



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109414690 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201780039829.4

(22)申请日 2017.07.13

(30)优先权数据

2016-139686 2016.07.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/025479 2017.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/012566 JA 2018.01.18

(71)申请人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

申请人 丰田自动车株式会社

(72)发明人 后藤真之助 野村健太 东条巧

吉田健 铃木宏昌

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 孟伟青 庞东成

(51)Int.Cl.

B01J 35/04(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01J 23/63(2006.01)

B01J 37/32(2006.01)

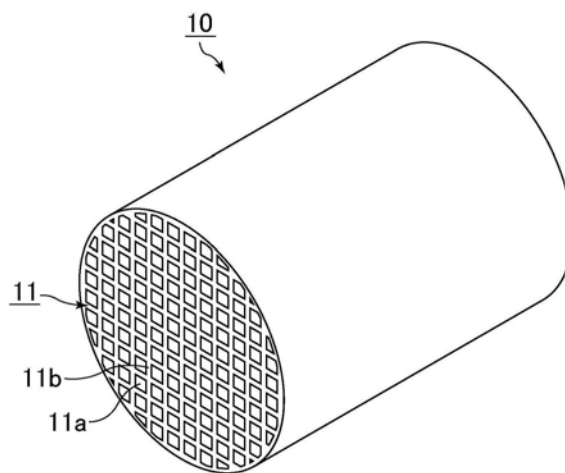
C04B 38/06(2006.01)

(54)发明名称

蜂窝结构体和该蜂窝结构体的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种蜂窝结构体,其是具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体的蜂窝结构体,其特征在于,上述蜂窝烧制体由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成,上述蜂窝烧制体的气孔率为55~70%。



1. 一种蜂窝结构体,其具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体,该蜂窝结构体的特征在于,

所述蜂窝烧制体由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成,

所述蜂窝烧制体的气孔率为55%~70%。

2. 如权利要求1所述的蜂窝结构体,其中,在所述蜂窝烧制体中负载有贵金属。

3. 一种蜂窝结构体的制造方法,该蜂窝结构体具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体,该制造方法的特征在于,其包括下述工序:

原料糊料制备工序,在该工序中,制备下述原料糊料:相对于原料中的在烧制工序后残留的总固体成分,含有氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子40重量%~60重量%、 θ 氧化铝粒子15重量%~35重量%、 α 氧化铝纤维5重量%~15重量%、作为粘结剂的勃姆石5重量%~20重量%;并且含有造孔剂,

成型工序,在该工序中,通过对所述原料糊料进行成型来制作出隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝成型体,

干燥工序,在该工序中,对由所述成型工序成型出的蜂窝成型体进行干燥,以及

烧制工序,在该工序中,通过对由所述干燥工序干燥后的蜂窝成型体进行烧制而制作出蜂窝烧制体。

4. 如权利要求3所述的蜂窝结构体的制造方法,其中,作为造孔剂,使用丙烯酸类树脂、焦炭和淀粉中的两种以上。

5. 如权利要求3或4所述的蜂窝结构体的制造方法,其中,在所述干燥工序中,对由所述成型工序成型出的蜂窝成型体进行冷冻干燥。

6. 如权利要求3~5中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法,其中,所述方法进一步包括在所述蜂窝烧制体中负载贵金属的负载工序。

蜂窝结构体和该蜂窝结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蜂窝结构体和该蜂窝结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 在由汽车等内燃机排出的尾气中包含一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、烃(HC)等有害气体。对这样的有害气体进行分解的尾气净化催化剂也被称为三元催化剂,通常将包含具有催化活性的贵金属粒子的浆料洗涂至由堇青石等构成的蜂窝状的整体基材中来设置催化剂层。

[0003] 另一方面,在专利文献1中公开了一种尾气净化催化剂,其整体基材包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子和 θ 相的氧化铝粒子,在上述整体基材中负载有贵金属。

[0004] 在专利文献2中公开了一种蜂窝结构体,其是以沸石作为主原料的蜂窝催化剂,该蜂窝催化剂中,孔道壁的总气孔率为40%以下,处于0.005~0.02 μ m的范围的气孔的气孔率为5%以上,处于0.05~2 μ m的范围的气孔的气孔率为17.5%以上。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-85241号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2009/141878号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 在专利文献1所记载的尾气净化催化剂中,作为整体基材的材料未使用堇青石而使用本身具有催化剂载体功能和助催化剂功能的材料,从而使堆积密度减小、容易提高整体基材的温度,因而据称能够提高催化剂的暖机性能。但是,专利文献1所记载的尾气净化催化剂还不能说堆积密度足够小,要求进一步提高暖机性能。

