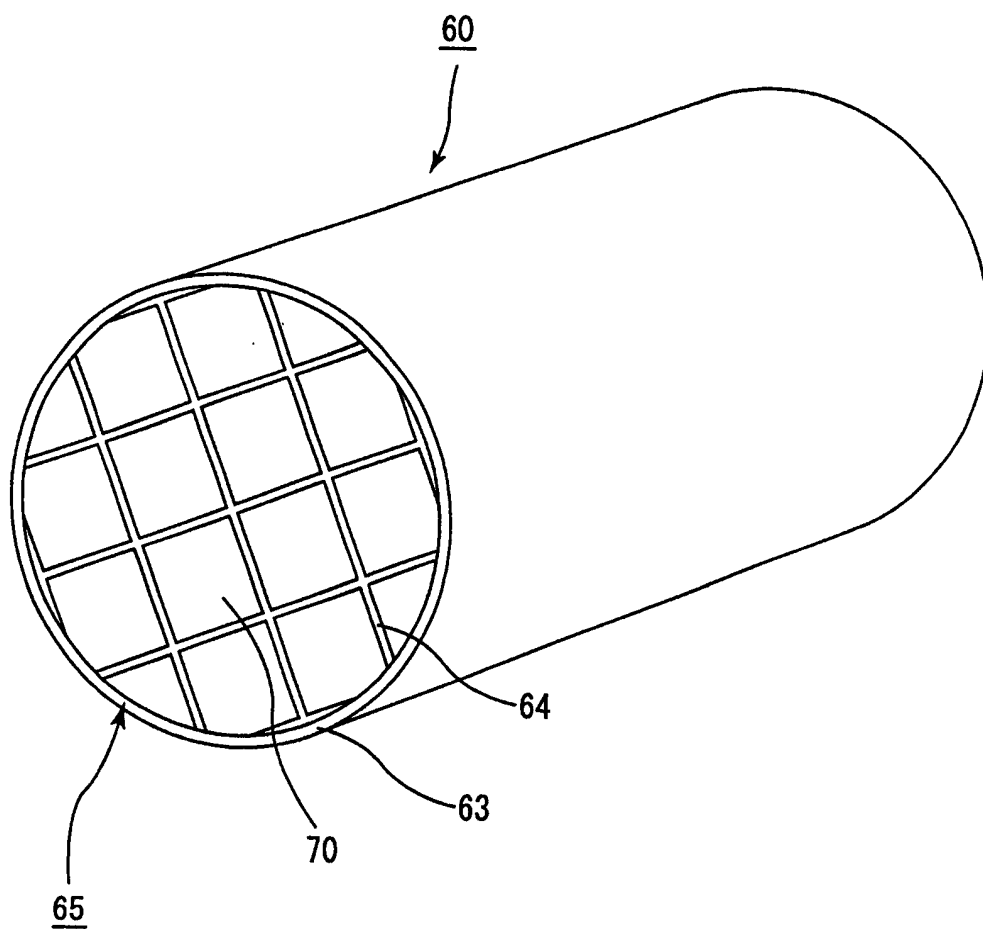


图 4

