

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610058539.8

C04B 35/195 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100410206C

[22] 申请日 2006.3.16

[21] 申请号 200610058539.8

[30] 优先权

[32] 2005.3.17 [33] JP [31] 2005-077033

[73] 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 小野芳朗

[56] 参考文献

EP 1301261A1 2003.4.16

CN 1379744A 2002.11.13

US 6077796A 2000.6.20

审查员 孙进华

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 雒纯丹

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

蜂窝结构体及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供气孔孔径大、高气孔率的同时耐热冲击性也优异的，由堇青石构成的蜂窝结构体及其制造方法。所述蜂窝结构体具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室，由堇青石构成，并且，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ ，气孔率大于等于 25%。

1. 蜂窝结构体，其为具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室的，由堇青石构成的蜂窝结构体，该蜂窝结构体热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3 \sim 8\mu\text{m}$ ，气孔率大于等于25%小于等于70%；所述蜂窝结构体由满足下述（1）和（2）两个条件的堇青石化原料坯土制成，即（1）含有13-28质量%的BET比表面积大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源；（2）含有相对于所述堇青石化原料比例为0.45-15.8质量%的平均粒径小于等于 $1\mu\text{m}$ 的勃姆石，作为所述氧化铝源的至少一部分。

2. 根据权利要求1所述的蜂窝结构体，其中，由耐热冲击性试验测定的耐热冲击温度大于等于 800°C 小于等于 950°C 。

3. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

4. 蜂窝结构体的制造方法，其包括如下工序：将含有满足下述条件（1）和（2）的堇青石化原料的坯土成型为蜂窝状而得到成型体；再通过干燥和烧成所得到的所述成型体而得到蜂窝结构体，所述蜂窝结构体具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3 \sim 8\mu\text{m}$ ，气孔率大于等于25%小于等于70%，

条件（1）：含有13~28质量%的BET比表面积大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源；

条件（2）：含有相对于所述堇青石化原料比例为0.45~15.8质量%的平均粒径小于等于 $1\mu\text{m}$ 的勃姆石即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，作为所述氧化铝源的至少一部分。

5. 根据权利要求4所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述勃姆石即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的BET比表面积大于等于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求4或5所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，在所述堇青石化原料中，还含有大于等于0.5质量%小于等于8质量%的二氧化硅。

7. 根据权利要求 4 或 5 中的任意一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，在所述氧化铝源中，还含有氧化铝和/或氢氧化铝。

8. 根据权利要求 4 或 5 中的任意一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述氧化铝源的 BET 比表面积大于等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 小于等于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

蜂窝结构体及其制造方法

技术领域

本发明涉及蜂窝结构体及其制造方法，更具体来说涉及气孔孔径大、高气孔率同时耐热冲击性也优异的，由堇青石构成的蜂窝结构体以及可以尺寸精度良好地制造这种蜂窝结构体的蜂窝结构体的制造方法。

背景技术

近年来从柴油机发动机等汽车用发动机排出的废气中所含有的粒状物质和 NO_x 等有害物质对环境的影响正在迫近。作为除去这些有害物质用的重要手段，正进行利用蜂窝结构体的各种研究。

图 1 为一例蜂窝结构体的斜视示意图。如图 1 所示，蜂窝结构体 1 具有被多孔隔壁 2 分隔的成为流体流路的多个贯通孔（小室 3）。小室 3 的结构制成在开孔的两端面上于彼此不同的位置进行封孔，通过使废气流入一个端面上开口的各小室 3，并强制地通过多孔隔壁 2，可以捕集、除去废气中的粒状物质，关于具有这种功能的过滤器（蜂窝过滤器）的利用正在进行开发。另外，在隔壁 2 上担载分解 HC 或 NO_x 的催化剂而净化废气的催化剂载体的利用也正在进行开发。这里，作为构成这种蜂窝结构体的材料，理想的是使用热膨胀系数小、耐热冲击性高的堇青石。

将蜂窝结构体用作过滤器的情况，当然要求具有高的捕集效率。另外，使用一定时间后，一般要进行在高温下燃烧堆积的烟灰而使其烧失的再生处理。如果高频率地进行该再生处理，则会促进蜂窝结构体的劣化，因此也需要延长捕集时间并减少再生处理的次数等。

另一方面，将蜂窝结构体用作催化剂载体的情况，为了进一步提高废气的净化性能，近年来要求增加催化剂担载量。为了增加催化剂担载量，理想的是提高蜂窝结构体的气孔率。并且，蜂窝结构体的气孔孔径大的情况也是理想的。另外，无论是用作过滤器的情况，还是用作催化剂载体的情况，蜂窝结构体均被设置在发动机的附近，会持续地暴露于热冲击下。从而，蜂窝