[0011] 另外,专利文献2所记载的蜂窝催化剂具有特定的气孔分布,因而能够制成具有高净化性能的蜂窝催化剂。但是,专利文献2所记载的蜂窝催化剂还不能说气孔率足够高,即使使用专利文献1所记载的材料来制造蜂窝催化剂时,蜂窝催化剂在使用时也不容易预热,暖机性能不充分。

[0012] 因此,即使为了提高暖机性能而尝试提高气孔率,若单纯使用造孔剂来提高气孔率,由于使用热膨胀率大的氧化铝和氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子作为主原料,因而也会具有在制造时容易破损的问题。

[0013] 本发明是为了解决上述的问题而进行的,其目的在于提供一种蜂窝结构体和该蜂窝结构体的制造方法,该蜂窝结构体即使为2种以上的粒子组合而成的蜂窝结构体,也能够制造出气孔率高的蜂窝结构体,其尾气净化功能优异、并且暖机性能也优异。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 用于实现上述目的的本发明的蜂窝结构体具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2

个以上贯通孔的蜂窝烧制体,该蜂窝结构体的特征在于,上述蜂窝烧制体由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成;上述蜂窝烧制体的气孔率为55~70%。

[0016] 根据上述蜂窝结构体,由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子(θ 相的氧化铝粒子)、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成蜂窝烧制体,由于气孔率足够高、高达55~70%,因而暖机性能优异。

[0017] 需要说明的是,气孔率和气孔径分布可以通过压汞法在接触角 130° 、表面张力485mN/m的条件下进行测定。

[0018] 在本说明书中,催化剂的暖机性能是指发动机起动后直至能够发挥出作为催化剂的充分的尾气净化性能为止的时间,暖机性能优异是指发动机起动后能够在短时间内充分发挥出作为催化剂的尾气净化性能。

[0019] 另外,根据上述蜂窝结构体,由于由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成蜂窝烧制体,因而即使为高气孔率的蜂窝结构体,机械强度也充分。另外,由于 θ 氧化铝粒子和 γ 氧化铝不容易同时产生相变,因而比表面积不容易降低,作为蜂窝催化剂使用时具有充分的净化性能。

[0020] 本发明的蜂窝结构体中,优选在上述蜂窝烧制体中负载有贵金属。

[0021] 在上述蜂窝结构体中,在上述蜂窝烧制体中负载有起到作为催化剂的功能的贵金属时,能够作为尾气净化用的蜂窝催化剂使用。

[0022] 本发明的蜂窝结构体的制造方法是具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体的蜂窝结构体的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:原料糊料制备工序,在该工序中,制备下述原料糊料:相对于原料中的在烧制工序后残留的总固体成分,含有氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子40~60重量%、 θ 氧化铝粒子15~35重量%、 α 氧化铝纤维5~15重量%、作为粘结剂的勃姆石5~20重量%、以及造孔剂;成型工序,在该工序中,通过对上述原料糊料进行成型来制作出隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝成型体;干燥工序,在该工序中,对由上述成型工序成型出的蜂窝成型体进行干燥;以及烧制工序,在该工序中,通过对由上述干燥工序干燥后的蜂窝成型体进行烧制而制作出蜂窝烧制体。

[0023] 根据上述蜂窝结构体的制造方法,由于在以上述的比例使用氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子、 θ 氧化铝粒子、 α 氧化铝纤维和勃姆石的同时使用造孔剂,因而即使提高气孔率,也能够制造出机械特性优异、并且作为蜂窝催化剂使用的情况下的净化性能优异的蜂窝结构体。

[0024] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,作为造孔剂优选使用丙烯酸类树脂、焦炭和淀粉中的两种以上。

[0025] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中作为造孔剂使用丙烯酸类树脂、焦炭和淀粉中的两种以上时,能够控制蜂窝成型体的脱脂、烧制时的放热量,即使在制造气孔率高的蜂窝结构体时,也能够防止由于大量放热而发生破损。

[0026] 在上述蜂窝结构体的制造方法中,优选在上述干燥工序中对由上述成型工序成型得到的蜂窝成型体进行冷冻干燥。

[0027] 根据上述蜂窝结构体的制造方法,通过对上述蜂窝成型体进行冷冻干燥,原料糊

料中的大部分水分直接在冷冻状态下升华,因而容易形成比较大的气孔,在作为蜂窝催化剂使用时,周围的尾气容易扩散到气孔的内部,能够制造出净化性能更优异的蜂窝结构体。

[0028] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,优选进一步包括在上述蜂窝烧制体中负载贵金属的负载工序。

