

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580007909.9

[51] Int. Cl.

B01D 39/20 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

F01N 3/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100431663C

[22] 申请日 2005.1.13

[21] 申请号 200580007909.9

[30] 优先权

[32] 2004.1.15 [33] JP [31] 008263/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/000306 2005.1.13

[87] 国际公布 WO2005/068048 日 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.12

[73] 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 市川结辉人 平井贞昭

[56] 参考文献

US5629067A 1997.5.13

CN1211200A 1999.3.17

CN1208811A 1999.2.24

高性能多孔 β -磷酸三钙生物陶瓷制备新工艺研究. 周大利等. 生物医学工程杂志, 第 16 卷. 1999

审查员 刘 辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴 娟

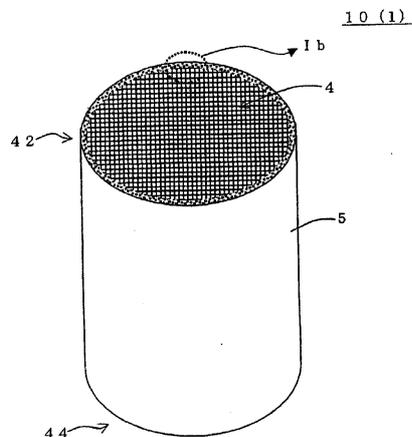
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

多孔结构体及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供外壁部隔热性高、多孔结构部的升温速度快、温度分布更均匀的多孔结构体及其制造方法。本发明还提供多孔结构体 1 以及可简便地制造该多孔结构体 1 的制造方法, 多孔结构体 1 具备多孔结构部 4 和外壁部 5, 其中多孔结构部 4 含有用于形成从一个端面连通到另一端面的多个孔的间隔壁, 外壁部 5 设置于多孔结构部 4 的外周面上, 外壁部 5 具有至少一层气孔率为 40% 以上的多孔质层或含有中空体的多孔质层。



1. 多孔结构体，该多孔结构体具备多孔结构部和外壁部，所述多孔结构部包含形成从一个端面连通到另一个端面的多个孔的间隔壁，所述外壁部设置于上述多孔结构部的外周面上；上述外壁部具有至少一层气孔率为40%以上的多孔质层或含有中空体的多孔质层，并且上述外壁部具有位于上述多孔结构部一侧的内壳层和位于其外侧的外壳层，上述内壳层的气孔率比上述外壳层的气孔率高。

2. 权利要求1的多孔结构体，其中上述多孔结构部以陶瓷材料或金属材料为主要成分，上述外壁部以陶瓷材料为主要成分。

3. 权利要求1或2的多孔结构体，其中上述多孔结构部是蜂窝结构或泡状结构。

4. 权利要求1或2的多孔结构体，其中上述多孔结构部含有具吸附功能或催化剂功能的材料。

5. 权利要求1或2的多孔结构体，其中上述外壁部含有具吸附功能或催化剂功能的材料。

6. 权利要求1或2的多孔结构体，其中上述多孔结构部为蜂窝结构，至少一部分孔在端部封闭。

7. 权利要求1或2的多孔结构体，其中在上述孔内和/或上述间隔壁内部附载有催化剂。

8. 权利要求7的多孔结构体，其中上述催化剂具有净化汽车尾气的功能。

9. 如权利要求1~8任一项所述多孔结构体的制造方法，该方法包含以下步骤：通过成型获得包含形成多个孔的间隔壁的成型体的步骤；煅烧成型体，获得煅烧体的步骤；在成型体或煅烧体的外周面设置涂敷材料，形成外壁部的步骤；上述涂敷材料含有造孔剂。

10. 权利要求9的多孔结构体的制造方法，该方法包括在形成外壁部的步骤之前，加工除去成型体或煅烧体的至少部分外周步骤。

11. 权利要求 10 的多孔结构体的制造方法, 其中, 加工除去至少部分外周步骤在煅烧成型体的步骤之前进行。

12. 权利要求 10 的多孔结构体的制造方法, 其中, 加工除去至少部分外周步骤在煅烧成型体的步骤之后进行。

13. 权利要求 10-12 中任一项的多孔结构体的制造方法, 其中, 在获得成型体的步骤中, 获得包含与上述间隔壁一体形成的外周壁的成型体, 在加工除去至少部分外周步骤中, 加工除去含有上述外周壁的外周。

14. 权利要求 9 的多孔结构体的制造方法, 其中, 在获得成型体的步骤中, 获得不含外周壁的成型体, 这样, 不用加工除去成型体或煅烧体的外周部, 而在成型体或煅烧体的外周面设置涂敷材料, 形成外壁部。

15. 权利要求 9 或 10 的多孔结构体的制造方法, 该方法包括将至少一部分孔在端部封闭的步骤。

16. 权利要求 9 或 10 的多孔结构体的制造方法, 其中造孔剂为碳、球、发泡树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、淀粉的其中之一或它们的组合。

17. 权利要求 9 或 10 的多孔结构体的制造方法, 其中造孔剂为中空体。

多孔结构体及其制造方法

技术领域

本发明涉及多孔结构体及其制造方法，所述多孔结构体具有多孔结构部和配置于该多孔结构部外周面的外壁部，所述多孔结构部具有从一个端面连通到另一个端面的形成流体通路的多个孔。更具体地说，本发明涉及具备高隔热性外壁部的多孔结构体及其制造方法。

背景技术

为了应对近年来逐年严格的汽车尾气限制，人们使用了附载有催化剂的多孔结构体，以除去汽车尾气中所含的氮氧化物、硫氧化物、氯化氢、烃以及一氧化碳等。该多孔结构体是通过附载于其间隔壁上的催化剂，吸附并分解汽车尾气中所含的上述有害物质，从而净化汽车尾气。另外，也使用多孔结构体作为捕捉柴油发动机所排放的微粒的过滤器。