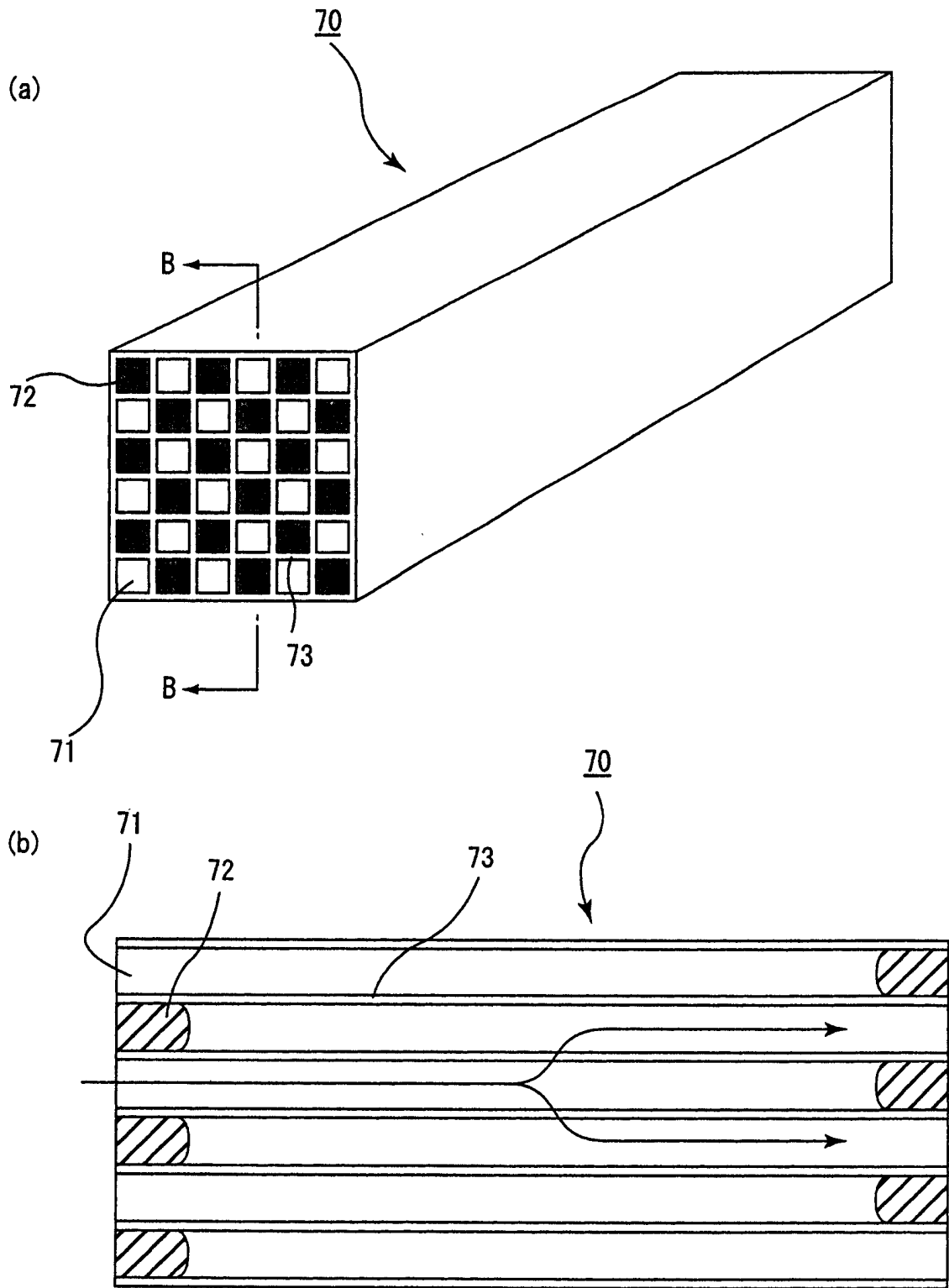


图 5