结构体要求具有足够的耐热冲击性。

由堇青石构成的蜂窝结构体可以通过下述方法制造：使用含有氧化铝源的堇青石化原料而得到坯土，将得到的坯土成型为蜂窝形状而得到蜂窝成型体，再将得到的蜂窝成型体进行干燥和烧成（例如参照日本特开 2003-40687 号公报）。另外，为了减小热膨胀系数并提高耐热冲击性，公开了使用 BET 比表面积大于等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的勃姆石作为氧化铝源的由堇青石构成的蜂窝制品（例如参照日本特表 2001-524452 号公报）。

但是，通过日本特表 2001-524452 号公报中公开的方法所制造的蜂窝制品的平均气孔孔径小，约为 $1.5\mu\text{m}$ 。因而，由于这种蜂窝制品具有高强度，耐热冲击性被改善，另一方面，对于催化剂担载却是不利的，存在的问题是难以担载足够量的催化剂。

发明内容

本发明是鉴于上述以往技术中存在的问题而完成的，其课题是提供气孔孔径大、高气孔率同时耐热冲击性也优异的、由堇青石构成的蜂窝结构体以及可以尺寸精度良好地制造这种气孔孔径大、高气孔率同时耐热冲击性也优异的、由堇青石构成的蜂窝结构体的蜂窝结构体的制造方法。

本发明人为了实现上述课题进行了锐意研究，结果发现，在作为制造原料的堇青石化原料中含有规定比例的适当 BET 比表面积的氧化铝源，同时在该氧化铝源中含有规定比例的微粒状勃姆石，由此可以使得到的蜂窝结构体的热膨胀系数变小，并且具有适宜的细孔分布，因而能够实现上述课题，从而完成了本发明。

即，根据本发明，提供以下所示的蜂窝结构体及其制造方法。

[1] 蜂窝结构体，其为具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室的，由堇青石构成的蜂窝结构体，其热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3\sim 8\mu\text{m}$ ，气孔率大于等于 25% 小于等于 70%。

[2] 上述[1]所述的蜂窝结构体，其中，由耐热冲击性试验测定的耐热冲击温度大于等于 800°C 小于等于 950°C 。

[3] 上述[1]或[2]所述的蜂窝结构体，其中，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 小于等于 $0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

[4] 蜂窝结构体的制造方法，其包括下述工序：将含有满足下述条件（1）和（2）的堇青石化原料的坯土成型为蜂窝状而得到成型体，再通过干燥和烧成所得到的所述成型体而得到蜂窝结构体，所述蜂窝结构体具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ ，气孔率大于等于25%小于等于70%，

条件（1）：含有13~28质量%的BET比表面积大于等于 $10 \text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源；

条件（2）：含有相对于所述堇青石化原料比例为0.45~15.8质量%的，平均粒径小于等于 $1 \mu\text{m}$ 的勃姆石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），作为所述氧化铝源的至少一部分。

[5] 上述[4]所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述勃姆石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的BET比表面积大于等于 $80 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[6] 上述[4]或[5]所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，在所述堇青石化原料中，还含有大于等于0.5质量%小于等于8质量%的二氧化硅。

[7] 上述[4]~[6]中的任意一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，在所述氧化铝源中，还含有氧化铝和/或氢氧化铝。

[8] 上述[4]~[7]中的任意一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述氧化铝源的BET比表面积大于等于 $20 \text{m}^2/\text{g}$ 小于等于 $250 \text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明的蜂窝结构体能够实现气孔孔径大、高气孔率同时耐热冲击性也优异的效果。并且，根据本发明的蜂窝结构体的制造方法，可以尺寸精度良好地制造气孔孔径大、高气孔率同时耐热冲击性也优异的，由堇青石构成的蜂窝结构体。

附图说明

图1是一例蜂窝结构体的斜视示意图。

符号说明：1…蜂窝结构体 2…隔壁 3…小室

具体实施方式

以下说明本发明的最佳实施方式，但是本发明并不限于以下的实施方式，在不超出本发明的意旨的范围内，基于本领域技术人员的公知常识，针对以下的实施方式进行适宜变更、改良等所得到的实施方式应当理解为落入本发

明的范围。

首先,说明本发明的蜂窝结构体的一个实施方式。本实施方式的蜂窝结构体具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室,由堇青石构成,并且,热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,平均气孔孔径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$,气孔率大于等于25%小于等于70%。以下说明其详细情况。

本实施方式的蜂窝结构体的热膨胀系数小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,其是考虑了整个的蜂窝结构和形状时具有优异的耐热冲击性的范围。热膨胀系数如果超过 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,则在高气孔率和容量大的结构体的情况得不到足够的耐热冲击性。从具有更优异的耐热冲击性的角度考虑,本实施方式的蜂窝结构体的热膨胀系数优选小于等于 $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。另一方面,从实际制造的可能性及作为低热膨胀的实质效果的角度考虑,优选热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