在上述附载有催化剂的多孔结构体中所使用的催化剂，其催化活性通常在高温区域提高，因此从汽车开始运转到多孔结构体温度上升的期间，以催化剂活性较低的状态运转，结果排出净化不充分的尾气。所以必须尽量缩短多孔结构体在低温下的运转时间。

其方法之一是减小多孔结构体的热容量，从汽车运转开始，在短时间内使多孔结构体的温度上升。减小多孔结构体的热容量，在不改变多孔结构体的几何学表面积的情况下，需要减轻重量(降低体积密度)，为此采取了使孔的间隔壁厚度减薄、提高气孔率的方法。但是，通过使孔的间隔壁变薄或增加气孔率来降低体积密度，会成为多孔结构体机械强度下降的原因。

另外，为了净化由卡车等大型汽车排出的大流量的尾气，多孔结构体必须为大容积，为使压力损失降低，必须制造截面积大的多孔结构体。但是，在挤出成型制造截面积大的多孔结构体时，多孔结构体外周部的孔间隔壁无法承受多孔结构体的自重，出现变形的问题(参照专利文献 1)。

为防止所述机械强度的降低，有人提出在成型多孔结构体并煅烧后，加工除去其外周的间隔壁变形区域，通过对该外周面进行陶瓷胶粘涂布，充填外周部的凹槽，形成构成外表面的外壳层的方法，还提出了具备该外壳层的多孔结构体(参照专利文献 2)。但是，该方法虽然可以提高多孔结构体的机械强度，但是多孔结构体的热容量增大，运转开始时多孔结构体的升温速度降低，所附载的催化剂的催化剂活性难以在短时间内提高。并且，多孔结构体的中心部和外周部产生温度差。出现所述温度差，则使用多孔结构体作为催化剂载体或过滤器时，催化剂活性或过滤器的重复使用将变得不均匀，因而不优选。另外，这也成为多孔结构体上产生裂隙的原因，所以不优选。

还有人提出：在间隔壁与外周壁一体化挤出成型的蜂窝结构体的外周面设置包覆层，使蜂窝结构体的外径精度提高(参照专利文献 3)。该提案中公开了一种方法，该方法通过提高蜂窝结构体的外径精度、使包覆加工时的缝隙范围在适当范围内，由此使包覆加工面压降低，可抑制包覆加工时蜂窝结构体的破坏，其中所述包覆加工时蜂窝结构体的破坏是由于间隔壁薄壁化导致的蜂窝结构体机械强度降低而产生的。但是，所述在间隔壁和外周壁一体化制成的蜂窝结构体的外周面上设置包覆层的方法虽然可以使蜂窝结构体的耐包覆加工性提高，但是会产生外壁部的热容量增大，同时蜂窝结构体内部的热转移到外壁一侧，与前述的用陶瓷胶粘涂布外周的蜂窝结构体相同的问题。

专利文献 1：日本特开平 3-275309 号公报

专利文献 2: 日本特开平 5-269388 号公报

专利文献 3: 日本实开昭 63-144836 号公报

发明内容

本发明鉴于上述问题而设,其目的在于提供多孔结构体及适合制造该多孔结构体的制造方法,其中所述多孔结构体通过使外壁部的隔热性提高,可使多孔结构部的升温速度提高,从而使温度分布更均匀。

本发明提供一种多孔结构体,该多孔结构体具备多孔结构部和外壁部,所述多孔结构部包括间隔壁,该间隔壁形成从一个端面连通到另一个端面的很多孔,所述外壁部设置于上述多孔结构部的外周面上;上述外壁部具有至少一层气孔率为 40% 以上的多孔质层。

本发明还提供一种多孔结构体,所述多孔结构体具备多孔结构部和外壁部,其中所述多孔结构部含有间隔壁,该间隔壁形成从一个端面连通到另一个端面的很多孔,所述外壁部设置于上述多孔结构部的外周面上;上述外壁部具有至少一层含有中空体的多孔质层。

本发明中,外壁部具有位于多孔结构部一侧的内壳层和位于其外侧的外壳层,优选内壳层的气孔率比外壳层的气孔率高,优选多孔结构部以陶瓷材料或金属材料作为主要成分,外壁部以陶瓷材料作为主要成分。还优选多孔结构部为蜂窝结构或泡状结构。优选多孔结构部含有具备吸附功能或催化剂功能的材料,优选外壁部含有具备吸附功能或催化剂功能的材料。也优选多孔结构部为蜂窝结构,至少一部分的孔在端部封闭。还优选孔内和/或上述间隔壁内部附载有催化剂,进一步优选催化剂具有净化汽车尾气的功能。

本发明还提供一种多孔结构体的制造方法,该方法包括下述步骤:通过成型获得含有间隔壁的成型体的步骤,其中所述间隔壁形成多个孔;对成型体进行煅烧,得到煅烧体的步骤;在成型体或煅烧体的外周面设置覆盖材料,形成外壁部的步骤;上述覆盖材料含

有造孔剂。

本发明中，优选包括这样一个步骤：即在形成外壁部的步骤之前，加工除去成型体或煅烧体的外周的至少一部分。还优选加工除去外周的至少一部分的步骤在对成型体进行煅烧的步骤之前进行，也优选在对成型体进行煅烧的步骤之后进行。在获得成型体的步骤中，优选得到含有与间隔壁成为一体的外周壁的成型体，在加工除去外周的至少一部分的步骤中，优选对含有外周壁的外周进行加工除去。在获得成型体的步骤中，优选获得不含有外周壁的成型体，这样，无须加工除去成型体或煅烧体的外周部，在成型体或煅烧体的外周面设置覆盖材料，形成外壁部。还优选包含将至少一部分孔在端部进行封闭的步骤。优选造孔剂为碳、气囊、发泡树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、淀粉的其中之一或者它们的组合，也优选造孔剂为中空体。