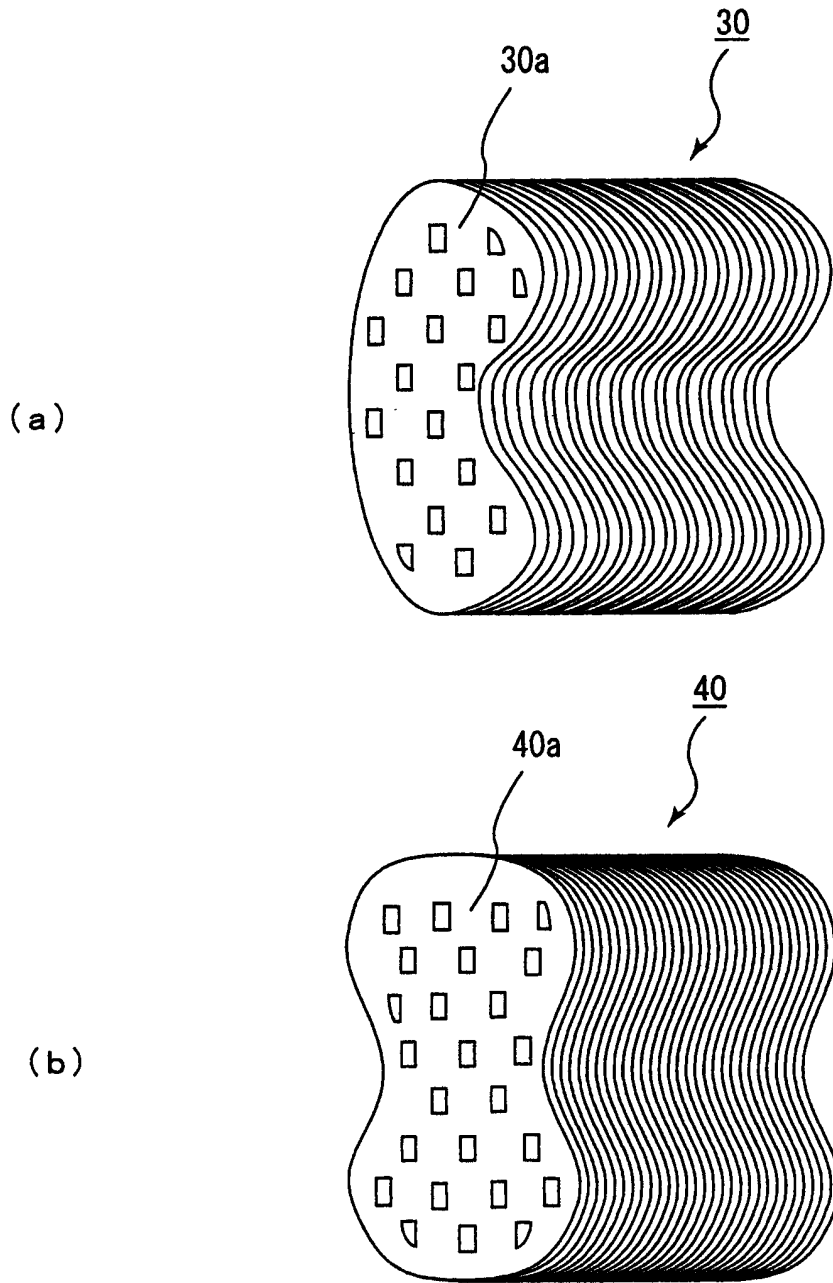


图 6

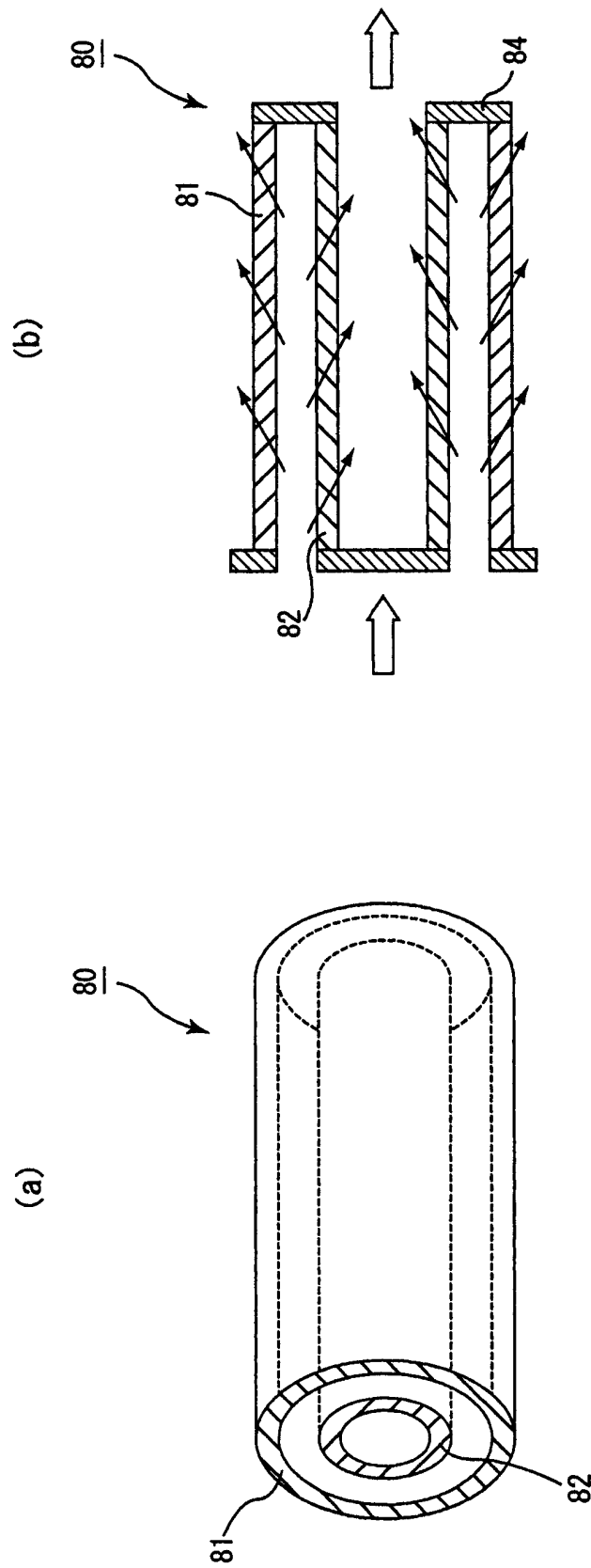