本实施方式的蜂窝结构体的平均气孔孔径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 。平均气孔孔径如果不足 $3 \mu\text{m}$,则用作过滤器时难以得到足够的捕集效率。并且,用作催化剂载体时难以担载足够量的催化剂。另一方面,平均气孔孔径如果超过 $8 \mu\text{m}$,则难以确保足够的物理强度。这里,从确保捕集效率、可以担载足够量的催化剂,同时确保物理强度的角度考虑,本实施方式的蜂窝结构体的平均气孔孔径优选为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

另外,本实施方式的蜂窝结构体的气孔率大于等于25%。气孔率如果不足25%,则用作过滤器时难以得到足够的捕集效率。并且,用作催化剂载体时难以担载足够量的催化剂。这里,从确保捕集效率、可以担载足够量的催化剂的角度考虑,本实施方式的蜂窝结构体的气孔率优选大于等于30%。另外,关于本实施方式的蜂窝结构体的气孔率的上限值没有特别限制,但如果考虑实际制造的可能性和维持必要的物理强度等方面,则优选小于等于70%(包括用作过滤器的情况)。

如上所述,本实施方式的蜂窝结构体的热膨胀系数小,耐热冲击性优异。具体来讲,本实施方式的蜂窝结构体由耐热冲击性试验测定的耐热冲击温度优选大于等于 800°C ,更优选大于等于 850°C 。这里,关于本实施方式的蜂窝结构体的由耐热冲击性试验测定的耐热冲击温度的上限值没有特别限制,但

从可以实际制造具有必要气孔率、并且具有实用的形状和尺寸的蜂窝结构体的角度考虑,优选为小于等于 950℃。

此处,说明本说明书中所说的“耐热冲击性试验”的实施方法。耐热冲击性试验中,将蜂窝结构体放入预先加热至规定温度的电炉中,整个结构体被加热足够时间,加热至规定温度,然后空气冷却。因急速冷却(冷却速度约 50℃/min)下的热冲击而在结构体侧面、端面或者内部可以产生裂纹,而在冷却至室温时不致产生裂纹的情况,视为通过了该加热温度。通过目视、敲打等检查裂纹。针对通过该加热温度的结构体,以 50℃的梯度加热,加热直至产生裂纹。将不产生裂纹的最高温度称为“耐热冲击温度(℃)”。

在本说明书中所说的“平均气孔孔径”是指通过水银压入法测定的值,例如可以通过水银压入式测孔仪(ポロシメーター)来测定。另外,“气孔率”是指根据由水银压入法测定的蜂窝结构体(多孔体)的所有气孔容积(V)和蜂窝结构体的构成材料的真比重(d_t)(若是堇青石的情况,则 $d_t=2.52\text{g/cm}^3$),通过下述式(1)计算出的值(P_o)。

$$P_o=\{V/(V+1/d_t)\}\times 100 \quad \cdots (1)$$

本实施方式的蜂窝结构体的整体结构,作为一例可以举出例如图 1 所示的结构。但是,蜂窝结构体的整体形状和小室形状等并不限于此。关于整体形状,除了图 1 所示的圆筒状以外,还可以举出四棱柱状、三棱柱状等形状。另外,关于小室形状(垂直于流体流路方向的截面中的小室 3 的形状),除了图 1 所示的四边形以外,还可以举出六边形、三角形、圆形等形状。这里,本实施方式的蜂窝结构体例如可以在多孔隔壁表面或气孔中担载催化剂而用作催化剂载体。另外,也可以将多个小室的一侧开口部和另一侧开口部彼此交错封孔,用作过滤器。

本实施方式的蜂窝结构体用作催化剂载体时,优选小室密度为 6~1500 小室/inch² (0.9~233 小室/cm²),隔壁厚度为 50~2000μm (约 2~79mil)。另外,流体流路方向的长度(蜂窝结构体的全长)通常为 60~300mm,优选为 100~250mm。

接着,说明本发明的蜂窝结构体的制造方法的一个实施方式。本实施方式的蜂窝结构体的制造方法包括如下工序:将含有满足下述条件(1)和(2)

的堇青石化原料的坯土成型为蜂窝状而得到成型体；再通过干燥和烧成所得到的所述成型体而得到蜂窝结构体，所述蜂窝结构体具有被多孔隔壁分隔的成为流体流路的多个小室，热膨胀系数大于等于 $-0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小于等于 $0.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，平均气孔孔径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ ，气孔率大于等于25%小于等于70%，

条件(1)：含有13~28质量%的BET比表面积大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源；

条件(2)：含有相对于堇青石化原料比例为0.45~15.8质量%的平均粒径小于等于 $1 \mu\text{m}$ 的勃姆石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，作为氧化铝源的至少一部分。