本发明的多孔结构体设置有外壁部，这可以使蜂窝结构体的机械强度提高，同时抑制因设置外壁部而导致的弊端——多孔结构部升温速度的下降。根据本发明的多孔结构体的制造方法，可以容易地制造所述多孔结构体。

附图简述

图 1(a)是表示本发明的多孔结构体的一个实施方案的模式化透视图。

图 1(b)是图 1(a)的 Ib 部分的局部放大图。

图 2(a)是表示本发明的多孔结构体的另一实施方案的模式化透视图。

图 2(b)是图 2(a)的 IIb 部分的局部放大图。

图 3 是模式化表示本发明的多孔结构体的又一实施方案的局部放大图。

图 4 是表示本发明的多孔结构体又一实施方案的模式化透视图。

符号说明

1 多孔结构体; 2 间隔壁; 3 孔; 4 多孔结构部; 5 外壁部; 6 内壳层; 7 外壳层; 10 蜂窝结构体; 20 泡状结构体; 42、44 端部。

实施发明的最佳方式

一边参照附图一边对发明的实施方案进行详细说明, 但本发明并不受这些实施方案的限定。以下, 如无特别说明, 截面是指与孔的通路方向(长度方向)垂直的截面。

图 1(a)是本发明的多孔结构体的一个实施方案—蜂窝结构体的一个例子的模式化透视图, 图 1(b)是图 1(a)的 Ib 部分的局部放大图。图 1(a)、图 1(b)所示方案的蜂窝结构体 10 (多孔结构体 1)具备蜂窝结构的多孔结构部 4 和外壁部 5。蜂窝结构的多孔结构部 4 具有间隔壁 2, 该间隔壁 2 形成从一个端面 42 贯通到另一个端面 44 的孔 3。在多孔结构部 4 的外周面, 形成有沿孔 3 的长度方向沟槽状延伸的凹部。在多孔结构部 4 的外周设置有外壁部 5。将该外壁部 5 设置成一部分进入多孔结构部 4 的凹部内。

该蜂窝结构体 10 的外壁部 5 是气孔率为 40%以上的多孔质, 优选气孔率为 50%以上、进一步优选气孔率为 60%以上的多孔质。通过使外壁部 5 为多孔质, 外壁部 5 本身成为隔热层, 多孔结构部的热量难以通过外壁传递到外部。由此, 在加热多孔结构部 4 时, 热量难以转移到外壁部 5 一侧, 可以在短时间内使温度上升, 在附载催化剂时, 可以在短时间内提高催化剂活性。这样的蜂窝结构体 10 特别适合作为柴油发动机尾气净化用的薄壁大型蜂窝结构体使用。

将蜂窝结构体用作捕获柴油发动机排放的烟灰的过滤器时, 在其重复使用时, 存在因过滤器外周部、特别是过滤器的排气口侧附近容易产生较低温而导致烟灰不能完全燃烧的问题。该问题也是热转移到外壁部的原因, 通过使用上述蜂窝结构体, 可以使多孔结构

部的温度均匀，可以在重复使用时获得抑制碳黑残留的效果。

图 2(a)是本发明的多孔结构体的另一实施方案—泡状结构体 20 (多孔结构体 1)的一个例子的模式化透视图，图 2(b)是图 2(a)的 IIb 部分的局部放大图。图 2(a)、图 2(b)所示的泡状结构体 20 具备含有间隔壁 2 的多孔结构部 4 和设置于多孔结构部 4 外周的外壁部 5，其中所述间隔壁 2 的配置使得可以形成互相立体连通、成为流体通路的多个孔 3。孔 3 从一个端面 42 连通到另一个端面 44。外壁部 5 为具有 40%以上、优选 50%以上、进一步优选 60%以上的气孔率的多孔质。这样形式的多孔结构体 1 也可得到与上述同样的效果。以下，主要根据蜂窝结构体的实施方案，说明本发明的优选方案，但它们也适用于泡状结构体。

图 1(a)、(b)、图 2(a)、b 所示的多孔结构体 1 中，外壁部 5 的气孔率如上所述，为 40%以上、进一步优选 50%以上，特别优选 60%以上，这从提高隔热性的角度考虑是优选的，但是气孔率过高，则强度降低，不优选。因此优选气孔率为 80%以下，进一步优选 70%以下，特别优越 60%以下。但是，如果使外壁层为多层，使内壳层形成高气孔率，使外壳层形成低气孔率以提高外壁层的强度，则优选内壳层的气孔率为 80%以上。

作为外壁部的强度特性，优选四点弯曲强度(根据 JIS 1601)为 0.5 MPa 以上，进一步优选 1.0 MPa 以上，特别优选 2.0 MPa 以上。作为外壁部的微孔特性，优选通过汞压入法测定的体积基准的平均微孔径为 100 μm 以下，进一步优选 50 μm 以下，特别优选 25 μm 以下。关于外壁部的微孔分布特性，通过选择作为造孔剂的中空体或其它制造条件等公知的方法，可以得到任意的微孔分布特性。优选外壁部的热膨胀系数(室温-800 $^{\circ}\text{C}$ 的平均值)为 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，进一步优选 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特别优选 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。关于外壁部的比热，在 500 $^{\circ}\text{C}$ 优选为 5000 J/kgK 以下，进一步优选 3000 J/kgK 以下，特别优选 1000 J/kgK 以下；导热率优选 5 W/mK 以下，进一步优选 3