[0029] 根据上述蜂窝结构体的制造方法,通过在蜂窝烧制体中负载贵金属,能够作为尾气净化用的蜂窝催化剂使用。

附图说明

[0030] 图1是示意性示出本发明的蜂窝结构体的一例的立体图。

具体实施方式

[0031] [蜂窝结构体]

[0032] 首先对本发明的蜂窝结构体进行说明。

[0033] 本发明的蜂窝结构体具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体。

[0034] 在本发明的蜂窝结构体中,蜂窝烧制体由包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子(以下也称为CZ粒子)、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维的挤出成型体构成。

[0035] 关于本发明的蜂窝结构体是否具有上述成分可以通过X射线衍射(XRD)进行确认。

[0036] 对上述蜂窝烧制体的制造方法没有特别限定,优选如下制作:将包含氧化铈-氧化锆复合氧化物粒子40~60重量%、 θ 氧化铝粒子15~35重量%、 α 氧化铝纤维5~15重量%、作为粘结剂的勃姆石5~20重量%、以及造孔剂的原料糊料挤出成型,之后进行烧制,由此制作出蜂窝烧制体。

[0037] 本发明的蜂窝结构体可以具备单一的蜂窝烧制体,也可以具备2个以上的蜂窝烧制体,2个以上的蜂窝烧制体可以利用接合剂层进行结合。

[0038] 本发明的蜂窝结构体中,在蜂窝烧制体的外周面可以形成有外周涂层。

[0039] 图1是示意性示出本发明的蜂窝结构体的一例的立体图。

[0040] 图1所示的蜂窝结构体10具备单一的蜂窝烧制体11,该蜂窝烧制体11中,2个以上的贯通孔11a隔着隔壁11b在长度方向并列设置。蜂窝烧制体11包含CZ粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维,具有挤出成型体的形状。

[0041] 由于构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝烧制体包含CZ粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝和 α 氧化铝纤维,因而即使为高气孔率的蜂窝结构体,机械强度也充分。另外,由于在制造烧制体时 θ 氧化铝粒子和 γ 氧化铝不容易同时产生相变,因而比表面积不容易降低,作为蜂窝催化剂使用时具有充分的净化性能。

[0042] 上述蜂窝结构体包含 θ 氧化铝粒子时,能够提高大气孔尺寸的三维网眼状细孔的比例、并且能够提高微气孔的比例,能够提高作为蜂窝催化剂时的净化性能。另外,通过使用 θ 相的氧化铝粒子,能够抑制尾气中的氧化铝相的相变,能够实现更高的耐热性。

[0043] 在蜂窝结构体的制造时需要粘结剂,在添加勃姆石作为粘结剂时,在烧制后勃姆石的大部分变成 γ 氧化铝,成为包含 γ 氧化铝的烧制体。另外,烧制体在包含 α 氧化铝纤维时,能够改善蜂窝结构体的机械特性。

[0044] 本发明的蜂窝结构体中, θ 氧化铝粒子的含有比例优选为15~35重量%。

[0045] 另外,本发明的蜂窝结构体中,CZ粒子的含有比例优选为35~65重量%。

[0046] γ 氧化铝的含有比例优选为5~20重量%, α 氧化铝纤维的含有比例优选为5~15重量%。

[0047] 本发明的蜂窝结构体中,CZ粒子在尾气净化中具有催化剂载体功能和助催化剂功能,因而可促进催化反应。构成上述蜂窝结构体的CZ粒子的平均粒径优选为1~10 μm ,CZ粒子优选包含存在裂纹的粒子。

[0048] CZ粒子是热膨胀系数大的粒子,但在平均粒径为1~10 μm 且在粒子内形成裂纹时,CZ粒子即使热膨胀或热收缩,粒子内的裂纹也能够吸收该热膨胀或热收缩。其结果,可防止蜂窝结构体整体因热冲击而发生破损,能够制成耐热冲击性高的蜂窝结构体。

[0049] CZ粒子是否包含裂纹存在粒子可以通过观察蜂窝烧制体的电子显微镜图像来确认。在蜂窝烧制体的电子显微镜图像中,若在氧化铈-氧化锆复合氧化物的10个粒子中有3个以上的粒子观察到裂纹,则判断CZ粒子包含裂纹存在粒子。

[0050] 构成蜂窝烧制体的CZ粒子和氧化铝粒子的平均粒径可以使用扫描型电子显微镜(SEM,Hitachi High-Technologies Co.制造,S-4800),通过拍摄蜂窝烧制体的SEM照片来求出。