在本实施方式的蜂窝结构体的制造方法中使用的堇青石化原料中含有13~28质量%的BET比表面积大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源(条件(1))。如果在堇青石化原料中含有规定比例或其以上的BET比表面积大于等于规定数值的微粒状氧化铝源，则可以制造热膨胀系数小、耐热冲击性优异的蜂窝结构体。氧化铝源的BET比表面积如果不足 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，则不能得到热膨胀系数足够小、耐热冲击性优异的蜂窝结构体。并且，在堇青石化原料中含有的BET比表面积大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝源的比例如果不足13质量%，则不能得到热膨胀系数足够小、耐热冲击性优异的蜂窝结构体。另一方面，如果超过28质量%，则烧成时的尺寸收缩大，往往容易致密化。从而，气孔率往往会降低，或者尺寸精度降低，形状不良增加。进而，为了得到本发明的实质效果，以勃姆石作为氧化铝源为例，BET比表面积如果小于等于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 则足够，因此优选BET比表面积的上限值小于等于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

在堇青石化原料中含有的氧化铝源的BET比表面积优选大于等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选大于等于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。并且，在堇青石化原料中含有的氧化铝源的比例优选为13~27.4质量%，更优选为15.0~22.0质量%。

在本实施方式的蜂窝结构体的制造方法中使用的堇青石化原料中含有相对于堇青石化原料比例为0.45~15.8质量%的平均粒径小于等于 $1 \mu\text{m}$ 的勃姆石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为氧化铝源的至少一部分(条件(2))。如果使用规定比例的平均粒径小于等于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒状勃姆石作为氧化铝源的至少一部分，则由于促进堇青石生成反应，因而可以制造热膨胀系数低、适宜作为催化剂载体的蜂窝结构体。如果勃姆石的平均粒径超过 $1 \mu\text{m}$ ，则不能降低得到的蜂窝结

构体的热膨胀系数。另一方面，从实际制造的可能性及测定仪器精度的角度考虑，该平均粒径优选大于等于 $0.05\mu\text{m}$ 。另外，如果在堇青石化原料中含有的平均粒径小于等于 $1\mu\text{m}$ 的勃姆石相对于堇青石化原料的比例不足 0.45 质量%，则从同样的观点考虑，不能充分地提高得到的蜂窝结构体的耐热冲击性。另一方面，如果超过 15.8 质量%，则干燥和烧成时的收缩大，难以尺寸精度良好地制造期望结构的蜂窝结构体。

另外，在氧化铝源中含有的勃姆石可以是勃姆石、假勃姆石的任意一种，其平均粒径优选小于等于 $1\mu\text{m}$ ，更优选小于等于 $0.5\mu\text{m}$ 。另外，在氧化铝源中含有的勃姆石的比例以相对于堇青石化原料的比例计优选为 1.0~14.0 质量%，更优选为 4.0~12.0 质量%。这里，增加勃姆石的含有比例时，可以降低得到的蜂窝结构体的热膨胀系数，因此是有利的，还可以降低烧成温度，因此是优选的。

在本说明书中所说的“平均粒径”是指通过以光散射法作为测定原理的激光衍射/散射式粒度测定装置（例如商品名“LA-910”（堀场制作所制造）等）而测定的 50%粒径的值。这里，测定是在原料完全分散在水中的状态下实施的。

本实施方式的蜂窝结构体的制造方法中，作为氧化铝源的至少一部分而含有的勃姆石的 BET 比表面积优选大于等于 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选大于等于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，特别优选大于等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。使勃姆石的 BET 比表面积为大于等于上述数值时，可以制造热膨胀系数小、耐热冲击性优异的蜂窝结构体。

本实施方式的蜂窝结构体的制造方法中，优选在堇青石化原料中含有小于等于 8 质量%的比例的二氧化硅。如果在堇青石化原料中含有规定比例的二氧化硅，则可以由二氧化硅的增孔效果弥补勃姆石所引起的低气孔率化，可以得到具有期望的气孔率、气孔孔径的蜂窝结构体。并且，可以减小烧成时的收缩，可以尺寸精度良好地制造期望结构的蜂窝结构体。从而，通过使用二氧化硅，可以增加勃姆石的使用量，可以得到更低热膨胀系数的蜂窝结构体。这里，关于在堇青石化原料中含有的二氧化硅的比例的下限值没有特殊限制，但是为了发挥含有二氧化硅的效果，优选大于等于 0.5 质量%。

本实施方式的蜂窝结构体的制造方法中，如果进一步含有氧化铝和/或氢

氧化铝作为氧化铝源,则能够制造气孔率更高、更适合作为催化剂载体的蜂窝结构体,因此是优选的。而且,在含有氧化铝作为氧化铝源的情况下,氧化铝的含有比例以相对于堇青石化原料的比例计优选为小于等于20质量%,更优选为5~18质量%。另外,在含有氢氧化铝作为氧化铝源的情况下,氢氧化铝的含有比例以相对于堇青石化原料的比例计优选为小于等于28质量%,更优选为4~23质量%。但是,在氧化铝源中,例如煅烧过氢氧化铝的具有高比面积的活性化氧化铝等具有使所得到的蜂窝结构体的热膨胀系数增大的效果,因而不能说是优选的。