W/mK 以下，特别优选 1 W/mK 以下。

对于多孔结构体，优选外壁部 5 为含有中空体的形式。中空体例如可以是二氧化硅球、飘尘球(Fly ash Balloon)、微细中空玻璃球(シラスバルーン)、玻璃球等。通过含有所述中空体，可以得到稳定的隔热性。只要中空体的强度适度，则可提高外壁部的结构强度，有望提高蜂窝结构体对抗来自蜂窝结构体侧面的外压的强度。对于对蜂窝结构体角部的外压也有望产生抑制缺损的效果。并且，有望获得抑制涂布涂层材料并干燥时产生的干燥裂隙的效果。如果中空体具有保水性、吸水性，则抑制该干燥裂隙的效果更好。该效果可能是由于中空体使干燥时涂层内水分的急剧移动或挥发得到缓和而产生的。外壁部的气孔率可从外壁部获取测定试样，通过汞孔度计测定。中空体残留在外壁部内，汞难以渗入到中空体内，因此含有中空体时，对于外壁部的气孔率，只可测定外壁部基材部的气孔率，中空体部分的气孔率无法体现在测定值中。

图 3 是表示另一个方案的多孔结构体的模式化局部放大图。图 3 所示的多孔结构体 1 的外壁部 5 含有内壳层 6 和外壳层 7。内壳层 6 比外壳层 7 的气孔率高。通过提高位于多孔结构部 4 一侧的内壳层 6 的气孔率，可以提高隔热效果，通过降低处于比内壳层 6 更外周侧的外壳层 7 的气孔率，可以提高强度，这样，可以使外壁整体的隔热效果和强度的平衡更高。从隔热性的角度考虑，内壳层和外壳层的气孔率之差优选为 5%以上，更优选为 10%以上。内壳层的气孔率如果为 40%以上，则外壳层的气孔率可以低于 40%。从耐热冲击性的角度考虑，内壳层和外壳层的热膨胀系数差为 $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，更优选 $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下比较好。作为提高外壳层强度的方法，优选降低外壳层的气孔率，但是降低气孔率，则层本身形成高密度，热容量增大，隔热效果将降低。因此，通过在外壳层中混入强度适中的中空体，可以在抑制外壳层整体的高密度化、高热容量化的情况下，提高强度。用于提高强度的中空体优选采用微细中空玻璃球、飘尘

球等无机质、耐热性的物质。这些物质即使在蜂窝结构体制造好后，因附载催化剂而进行热处理或在实际应用时因尾气的热而暴露在高温下，仍可以保持其中空形状，保持外壳层的强度。

为提高外壁部整体的隔热性，优选提高内壳层的气孔率，通过在内壳层中混入中空体，可以提高气孔率，如果希望提高外壁部整体的强度，则中空体优选上述微细中空玻璃球、飘尘球等无机质、耐热性的物质。如果内壳层的强度的提高不重要，而是重视降低热容量，则优选采用发泡树脂等树脂或淀粉等有机物，它们在涂层后通过热处理可以分解、消失，可实现内壳层的低热容量化。除气孔率之外，作为外周涂层材料本身的材料特性，其结构材料的强度、耐热性、耐热冲击性、比热、导热率也成为设计因素。作为提高外壳层强度的方法，除上述混入中空体的方法之外，还可以利用：通过含浸二氧化硅溶胶并进行热处理来形成致密结构的方法；通过使用氙灯或远红外线照射对外壳层进行高温处理，形成致密结构的方法。但并不限于这些方法，也可以是公知的形成致密结构的方法、通过添加颗粒等的补强方法。

优选使用陶瓷材料或金属材料作为多孔结构部的主要成分，也可优选使用陶瓷材料作为外壁部的主要成分。陶瓷材料有：选自堇青石、氧化铝、莫来石、硅酸铝锂、钛酸铝、二氧化钛、二氧化锆、氮化硅、氮化铝和碳化硅的至少一种，以及它们的复合物。多孔结构部还可以含有活性炭、硅胶、沸石等具有吸附功能和/或催化剂功能的材料。也可以使用金属材料作为多孔结构部的主要成分，这是由于金属材料导热性高，热量转移到外壁的多，采用本实施方案，不使热转移、而在短时间内提高孔结构部的内周孔的温度的效果显著，因此优选。外壁部除上述陶瓷材料的颗粒、例如堇青石颗粒之外，还优选含有陶瓷纤维和介于其间的非晶氧化物基质(例如由胶态二氧化硅或胶态氧化铝形成的基质)。为了使其具有更高的耐热性，还可以含有 SiC 颗粒等耐热性高的材料。也可以含有活性炭、硅胶、

沸石等具有吸附功能和/或催化剂功能的材料。这样,可以利用将各种材料进行组合得到的胶粘材料。这里,主要成分是指构成各部的80%质量以上的材料。

本发明的多孔结构体中,优选在孔内(间隔壁表面)和/或间隔壁内部的微孔内表面附载催化剂。这适合用于吸附或吸收汽车尾气等由内燃机排放的排气中含有的HC、NO_x、CO等气体成分和/或以碳为核的固体成分或者SOF等微粒状物质,净化排气。如上所述应用本发明的多孔结构体时,为了使催化剂尽早活化,升温速度特别重要,本发明的多孔结构体更为有利。优选的催化剂有:Pt、Pd、Rh等贵金属类、碱金属类、碱土金属类、稀土类等。优选将它们的一种以上附载于孔内和/或上述间隔壁内部。例如将具有高比表面积的 γ 氧化铝以数 μm 至数十 μm 的厚度薄薄涂布于上述孔内和/或上述间隔壁内部,形成涂层,在该氧化铝内的微孔表面分散附载上述催化剂、例如Pt颗粒和Pd颗粒,这样可以高效地对通过孔内和/或孔间隔壁内部的排气中的HC等进行氧化处理。