[0051] 构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝烧制体的气孔率为55~70%。

[0052] 因此,堆积密度低、表面积大、暖机性能优异。

[0053] 上述气孔率和气孔径分布可以利用压汞法在接触角130°、表面张力485mN/m的条件下进行测定。

[0054] 上述蜂窝烧制体的气孔率小于55%时,闭气孔的比例增大、蜂窝结构体的表面积不容易增大,因而难以提高净化性能。另一方面,上述蜂窝烧制体的气孔率大于70%时,由于气孔率过高,因而蜂窝结构体的机械特性劣化,蜂窝结构体在使用中容易发生裂纹、破坏等。

[0055] 上述蜂窝烧制体的隔壁的气孔径分布可以如上所述通过压汞法进行测定,构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝烧制体中,优选上述气孔径小至0.01~0.1 μm 的气孔的比例大,具体地说,优选0.1 μm 以下的气孔的细孔容积相对于总细孔容积为50体积%以上。

[0056] 在上述气孔径为0.01~0.1 μm 的范围具有峰的微气孔的比例大时,在隔壁大量形成了因微气孔所致的凹凸,负载作为催化剂的贵金属的表面的表面积增大,在气孔内贵金属与尾气接触的机会增加。因此,使用了本发明的蜂窝结构体的蜂窝催化剂能够发挥出高净化性能。

[0057] 但是,优选还以一定程度的比例包含气孔径为0.1~5 μm 的范围的大气孔。在以一定程度的比例形成有在上述气孔径为0.1~5 μm 的范围具有峰的大气孔时,在上述蜂窝烧制体中负载贵金属等并作为蜂窝催化剂使用时,周围的尾气容易扩散到气孔内部。

[0058] 本发明的蜂窝结构体中,从减少加热时的温度分布的方面出发,蜂窝结构体的长度相对于直径之比(长度/直径)优选为0.5~0.9,蜂窝结构体的直径优选为130mm以下。

[0059] 作为本发明的蜂窝结构体的形状,并不限于圆柱状,可以举出棱柱状、椭圆柱状、长圆柱状、经圆倒角的棱柱状(例如经圆倒角的三棱柱状)等。

[0060] 本发明的蜂窝结构体中,作为蜂窝烧制体的贯通孔的形状,并不限于四棱柱状,还

可以举出三棱柱状、六棱柱状等。

[0061] 本发明的蜂窝结构体中,蜂窝烧制体的垂直于长度方向的截面的贯通孔的密度优选为31~155个/cm²。

[0062] 本发明的蜂窝结构体中,蜂窝烧制体的隔壁的厚度优选为0.05~0.50mm、更优选为0.10~0.30mm。

[0063] 本发明的蜂窝结构体中,在蜂窝烧制体的外周面形成有外周涂层的情况下,外周涂层的厚度优选为0.1~2.0mm。

[0064] 本发明的蜂窝结构体中,优选在上述蜂窝烧制体中负载有贵金属。

[0065] 上述蜂窝结构体中,在上述蜂窝烧制体中负载有起到作为催化剂的功能的贵金属时,能够作为尾气净化用的蜂窝催化剂使用。

[0066] 作为上述贵金属催化剂,优选三元催化剂。

[0067] 三元催化剂是指主要净化烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的催化剂。作为被用作三元催化剂的贵金属,可以举出例如铂、钯、铑等贵金属。

[0068] 本发明的蜂窝结构体中,贵金属的负载量优选为0.1~15g/L、更优选为0.1~10g/L。

[0069] 本说明书中,贵金属的负载量是指蜂窝结构体的单位表观体积的贵金属的重量。需要说明的是,蜂窝结构体的表观体积是包含空隙体积的体积,其包含外周涂层和/或粘接层的体积。

[0070] [蜂窝结构体的制造方法]

[0071] 接下来对本发明的蜂窝结构体的制造方法进行说明。

[0072] 本发明的蜂窝结构体的制造方法是具备隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝烧制体的蜂窝结构体的制造方法,其特征在于,该制造方法包括下述工序:原料糊料制备工序,制备下述原料糊料:相对于原料中的在烧制工序后残留的总固体成分,含有CZ粒子40~60重量%、 θ 氧化铝粒子15~35重量%、 α 氧化铝纤维5~15重量%、作为粘结剂的勃姆石5~20重量%、以及造孔剂;成型工序,通过对上述原料糊料进行成型来制作出隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝成型体;干燥工序,对由上述成型工序成型出的蜂窝成型体进行干燥;以及烧制工序,通过对由上述干燥工序干燥后的蜂窝成型体进行烧制而制作出蜂窝烧制体。