以下,对于本实施方式的蜂窝结构体的制造方法更详细的内容通过各个工序来说明。首先,将作为堇青石组成中的氧化铝源、二氧化硅源和氧化镁源的氧化铝源原料、二氧化硅源原料和氧化镁源原料加合到一起得到堇青石化原料。在得到的堇青石化原料中添加水等分散介质,通过混合·混炼得到坯土。所谓堇青石化原料是通过烧成能够变成堇青石的原料,是指含有二氧化硅源、氧化铝源和氧化镁源的混合物,通常是指将这些粒子混合成烧成后的组成为堇青石的理论组成($2\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)的混合物。

在本说明书中称“氧化铝源”时,是指氧化铝、氢氧化铝、活性化氧化铝和勃姆石。另外,高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和多铝红柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等的粒子由于是起到氧化铝源和二氧化硅源作用的物质,因此一般能作为氧化铝源使用,但是,本说明书中所说的“氧化铝源”中不含它们。

作为二氧化硅源,可以使用二氧化硅、含二氧化硅的复合氧化物或通过烧成变成二氧化硅的物质等的粒子。具体来说,可以举出以石英为代表的二氧化硅(SiO_2)、高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)或多铝红柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等的粒子。二氧化硅源粒子的平均粒径没有特别限制,若是石英粒子则5~50 μm ,若是高岭土粒子则2~10 μm ,若是滑石粒子则5~40 μm ,若是多铝红柱石粒子则2~20 μm 左右是适合使用的。

作为氧化镁源,可以使用氧化镁、含氧化镁的复合氧化物或通过烧成变成氧化镁的物质等的粒子。具体来说,可以举出滑石或菱镁矿(MgCO_3)等的粒子,其中,尤其优选滑石粒子。氧化镁源粒子的平均粒径没有特别限制,若是滑石粒子则5~40 μm (优选10~30 μm),若是菱镁矿粒子则4~8 μm 左

右是适合使用的。

作为添加到堇青石化原料中的分散介质，可以举出水、或水和醇等有机溶剂的混合溶剂等，特别可以适合使用水。另外，在混合·混炼堇青石化原料和分散介质时，也可以进一步添加造孔材料、有机粘合剂、分散剂等添加物。

作为造孔材料，例如可举出，石墨等碳、小麦粉、淀粉、酚醛树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯或聚对苯二甲酸亚乙酯等。其中，特别可以适合使用由丙烯酸树脂等有机树脂构成的微胶囊。

作为有机粘合剂，例如可以适合使用羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯醇等。另外，作为分散剂，可以适合使用具有界面活性效果的物质，例如乙二醇、糊精、脂肪酸皂、聚醇等。

另外，堇青石化原料和分散介质的混合·混炼可以采用公知的混合·混炼方法来进行。但是，优选通过下述方法进行混合：使用能以大于等于 500rpm（优选大于等于 1000rpm）的高速旋转搅拌叶片的搅拌力·分散力优良的混合机，一边增加剪切力一边进行搅拌。通过这样的混合方法能够将引起得到的蜂窝结构体的内部缺陷的各原料粒子中所含的微粒子凝集块粉碎使其消失。

混合可以采用以往公知的混合机，例如希格玛捏合机（Sigma kneader）、螺条混合机（ribbon mixer）等来进行。另外，混炼可以采用以往公知的混炼机，例如希格玛捏合机、班伯里混合机、螺旋式挤出混炼机等来进行。特别是，如果使用具备真空减压装置（例如真空泵等）的混炼机（所谓真空和泥机或二轴连续混炼挤出成型机等），则能得到缺陷少、成型性良好的坯土，从这点来说是优选的。

将所得到的坯土通过例如挤出成型法等成型方法进行成型，能够得到由隔壁分隔成多个小室的蜂窝成型体。作为挤出成型法，优选使用具有所需的小室形状、隔壁厚度和小室密度的喷嘴的方法。

接着，干燥所得到的蜂窝成型体而得到蜂窝干燥体。干燥的方法没有特别限制，例如，可以使用热风干燥、微波干燥、感应干燥、减压干燥、真空干燥、冷冻干燥等以往公知的干燥法。其中，从能够迅速且均匀地干燥全部

成型体的角度考虑,优选将热风干燥和微波干燥或感应干燥组合的干燥方法。

接着,如果烧成得到的蜂窝干燥体,则可以得得到蜂窝结构体。烧成条件(温度和时间)随着构成蜂窝成型体的各原料粒子的种类不同而不同,因此,可以根据这些种类适当设定。例如,优选在1410~1440℃的温度下,烧成3~10小时。烧成条件(时间和温度)如果不在上述范围内,则骨材原料粒子的堇青石结晶化具有不充分的倾向。另一方面,如果超出上述范围,则生成的堇青石具有熔融的倾向。