本发明的多孔结构体、特别是蜂窝结构体中,其孔的至少一部分在端部封闭,这是作为过滤器使用的优选方案。如图4所示,两端部42、44的孔交替封闭呈格子状,通过形成这样的结构,使全部流体通过孔的间隔壁,这样的蜂窝结构体适合作为过滤器使用。用作过滤器时,多孔结构部的间隔壁必须是多孔质材料,可优选使用上述陶瓷材料。特别是在捕获由柴油发动机排放的烟灰的过滤器中,例如使用蜂窝结构体,则可以通过燃烧除去捕获的烟灰,可使蜂窝结构体重复使用。在该重复使用中,为了应对上述烟灰未完全燃尽的问题,优选在上述过滤器中使用本发明的一个实施方案的蜂窝结构体。

本发明的多孔结构体的截面形状没有特别限制,除圆形外,可以是椭圆形或长圆形、异形。多孔结构体的截面积也有没特别限制,如上所述,更优选适用大型的多孔结构体,因此优选具有相当于直

径 100mm 以上、特别是 130mm 以上的圆形的截面积的多孔结构体。孔的截面形状可以是三角形、四角形、六角形、圆形等任何形状，没有特别限定。间隔壁的厚度没有特别限制，例如可以是 30-2000 μm 、优选 40-1000 μm 、进一步优选 50-500 μm 的范围。特别是本发明优选适用间隔壁薄的多孔结构体，因此间隔壁厚度为 130 μm 以下、特别是 80 μm 以下的多孔结构体是特别优选的方案。间隔壁优选为多孔质，例如优选制成 30-90% 体积的气孔率。孔密度(单位截面积的孔数)没有特别限定，例如可以是 6-2000 孔/平方英寸(0.9-311 孔/ cm^2)、优选 50-1000 孔/平方英寸(7.8-155 孔/ cm^2)、进一步优选 100-400 孔/平方英寸(15.5-62.0 孔/ cm^2)的范围。

下面，根据具体例子说明本发明的多孔结构体的制造方法。该具体例子中，首先将成型原料制成坯土。即，向适合上述多孔结构部的主要成分或形成优选的主要成分的原料中添加粘合剂、例如甲基纤维素和羟基丙氧基甲基纤维素，再添加表面活性剂和水，将其混炼制成坯土，其中所述原料例如是通过煅烧形成堇青石的堇青石化原料或形成碳化硅-金属硅复合物的碳化硅粉和金属硅粉。这里，堇青石化原料例如是将滑石粉、高岭土、预烧高龄土、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅等按照规定的比例混合，使化学组成在以下范围的物质： SiO_2 为 42-56% 质量、 Al_2O_3 为 30-45% 质量， MgO 为 12-16% 质量。

接着，通过将该坯土成型，得到具有间隔壁的成型体，该间隔壁形成多个孔。成型的方法没有特别限制，通常优选挤出成型，优选使用活塞式挤出机或双螺杆连续挤出机等。使用双螺杆连续挤出机，可以连续进行形成坯土步骤和成型步骤。此时，可以成型为不含外周壁的成型体，但从抑制间隔壁变形的角度考虑，优选成型为含有与间隔壁一体化的外周壁的成型体。

接着，将所得成型体用例如微波、介电、和/或热风等干燥，然后将干燥的成型体进行煅烧，得到煅烧体。此时的煅烧温度和气体

气氛可根据所使用的原料适当改变，本领域技术人员均可以选择适合所用原料的最佳煅烧温度和气体气氛。例如，使用堇青石化原料时，在大气中加热脱脂，然后在大气中以最高温度 1400-1450℃左右的温度进行煅烧；以碳化硅粉和金属硅粉作为原料时，可在大气或 N₂ 气氛中加热脱脂，然后在 Ar 气氛中以 1550℃左右进行煅烧。煅烧时，通常使用单炉或隧道炉等连续炉，由此，可同时或连续进行脱脂·煅烧。

接着，根据需要，加工除去煅烧体的外周的至少一部分，优选外周整体。该步骤不是必须的，但是外周附近的间隔壁在之前这些步骤中可能发生变形，因此优选除去外周附近的间隔壁。在获得成型体的步骤中，如果要获得含有与间隔壁一体化的外周壁的成型体，也需要除去该外周壁。此时优选与外周壁附近的间隔壁一起除去外周壁。除去外周的至少一部分的步骤可以对煅烧前的成型体进行。对成型体或煅烧体的外周进行加工除去，优选使所除去外周的范围例如为除去从外周开始 2 个孔以上的部分，进一步优选除去从外周开始 2-4 个孔的部分。除去孔时，通过在成型体或煅烧体的外周面除去形成孔的间隔壁的一部分，使该孔向外周面开口形成凹部，在设置后述的涂敷材料的步骤中，可以将涂敷材料设置到陷入凹部内，这样可提高外壁部的强度。在获得成型体的步骤中，有时通过制造没有外周壁形状的成型体，可以无需进行除去外周的步骤，优选获得不含外周壁的成型体，从而无需加工除去外周部，即可进行后述形成外壁部的步骤。

接着在煅烧体的外周设置含有造孔剂的涂敷材料，形成外壁部。通过使涂敷材料中含有造孔剂，可以容易地形成气孔率高的外壁部。造孔剂只要是可在外壁部形成气孔的物质即可，没有特别限制，例如有：碳；二氧化硅球、飘尘球、微细中空玻璃球、玻璃球等球类；未发泡或已发泡的发泡树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯的均聚物或共聚物等聚酯树脂；聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物或共聚物等丙烯酸树