[0073] 根据上述蜂窝结构体的制造方法,由于在以上述的比例使用CZ粒子、 θ 氧化铝粒子、 α 氧化铝纤维和勃姆石的同时使用造孔剂,因而即使提高气孔率,也能够制造出机械特性优异、并且作为蜂窝催化剂使用的情况下的净化性能优异的蜂窝结构体。

[0074] (原料糊料制备工序)

[0075] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,首先,作为原料糊料制备工序,制备下述的原料糊料:相对于原料中的在烧制工序后残留的总固体成分,含有CZ粒子40~60重量%、 θ 氧化铝粒子15~35重量%、 α 氧化铝纤维5~15重量%、作为粘结剂的勃姆石5~20重量%;并且含有造孔剂。

[0076] CZ粒子作为助催化剂使用,具有可增强所负载的催化剂的催化作用的功能,若CZ粒子的含有比例小于40重量%,则增强上述的催化作用的功能弱,不具有使用CZ粒子的优点;另一方面,若CZ粒子的含有比例大于60重量%,则 θ 氧化铝等其他材料的比例减小,因而

难以制造出具有耐热性的蜂窝烧制体。

[0077] θ 氧化铝粒子的含有比例小于15重量%时,难以控制气孔分布,难以制造出净化性能优异的蜂窝烧制体。另一方面, θ 氧化铝粒子的含有比例大于35重量%时,CZ粒子的比例相对减少,由CZ粒子带来的增强催化作用的功能减弱。

[0078] 另外,CZ粒子相对于 θ 氧化铝粒子的重量比(CZ粒子/ θ 氧化铝粒子)优选为1.0~3.0。

[0079] 重量比(CZ粒子/ θ 氧化铝粒子)为1.0~3.0时,CZ粒子的含量高,由于该CZ粒子可作为催化助剂使用,因而能够增强所负载的催化剂的催化作用,能够进一步提高作为蜂窝催化剂的性能。

[0080] α 氧化铝纤维的含有比例小于5重量%时,由纤维所带来的烧结体的增强程度弱,蜂窝烧制体的机械特性恶化;另一方面, α 氧化铝纤维的含有比例大于15重量%时,其他材料的比例减少,因而净化性能降低。

[0081] 勃姆石的含有比例小于5重量%时,粘结剂的含有比例过少,因而原料糊料的粘度降低、难以挤出成型;另一方面,勃姆石的含有比例大于20重量%时,勃姆石的量过多,因而原料糊料的粘度过分降低,仍然难以通过挤出成型形成规定的形状。

[0082] 氧化铝粒子的平均粒径、特别是 θ 氧化铝粒子的平均粒径优选为1~5 μm ,CZ粒子的平均粒径也优选为1~5 μm ,但优选所使用的氧化铝粒子的平均粒径大于CZ粒子的平均粒径。

[0083] 作为原料使用的氧化铝粒子和CZ粒子的平均粒径可以使用激光衍射式粒度分布测定装置(MALVERN公司制造MASTERSIZER2000)进行测定。

[0084] 通过使用上述比例的CZ粒子、 θ 氧化铝粒子、 α 氧化铝纤维和勃姆石、以及造孔剂,能够制造出气孔率为55~70%、暖机性能优异的蜂窝烧制体。

[0085] 作为上述造孔剂没有特别限定,可以举出例如丙烯酸类树脂、焦炭、淀粉等。在本发明中,优选使用丙烯酸类树脂、焦炭和淀粉中的两种以上。

[0086] 造孔剂是指在制造烧制体时为了向烧制体的内部导入气孔而使用的试剂。造孔剂的含有比例优选相对于原料组合物整体为1~10重量%。

[0087] 作为制备原料糊料时使用的其他原料,可以举出有机粘结剂、造孔剂、成型助剂、分散介质等。

[0088] 作为有机粘结剂没有特别限定,可以举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚树脂、环氧树脂等,也可以合用两种以上。

[0089] 作为分散介质没有特别限定,可以举出水、苯等有机溶剂、甲醇等醇等,也可以合用两种以上。

[0090] 作为成型助剂没有特别限定,可以举出乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂、多元醇等,也可以合用两种以上。

[0091] 在制备原料糊料时,优选对上述原料进行混合混炼,在混合混炼时可以使用混合器、超微磨碎机等进行混合,也可以使用捏合机等进行混炼。

[0092] (成型工序)

[0093] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,通过对利用上述方法制备出的原料糊料进行成型而制作出隔着隔壁在长度方向并列设置有2个以上贯通孔的蜂窝成型体。具体地说,

通过使用上述原料糊料进行挤出成型而制作出蜂窝成型体。

[0094] 具体地说,使原料糊料通过挤出成型用的模具,从而形成具有规定形状的贯通孔的蜂窝成型体的连续体,将其按规定长度进行切割,从而制成蜂窝成型体。

[0095] (干燥工序)