另外,在烧成前或烧成的升温过程中,如果进行使蜂窝干燥体中的有机物(造孔材料、有机粘合剂、分散剂等)燃烧而除去的操作(煅烧),则可以更促进有机物的除去,因而是优选的。有机粘合剂的燃烧温度在200℃左右,造孔材料的燃烧温度在300~1000℃左右。因此,煅烧温度在200~1000℃左右即可。煅烧时间没有特别限制,通常为10~100小时左右。

【实施例】

以下,根据实施例对本发明进行具体说明,但是本发明不受这些实施例限制。另外,各种物性值的测定方法如下所示。

[耐热冲击性试验]:将蜂窝结构体装入预先加热到规定温度的电炉中,将整个结构体加热充分长的时间使其达到规定温度后,进行空气冷却。在急速冷却(冷却速度:约50℃/min)中因热冲击而在结构体的侧面、端面或内部产生断裂,而冷却到室温后不致产生断裂的这种情况,被认为通过了该加热温度。断裂通过目视、敲打等方式进行检测。对于通过该加热温度的结构体,以50℃的梯度进行加热,加热直至产生断裂。将不产生断裂的最高温度称为“耐热冲击温度(℃)”。

[吸水率]:在100℃下煮沸蜂窝结构体使其充分吸水后,通入55℃的湿润空气(湿度大于等于96%)3分钟,除去附着在小室内和隔壁表面的剩余水分。将蜂窝结构体内吸入的(由隔壁的气孔捕集的)水分量(相对于蜂窝结构体的质量的比例)作为“吸水率(%)”,由下式(2)计算出。

$$\text{吸水率}(\%) = (\text{吸水后的蜂窝结构体质量} - \text{吸水前的蜂窝结构体质量}) / \text{吸水前的蜂窝结构体质量} \cdots \cdots (2)$$

[干燥·烧成收缩率]:根据下式(3)和(4)计算出干燥收缩率以及烧成

收缩率。而且，下式（3）和（4）中的“尺寸”是指蜂窝结构体的直径。

$$\text{干燥收缩率}(\%) = (\text{成型式的尺寸} - \text{干燥后的尺寸}) / \text{成型时的尺寸} \dots\dots (3)$$

$$\text{烧成收缩率}(\%) = (\text{干燥后的尺寸} - \text{烧成后的尺寸}) / \text{干燥后的尺寸} \dots\dots (4)$$

（实施例 1）

如表 1 所示，将 21 质量%滑石（平均粒径： $8\mu\text{m}$ ，BET 比表面积： $11\text{m}^2/\text{g}$ ）、19 质量%的相同滑石（平均粒径： $11\mu\text{m}$ ，BET 比表面积： $5\text{m}^2/\text{g}$ ）、12 质量%高岭土（平均粒径： $9\mu\text{m}$ ，BET 比表面积： $7\text{m}^2/\text{g}$ ）、32 质量%煅烧高岭土（平均粒径： $3\mu\text{m}$ ，BET 比表面积： $10\text{m}^2/\text{g}$ ）和 16 质量%勃姆石（平均粒径： $0.5\mu\text{m}$ ，BET 比表面积： $20\text{m}^2/\text{g}$ ）混合调制成堇青石化原料。相对于 100 质量份调制的堇青石化原料，添加 7 质量份有机粘合剂（甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素）、1.5 质量份界面活性剂（硬脂酸钠）和 31 质量份水并一起投入到混合机（mixer）中，混合 3 分钟，从而得到湿式混合物。

将得到的湿式混合物投入到螺旋式挤出混炼机中，进行混炼制作成圆筒状的坯土，将该坯土投入到挤出成型机进行挤出成型，从而得到蜂窝成型体。将得到的蜂窝成型体进行感应干燥和热风干燥后，将两端面切割为规定的尺寸而得到蜂窝干燥体。通过将得到的蜂窝干燥体在 $1420\sim 1440^\circ\text{C}$ 下烧成 5 小时而制造成圆筒状的蜂窝结构体（实施例 1）。蜂窝结构体的尺寸为，直径 $106\text{mm}\phi \times$ 全长（流路长） 100mm ，隔壁厚度为 $63\mu\text{m}$ ，小室密度为 900 小室/ in^2 （而且，该小室结构是在实施耐热冲击性试验的情况下，测定的耐热冲击温度变低的小室结构）。制造的蜂窝结构体的各种物性值示于表 3。

（实施例 2～21，比较例 1～17）

除了所使用的各种原料的平均粒径（ μm ）、BET 比表面积（ m^2/g ）以及配合比例（质量%）为表 1、表 2、表 4 和表 5 所示的值以外，与前述的实施例 1 的情况同样地制造蜂窝结构体（实施例 2～21、比较例 1～17）。制造的蜂窝结构体的各种物性值示于表 3 和表 6。