图 7

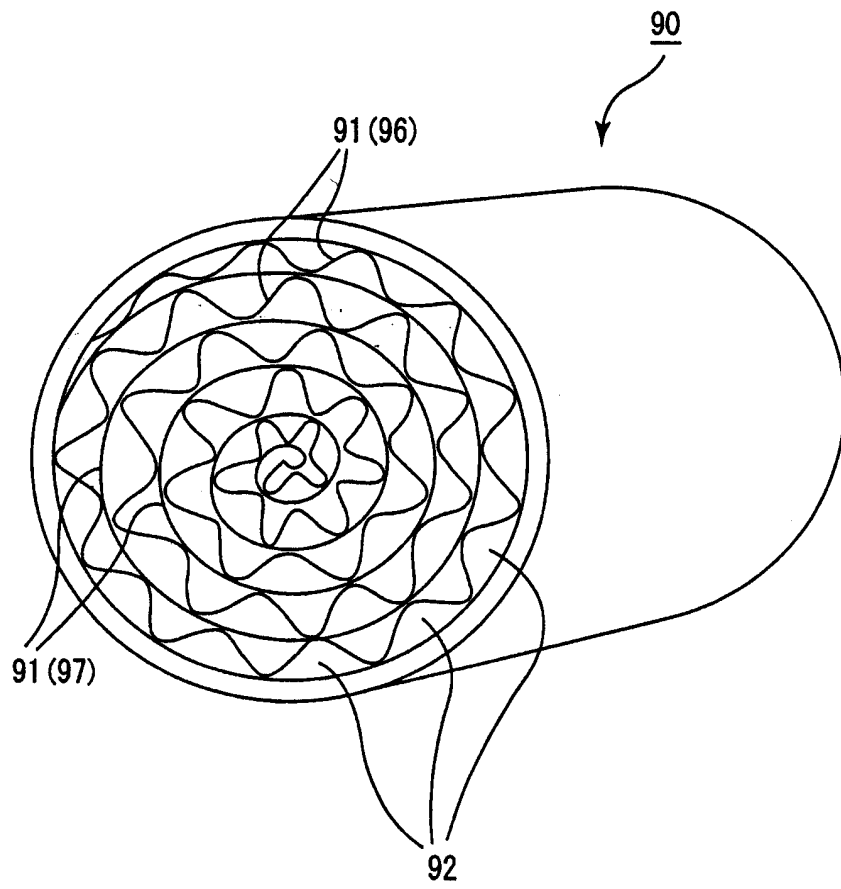