脂；淀粉等。其中，从可有效地形成规定形状的气孔的角度考虑，优选中空体—球类和已发泡的发泡树脂，优选即使加热也不消失的无机中空体。

造孔剂的量没有特别限制，优选外壁部的气孔率达到 30%以上、进一步优选达到 40%以上、特别优选达到 50%以上的量。优选气孔率达到 80%以下、进一步优选达到 70%以下、特别优选达到 60%以下的量。具体来说，相对于 100 质量份除了造孔剂之外的涂敷材料，造孔剂的量为 3 质量份以上，进一步优选 5 质量份以上，特别优选 15 质量份以上，优选 30 质量份以下，进一步优选 25 质量份以下，特别优选 20 质量份以下。

涂敷材料除含有上述造孔剂之外，优选含有选自适合上述外壁的主要成分的陶瓷材料中的至少一种材料，进一步优选含有与孔结构部的主要成分相同种类的陶瓷颗粒。这些陶瓷颗粒的具体例子有：堇青石、氧化铝、莫来石、硅酸铝锂、钛酸铝、二氧化钛、二氧化锆、氮化硅、氮化铝和碳化硅等。涂敷材料除陶瓷颗粒之外，还优选含有胶体二氧化硅和/或胶体氧化铝，进一步优选含有陶瓷纤维，更进一步优选含有无机粘合剂，又进一步优选含有有机粘合剂。优选向这些原料中加入水等液体成分，制成浆状，将其作为涂敷材料配置。

在对煅烧体设置涂敷材料的情况下，在设置涂敷材料后进行加热干燥，这可以使液体成分尽早蒸发，形成外周壁，因此优选。例如在 80℃以上的温度下进行干燥，可以提高外周壁的强度。设置涂敷材料的方法没有特别限制，除以往进行的涂布等之外，还可以使用火焰喷涂等方法。

为了使外壁部含有内壳层和外壳层，可以将造孔剂含量多的涂敷材料设置在孔结构部的外周，在其外侧设置造孔剂含量少的涂敷材料。

这样形成的多孔结构体与通常的多孔结构体，即，通过将间隔

壁和外周壁一体化挤出成型并干燥、成型而形成的间隔壁与外周壁成为一体的多孔结构体不同。对于本发明的多孔结构体而言，在煅烧体的外周面设置涂敷材料后不进行煅烧的情况下，多孔结构部和外壁部的交界处可能存在物理性界面。在外周面设置涂敷材料后进行煅烧的情况下，如果两者材料不同，则两者之间也可能存在界面。即使材料相同，如果两者为堇青石，通过挤出形成的多孔结构部和通过设置形成的外壁部在取向上不同，两者之间也存在界面。即使两者为堇青石以外的相同材料，通常由于一些组成上的不同或形成过程的不同，导致微孔形态或结晶颗粒形态等不同，由此形成组织性界面，或者由于元素分布的不同等而导致可能存在化学性界面。另一方面，通常的多孔结构体由相同材料通过相同的形成过程形成，因此不存在所述界面。因此，通常的多孔结构体难以严格区分外壁部和多孔结构部，但是通过上述制造方法形成的多孔结构体可以区分外壁部和多孔结构部。

本发明的多孔结构体的制造方法中，优选包含将多个成型体或煅烧体、优选煅烧体进行接合的步骤。通过包含该步骤，所形成的多孔结构体形成片段化的多个孔状结构片段互相接合的结构，耐热冲击性提高。在接合步骤中使用的接合材料没有特别限制，例如可以使用与涂敷材料相同的材料。优选该步骤在形成外壁的步骤之前进行，当制造方法中包含任意的除去外周的步骤时，优选在该步骤之前进行。即，优选通过接合步骤将多个成型体或煅烧体进行接合，制成规定的大小，然后除去其外周，制成所需形状的多孔结构部。

将多孔结构体、特别是蜂窝结构体用于过滤器、特别是DPF等中时，要将部分孔的开口部的端面通过封闭材料封闭，这是用作过滤器时优选的方案。如图4所示，优选在两端部42、44，使孔交互封闭，使两端部呈格子图案。封闭可如下进行：遮掩不需封闭的孔，将封闭材料制成浆状，设置于片段开口端面，干燥后进行煅烧。封闭如果在成型步骤之后、煅烧步骤之前进行，则煅烧步骤一次即可

完成,因而优选,但也可以在煅烧后进行封闭,只要是成型后即可,可在任何时期进行。封闭材料没有特别限制,可以使用与成型原料相同的材料。另外,在多孔结构体上附载催化剂时,用含有上述优选的催化剂的溶液或浆涂底漆,然后加热,这样即可在孔内和/或上述间隔壁内部附载催化剂。

实施例

以下,根据实施例进一步详细说明本发明,本发明不受这些实施例的限定。

(多孔结构部的制作)

向堇青石化原料、即微粒滑石粉、高岭土、氧化铝和其它堇青石化原料中加入成型助剂、造孔剂和水,进行调制,然后混合混炼,使用该混炼物(坯土)进行挤押成型,制造蜂窝状的成型体。接着,向成型体规定的孔的开口部导入封闭材料,干燥,然后煅烧蜂窝状的成型体,得到规定开口部封闭的蜂窝状的煅烧体。然后,通过研磨加工除去煅烧体的外周,使外径尺寸比规定尺寸小,形成多个孔,得到在外周面沿孔的通路方向形成沟槽状延伸的凹部、并含有间隔壁的蜂窝状多孔结构部(孔状结构:间隔壁厚度 0.42 mm、孔间距 2.5 mm)。

(外壁部的形成)