表 1

		平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	实施例		
				1	2	3
				配合比例 (质量%)		
滑石		8	11	21	12	12
		11	5	19	28	28
高岭土		9	7	12	17	17
煅烧高岭土		3	10	32	17	17
二氧化硅		4	3.5		6	6
氧化铝源	氧化铝	4	1.5		14	14
	勃姆石	0.11	160		6	
		0.5	20	16		
		0.5	80			6
氧化铝源	平均粒径 (μm)			0.5	2.9	3
	BET比表面积 (m^2/g)			20	48.2	24.8
小室结构	隔壁厚 (μm)			63	63	63
	小室密度 (小室/ inch^2)			900	900	900

表 2

	平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	实施例																		
			配合比例 (质量%)																		
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
滑石	8	11	13	12	12	12	12	12	12	12	12	11	12	12	21	21	21	18	18	18	
	11	5	28	29	29	28	28	30	30	28	28	27	27	26	19	19	21	21	21	21	
高岭土	9	7	17	17	17	17	17	16	16	19	15	15	15	16	21	21	21	16	16	16	
煅烧高岭土	3	10	17	17	17	17	17	16	16	19	15	15	15	16	21	21	21	20	20	20	
二氧化硅	4	3.5	5	5	5	5	5	5	5	3	7	5	5	5	0	0	0	4	4	4	
氧化铝源	4	1.5	18	16	14	13	11	9	7	13	16	23	0	0	8	8	7	9	8	8	
	2	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	13	8	8	7	12	12	11	
	0.11	160	2	4	6	8	10	12	14	6	7	4	8	12	0.48	1.19	2.38	0.48	1.19	2.38	
氧化铝源	平均粒径(μm)		3.6	3.2	2.8	2.5	2.1	1.8	1.5	2.8	2.9	3.4	2.8	2.1	2.9	2.8	2.6	2.8	2.7	2.5	
	BET比表面积 (m^2/g)		17.7	33.3	48.6	63.3	77.7	91.6	105.2	48.9	48.3	25.3	50.6	77.9	12.5	18.8	29.3	12.9	17.9	26.4	
小室结构	隔壁厚(μm)		63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	
	小室密度(小室/ inch^2)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	

表 3

	热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	耐热冲击温度 ($^{\circ}\text{C}$)	吸水率 (质量%)	气孔率 (%)	平均气孔孔径 (μm)	烧成收缩率 (%)	干燥+烧成收缩率 (%)
实施例1	0.22	800	14.3	27.2	3.72	8.4	13.1
实施例2	0.13	850	18.7	31.9	4.55	3.2	8.6
实施例3	0.25	800	21.2	35.5	4.43	3.1	7.8
实施例4	0.19	800	21.9	35.9	4.87	2.1	6.2
实施例5	0.16	800	19.5	32.8	4.6	2.7	7.2
实施例6	0.13	850	18.2	31	4.44	3.2	8.1
实施例7	0.1	850	16.1	30	4.22	3.8	9.1
实施例8	0.08	900	13.9	28	4	4.4	10.4
实施例9	0.06	900	12.4	25.5	3.76	5	11.2
实施例10	0.05	900	10.4	25.1	3.11	5.5	12.3
实施例11	0.15	850	17.3	30.6	4.3	3.8	8.5
实施例12	0.17	850	18.9	32.6	4.5	2.7	7.7
实施例13	0.16	800	18.3	34.3	3.95	6.2	11.3
实施例14	0.1	850	15.6	32	3.65	6.7	12.2
实施例15	0.05	900	11.8	28.3	3.22	7	13.9
实施例16	0.25	750	15.9	26	4.59	6.1	10.7
实施例17	0.21	800	15.3	25.3	4.54	6.1	10.8
实施例18	0.2	800	15.4	25.2	4.51	6.2	11.1
实施例19	0.25	700	21.3	34.3	4.6	4.5	8.9
实施例20	0.21	750	20.6	33.5	4.72	4.5	9
实施例21	0.19	800	19.8	33.3	4.62	4.7	9.5

表 4

	平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	比较例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			配合比例 (质量%)									
滑石	8	11	21	12	20	22	21	21	21	21	12	12
高岭土	11	5	19	27	18	19	19	19	19	19	29	29
煅烧高岭土	9	7	21	16	12	22	12	12	12	12	16	16
二氧化硅	3	10	21	19	30	22	32	32	32	32	17	17
氧化铝源	4	3.5		4							5.5	5.5
	4	1.5	9	9							15	15
	1	10				15						
	2	15	9	13								
	0.22	100								16		
	0.12	130							16			
	0.11	160						16				
	0.09	180										
	6	230									6	
	4	200										6
活化氧化铝	8	20			20							
氧化铝源	平均粒径 (μm)		3	2.8	8	1	0.1	0.1	0.1	0.2	4.6	4
	BET比表面积 (m^2/g)		8.3	9.5	20	10	180	160	130	100	67.5	59
小室结构	隔壁厚 (μm)		63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
	小室密度 (小室/ inch^2)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