[0096] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,对由上述成型工序成型得到的蜂窝成型体进行干燥。

[0097] 此时,优选使用微波干燥机、热风干燥机、高频干燥机、减压干燥机、真空干燥机、冷冻干燥机等干燥机,对蜂窝成型体进行干燥,制作出蜂窝干燥体。这些之中,优选微波干燥和使用冷冻干燥机的冷冻干燥方法。

[0098] 在冷冻干燥中,进一步优选在将蜂窝结构体冷冻后进行减压。

[0099] 在进行冷冻干燥时,作为冷冻的条件,优选在 -30°C 以下的温度冷冻1~48小时,其后将冷冻状态的蜂窝成型体减压至1~600Pa,在减压环境下使水分升华1~120小时。

[0100] 通过对上述蜂窝成型体进行冷冻干燥,原料糊料中的大部分水分直接在冷冻状态下升华,因而容易形成大气孔、能够增大大气孔的气孔径。因此,在作为蜂窝催化剂使用的情况下,周围的尾气容易扩散到气孔的内部,能够制造出净化性能更优异的蜂窝结构体。

[0101] 在本说明书中,也将干燥前的蜂窝成型体、进行烧制工序之前的蜂窝成型体和蜂窝干燥体统称为蜂窝成型体。

[0102] (烧制工序)

[0103] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,作为烧制工序,通过对由干燥工序干燥后的蜂窝成型体进行烧制而制作出蜂窝烧制体。需要说明的是,由于该工序进行蜂窝成型体的脱脂和烧制,因而也可以称为“脱脂-烧制工序”,为方便起见称为“烧制工序”。

[0104] 烧制工序的温度优选为 $800\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。另外,烧制工序的时间优选为1~24小时、更优选为3~18小时。对烧制工序的气氛没有特别限定,优选氧浓度为1~20体积%。

[0105] 通过以上的工序能够制造出具备本发明的蜂窝烧制体的蜂窝结构体。

[0106] (负载工序)

[0107] 本发明的蜂窝结构体的制造方法优选进一步包含在上述蜂窝烧制体中负载贵金属的负载工序。

[0108] 作为在蜂窝烧制体中负载贵金属的方法,可以举出例如将蜂窝烧制体或蜂窝结构体浸渍在包含贵金属粒子或络合物的溶液中,之后拉起并进行加热的方法等。

[0109] 在蜂窝结构体具备外周涂层的情况下,可以在形成外周涂层之前的蜂窝烧制体中负载贵金属,也可以在形成了外周涂层之后的蜂窝烧制体或蜂窝结构体中负载贵金属。

[0110] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,在上述负载工序中贵金属的负载量优选为 $0.1\sim 15\text{g/L}$ 、更优选为 $0.5\sim 10\text{g/L}$ 。

[0111] (其他工序)

[0112] 在本发明的蜂窝结构体的制造方法中,在蜂窝烧制体的外周面形成外周涂层的情况下,可以在蜂窝烧制体的除两端面以外的外周面涂布外周涂层用糊料,之后进行干燥固化,从而形成外周涂层。作为外周涂层用糊料,可以举出与原料糊料相同组成的材料。

[0113] (实施例)

[0114] 以下示出更具体公开本发明的实施例。需要说明的是,本发明并不仅限于以下的实施例。

[0115] [评价用样品的制作]

[0116] (实施例1)

[0117] 将CZ粒子(平均粒径:2 μm) 5279重量份、 θ 氧化铝粒子(平均粒径:2 μm) 2640重量份、平均纤维径为3 μm 、平均纤维长为60 μm 的 α 氧化铝纤维1056重量份、作为无机粘结剂的勃姆石2262重量份、作为有机粘结剂的甲基纤维素1060重量份、作为造孔剂的丙烯酸类树脂422重量份、同样作为造孔剂的焦炭528重量份、作为成型助剂的表面活性剂聚氧乙烯油基醚845重量份和离子交换水5820重量份进行混合混炼,制备出原料糊料。需要说明的是,上述成型助剂在30 $^{\circ}\text{C}$ 时的粘度为50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0118] 需要说明的是,关于各成分相对于原料糊料中的在烧制工序后残留的总固体成分的比例,CZ粒子为50重量%、 θ 氧化铝粒子为25重量%、 α 氧化铝纤维为10重量%、勃姆石为15重量%。

[0119] 需要说明的是,氧化铝粒子和CZ粒子的平均粒径如下求出:使用扫描型电子显微镜(SEM,Hitachi High-Technologies Co.制造,S-4800)拍摄SEM照片,通过测定100个粒子的长度而求出上述平均粒径。测定条件设为加速电压:1kV、发射:10 μA 、WD:2.2mm以下。