调制表 1 所示的调制比例(质量份)的涂敷材料,将涂敷材料涂布于多孔结构部的外周面,干燥,然后在 400℃进行预烧,得到实施例 1-6 和比较例 1 的蜂窝结构体(直径 267 mm×长度 178 mm、外壁部厚度 1.2 mm)。按照表 2 所示调制比例(质量份),制备形成内壳层的内涂敷材料和形成外壳层的外涂敷材料,将内涂敷材料涂布于与上述同样的多孔结构部的外周面,干燥,然后从其上涂布外涂敷材料,干燥,然后在 400℃进行预烧,得到实施例 7 和 8 的蜂窝结构体(直

径 267 mm×长度 178mm、内壳层的厚度 0.7 mm、外壳层的厚度 0.7 mm)。

[表 1]

成分	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
堇青石粉末	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
胶态二氧化硅	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
陶瓷纤维	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
无机添加剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
有机添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
造孔剂 (另外混合)	0.0	3.0	5.0	10.0	15.0	25.0	30.0

造孔剂：发泡树脂(松本油脂株式会社/F-50E)、平均粒径约 40 μm

[表 2]

成分	实施例 7		实施例 8	
	内涂敷材料	外涂敷材料	内涂敷材料	外涂敷材料
堇青石粉末	60.0	60.0	60.0	60.0
胶态二氧化硅	18.0	18.0	18.0	18.0
陶瓷纤维	3.2	3.2	3.2	3.2
无机添加剂	0.6	0.6	0.6	0.6
有机添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2
水	18.0	18.0	18.0	18.0
造孔剂①(另外混合)	10.0		30.0	
造孔剂②(另外混合)		3.0		10.0

造孔剂①：发泡树脂(松本油脂株式会社/F-50E)、平均粒径约 40 μm

造孔剂②：飘尘球、平均粒径约 40 μm

(外壁部的气孔率测定)

从所得蜂窝结构体切下外壁部，测定气孔率。以下表示气孔率的测定方法。在测定气孔率的同时，也可以求出微孔径分布，将体积基准的平均微孔径用作微孔径的代表值。

(1) 将测定试样在 150℃干燥两小时，然后装入容器，设置在装置上。在添加发泡树脂作为造孔剂的情况下，在 550℃热处理 1 小时后进行设置。

(2) 向容器内注入汞，施加对应于规定微孔径的压力，求出被测定试样吸收的汞容积。

(3) 微孔分布由压力和所吸收的汞容积计算求出。

(4) 微孔容积由施加 68.6 MPa (700kgf/cm²)的压力所吸收的汞容积计算求出。

(5) 气孔率按照下式，由总微孔容积求出。

$$\text{气孔率(\%)} = \frac{\text{总微孔容积(每 1 g)} \times 100}{\text{总微孔容积(每 1 g)} + 1/2.52}$$

(外壁部升温速度的测定)

将所得蜂窝结构体设置于燃烧实验装置上，向陶瓷蜂窝结构体的多孔结构部通入约 400℃的燃烧气体。此时，测定外壁部的温度，评定持续上升的温度停止上升、外壁部的温度达到恒定状态为止的时间。将评价后的陶瓷蜂窝结构体取出，评价外周涂敷部有否缺损。

表 3 表示外壁部的气孔率、燃烧实验中外壁部温度达到恒定的时间以及有否缺损的评价结果。对于外壁部的气孔率、燃烧实验时外壁部温度达到恒定的时间以及有否缺损，按照各 n=2 进行评价。

[表 3]

	气孔率(%)		至温度恒定所需时间(分钟)		有无缺损
比较例 1	37.4	39.8	32	30	无
实施例 1	40.3	41.2	36	37	无
实施例 2	45.5	43.2	40	42	无
实施例 3	56.3	56.1	45	48	无
实施例 4	64.9	62.9	51	49	无
实施例 5	76.4	77.6	65	64	有少许(两个样品均有)
实施例 6	81.5	80.1	70	75	有(两个样品均有)
实施例 7	55.1(内)	56.0(内)	45	44	无
	36.1(外)	37.6(外)			
实施例 8	80.6(内)	80.2(内)	68	74	无
	38.5(外)	36.7(外)			

如表 3 所示，与比较例 1 相比较，使用添加有造孔剂的涂敷材料的实施例 1-6，其气孔率增高，同时燃烧实验中，外壁部温度达到

恒定的时间延长。即，实施例 1-6 的蜂窝结构体隔热效果高，例如作为排气催化剂载体使用时，热量转移到外壁部的少，多孔结构部的温度容易上升。实施例 5 和 6 中，显示了高的气孔率和隔热效果，但观察到外壁部有缺损。这是由于气孔率高，外壁部的强度降低。不过，即使是上述气孔率，通过使用强度更高的原材料成分等，也可以弥补强度降低的缺陷，因此认为在可实用的范围内。

将外壁部制成外壳层和内壳层两层的实施例 7 和 8 中，通过使内壳层具有高气孔率，可得到隔热效果，通过使外壳层具有较低的气孔率，可以实现更高的强度。

产业实用性

如以上说明，本发明的多孔结构体外壁部的隔热性高，因此可以使多孔结构部的升温速度提高，使多孔结构部的温度分布更均匀。因此，可广泛用作排气净化用的催化剂载体、过滤器等。本发明的蜂窝结构体的制造方法可适合用于制造上述蜂窝结构体。

图 1(a)