表 5

	平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	比较例									
			11	12	13	14	15	16	17	配合比例 (质量%)		
滑石	8	11	21	13	12	11	12	2	18			
	11	5	19	29	29	27	27	18	21			
高岭土	9	7	6	17	16	15	16	22	16			
煅烧高岭土	3	10	16	17	16	15	16	22	2			
二氧化硅	4	3.5	1	5	5	5	5		4			
	4	1.5		19	6	27	8	9	9			
氧化铝源	2	15						9	12			
	0.11	160	28		16		16					
氧化铝源	平均粒径 (μm)		0.1	4	1.1	4	1.4	3	2.8			
	BET比表面积 (m^2/g)		160	1.5	118.4	1.5	106.7	9.3	10.3			
小室结构	隔壁厚 (μm)		63	63	63	63	63	63	63			
	小室密度 (小室/ inch^2)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

表 6

	热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	耐热冲击温度 ($^{\circ}\text{C}$)	吸水率 (质量%)	气孔率 (%)	平均气孔径 (μm)	烧成收缩率 (%)	干燥+烧成收缩率 (%)
比较例1	0.3	750	16.3	27.4	4.84	6.7	10.7
比较例2	0.3	700	21.3	35.1	4.55	4.4	8.6
比较例3	0.67	600	21.9	29	7.89	6.9	11.3
比较例4	0.58	600	14.3	29.1	4	7.3	10.8
比较例5	0.01	900	2	11.7	2.11	10.7	18.8
比较例6	0.01	900	2	11.6	1.99	11	18.2
比较例7	0.07	900	2.3	13.1	2.17	11.1	17.9
比较例8	0.11	900	4.3	17	2.44	10.5	17.1
比较例9	0.58	650	26.4	39	5.82	1.7	5.8
比较例10	0.45	650	24.9	37.7	5.33	1.8	6.5
比较例11	0.07	900	4.7	18.1	1.65	8.4	18.7
比较例12	0.45	650	24.5	37.7	5.03	1.6	4.8
比较例13	0.03	900	9.2	23.6	3.08	6.1	13.3
比较例14	0.28	700	20.2	36.2	3.99	5.8	10.5
比较例15	0.02	900	9.1	25.3	2.99	7.4	14.9
比较例16	0.28	750	16.2	27.3	4.48	6.1	10.3
比较例17	0.27	700	21.3	34.7	4.39	4.4	8.8

根据表 3 和表 6 所示的结果可以看出, 在使用微粒的勃姆石作为氧化铝源的情况下, 可以制造热膨胀系数小、耐热冲击性优良的蜂窝结构体。而且可以看出, 在使用高 BET 比表面积 of 勃姆石作为氧化铝源的情况下, 可以使所得到的蜂窝结构体的耐热冲击性更优良 (参照实施例 2 和 3)。此外, 在过量使用勃姆石时, 干燥・烧成收缩率大, 易引起变形, 随之得到的蜂窝结构体的气孔率有降低的倾向 (参照比较例 5~8、11、13 和 15)。但是可以看出, 通过使堇青石化原料中含有二氧化硅可以修正吸水率和收缩率, 可以制造热膨胀系数小、耐热冲击性优良的高气孔率的平均气孔孔径大小的蜂窝结构体。

产业上的可利用性

本发明的蜂窝结构体是气孔孔径大高气孔率且耐热冲击性优良的蜂窝结构体, 因此, 适合作为用于除去由柴油发动机等汽车用发动机排出的废气中所含的粒状物质和 NO_x 等有害物质的过滤器或催化剂载体。

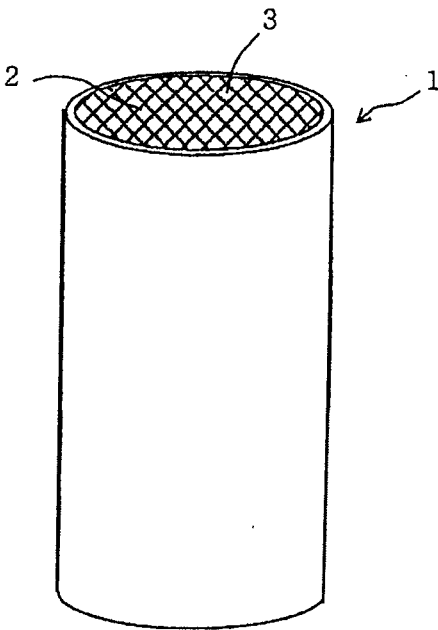


图 1