[0120] 使用挤出成型机对原料糊料进行挤出成型,制作出蜂窝成型体。之后使用减压微波干燥机将蜂窝成型体在输出功率1.74kW、减压6.7kPa的条件下干燥12分钟,之后在1100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行10小时脱脂、烧制,由此制作出蜂窝烧制体(蜂窝结构体)。蜂窝烧制体是直径为103mm、长度为80mm的圆柱状,贯通孔的密度为77.5个/ cm^2 (500 cps)、隔壁的厚度为0.127mm(5mil)。

[0121] (实施例2)

[0122] 将CZ粒子(平均粒径:2 μm) 6500重量份、 θ 氧化铝粒子(平均粒径:2 μm) 2700重量份、作为无机粘结剂的勃姆石780重量份、平均纤维径为3 μm 、平均纤维长为60 μm 的 α 氧化铝纤维1080重量份、作为有机粘结剂的甲基纤维素1080重量份、作为造孔剂的丙烯酸类树脂440重量份、同样作为造孔剂的焦炭540重量份、作为成型助剂的表面活性剂聚氧乙烯油基醚860重量份和离子交换水6020重量份进行混合混炼,制备出原料糊料。

[0123] 需要说明的是,关于各成分相对于原料糊料中的在烧制工序后残留的总固体成分的比例,CZ粒子为60重量%、 θ 氧化铝粒子为25重量%、 α 氧化铝纤维为10重量%、勃姆石为5重量%。

[0124] 此外与实施例1同样地制造出蜂窝烧制体(蜂窝结构体)。

[0125] (比较例1)

[0126] 在制备原料糊料时,将CZ粒子(平均粒径:2 μm) 3000重量份、 θ 氧化铝粒子(平均粒径:2 μm) 2500重量份、平均纤维径为3 μm 、平均纤维长为60 μm 的 α 氧化铝纤维1000重量份、作为无机粘结剂的勃姆石5000重量份、作为有机粘结剂的甲基纤维素1000重量份、作为造孔剂的丙烯酸类树脂400重量份、同样作为造孔剂的焦炭500重量份、作为成型助剂的表面活性剂聚氧乙烯油基醚800重量份和离子交换水5800重量份进行混合混炼,制备出原料糊料,除此以外与实施例1同样地制造出蜂窝烧制体。

[0127] 需要说明的是,关于各成分相对于原料糊料中的在烧制工序后残留的总固体成分

的比例,CZ粒子为30重量%、 θ 氧化铝粒子为25重量%、 α 氧化铝纤维为10重量%、勃姆石为35重量%。

[0128] (比较例2)

[0129] 在制备原料糊料时,将CZ粒子(平均粒径:2 μ m) 4020重量份、 θ 氧化铝粒子(平均粒径:2 μ m) 2520重量份、平均纤维径为3 μ m、平均纤维长为60 μ m的 α 氧化铝纤维1000重量份、作为无机粘结剂的勃姆石3600重量份、作为有机粘结剂的甲基纤维素1000重量份、作为造孔剂的丙烯酸类树脂400重量份、同样作为造孔剂的焦炭500重量份、作为成型助剂的表面活性剂聚氧乙烯油基醚800重量份和离子交换水6160重量份进行混合混炼,制备出原料糊料,除此以外与实施例1同样地制造出蜂窝烧制体。

[0130] 需要说明的是,关于各成分相对于原料糊料中的在烧制工序后残留的总固体成分的比例,CZ粒子为40重量%、 θ 氧化铝粒子为25重量%、 α 氧化铝纤维为10重量%、勃姆石为25重量%。

[0131] (贵金属的负载)

[0132] 将二亚硝基二氨钯硝酸溶液($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、钯浓度100g/L)与硝酸铑溶液($[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3]$ 、铑浓度50g/L)以3:1的溶液的体积比例进行混合调制。将由上述工序制造的实施例1~2、比较例1~2的蜂窝烧制体浸渍在该混合溶液中,保持15分钟。其后将蜂窝烧制体在110 $^\circ\text{C}$ 干燥2小时,在氮气气氛中在500 $^\circ\text{C}$ 烧制1小时,由此使蜂窝烧制体负载钯和铑催化剂。

[0133] 以钯和铑的合计计,催化剂的负载量在单位表观体积的蜂窝烧制体中为0.14g/L。

[0134] [成分分析]