图 8

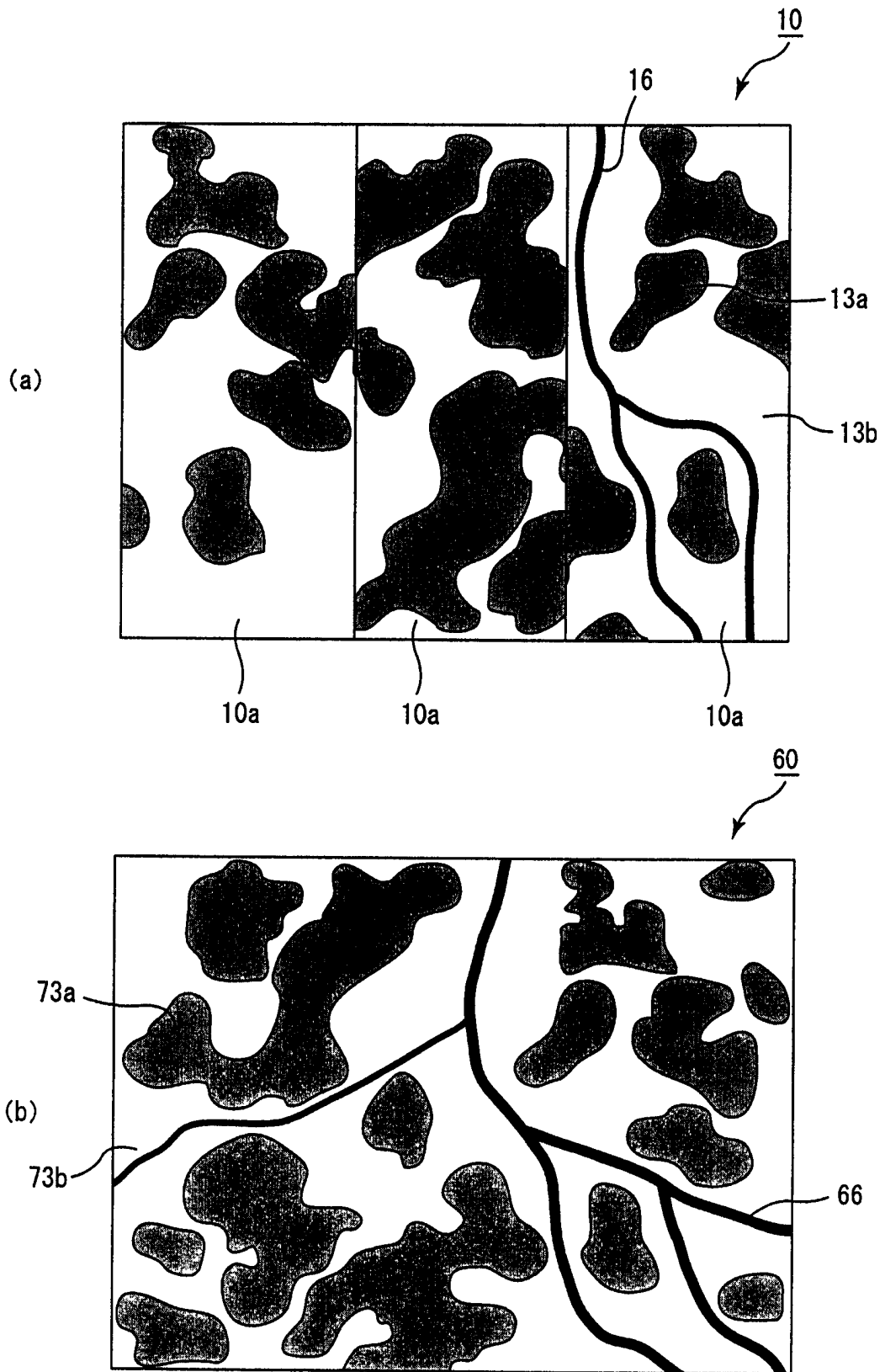


图 9