[0135] 对于利用上述方法制造出的催化剂负载前的实施例1~2和比较例1~2的蜂窝烧制体,在切断成0.8cm左右的立方体后,置于试样水平型多用途X射线衍射装置(Rigaku公司制造UltimaIV)中,进行X射线衍射分析。由此能够确认在实施例1~2和比较例1~2的蜂窝烧制体中包含CZ粒子、 θ 氧化铝粒子、 γ 氧化铝、 α 氧化铝纤维。

[0136] [气孔率的测定]

[0137] 对于实施例1~2和比较例1~2中制作的催化剂负载前的烧制体,使用压汞法测定气孔率。

[0138] 作为利用压汞法的具体测定过程,将各蜂窝烧制体切断成0.8cm左右的立方体,利用离子交换水进行超声波清洗,充分干燥,制成测定用样品。接着,使用水银孔隙率计(岛津制作所社制造,AutoPore IIII9405)设接触角为130 $^\circ$ 、表面张力为485mN/m对测定用样品的气孔径进行测定。设测定范围为0.005~100 μ m。将这些测定结果列于表1。

[0139] [暖机性能的评价]

[0140] 将各实施例和比较例的负载有贵金属的蜂窝烧制体置于V型6汽缸3.5L发动机中,对于自理论空燃比发动机启动起HC浓度((HC的流入量-HC的流出量)/(HC的流入量) \times 100)达到50%以下的时间进行测定,对催化剂暖机性能进行评价。

[0141] [表1]

	气孔率 [%]	HC 浓度达到 50%以下的时间 [秒]
[0142] 实施例 1	55	14
实施例 2	59.8	12
比较例 1	51.2	18
比较例 2	52.4	16

[0143] 如表1所示,实施例1的蜂窝烧制体的气孔率为55%、实施例2的蜂窝烧制体的气孔率为59.8%,为权利要求1所述的气孔率的范围内;比较例1的蜂窝烧制体的气孔率为51.2%、比较例2的蜂窝烧制体的气孔率为52.4%,为权利要求1所述的气孔率的范围外。

[0144] 并且,关于HC浓度达到50%以下的时间,实施例1中为14秒、实施例2中为12秒;与之相对,比较例1中为18秒、比较例2中为16秒,与比较例1~2相比,实施例1~2在更短时间内使HC浓度达到50%以下,可知实施例1、2的烧制体的暖机性能和净化性能优异。

[0145] 符号的说明

[0146] 10 蜂窝结构体

[0147] 11 蜂窝烧制体

[0148] 11a 贯通孔

[0149] 11b 隔壁

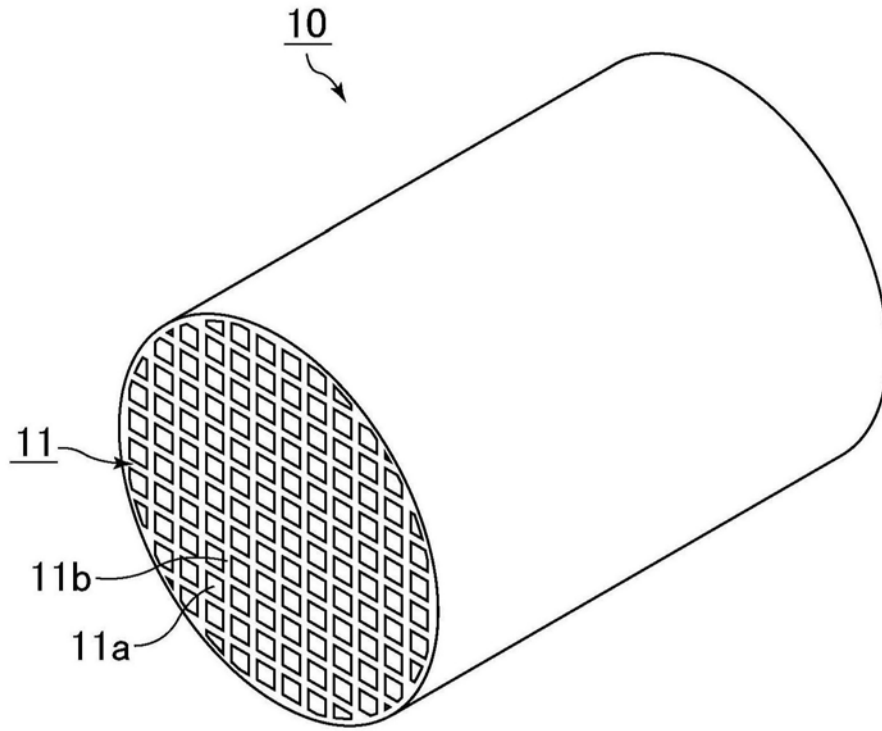


图1