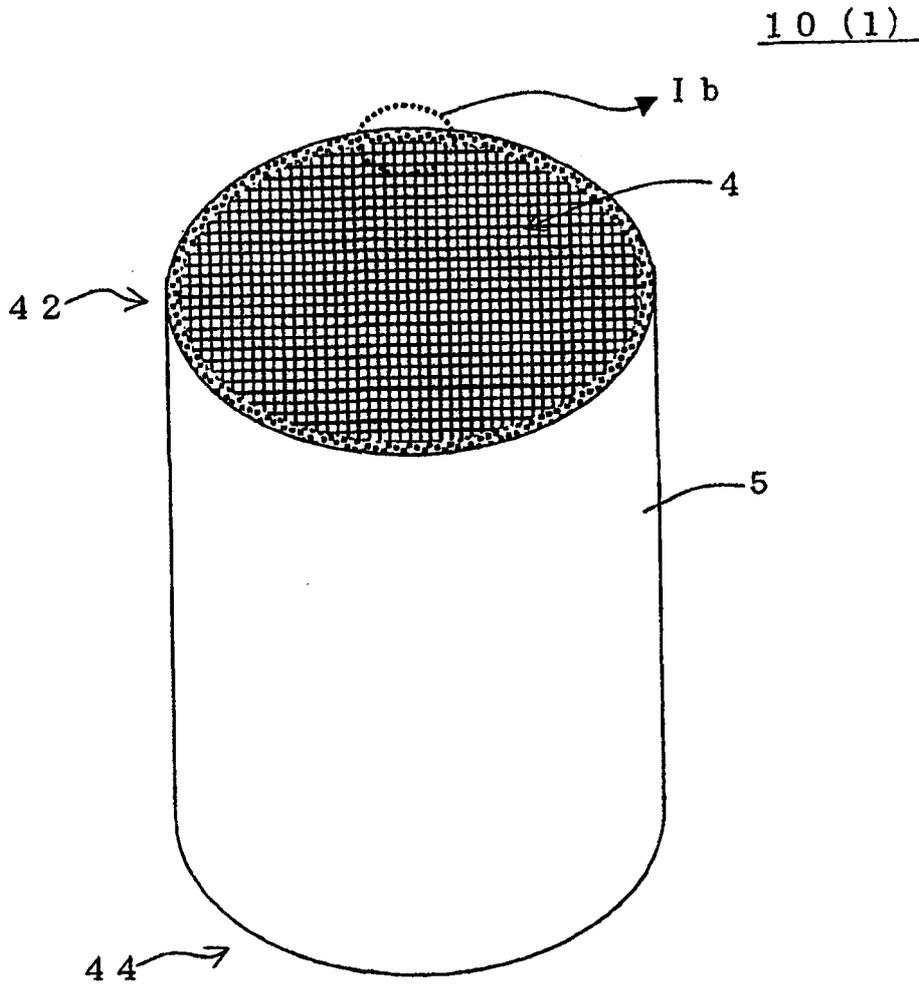
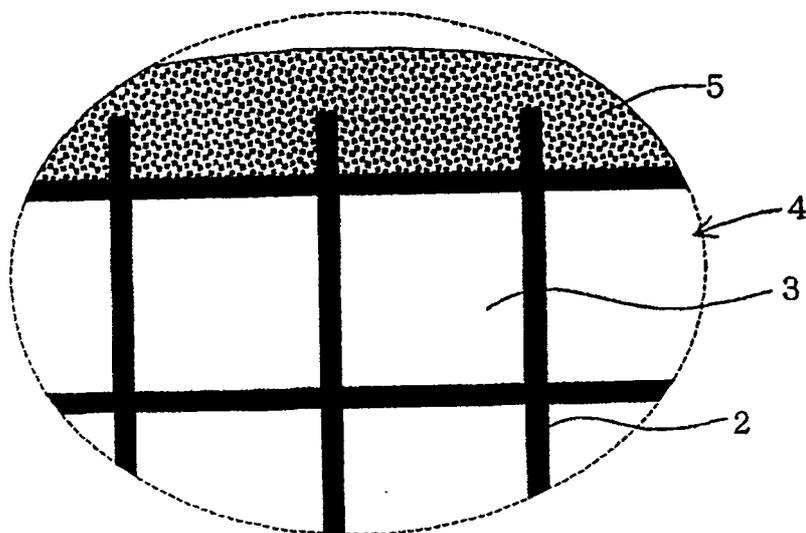


图 1(b)



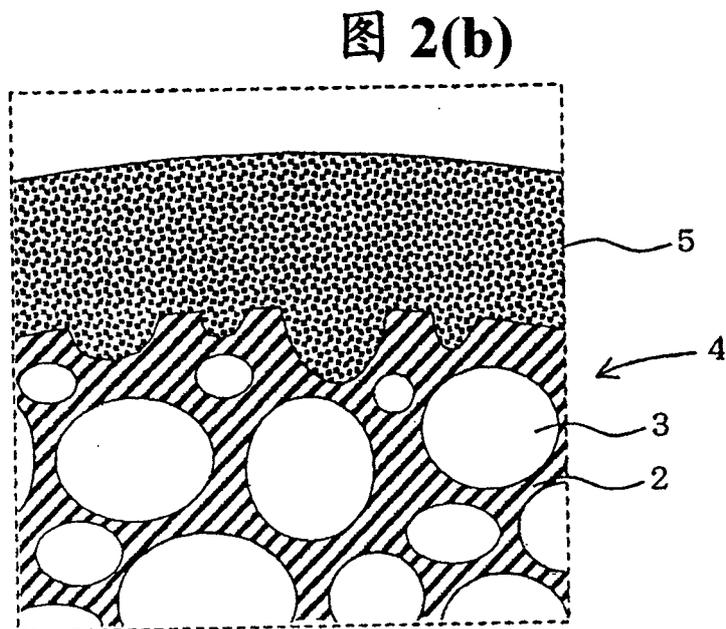
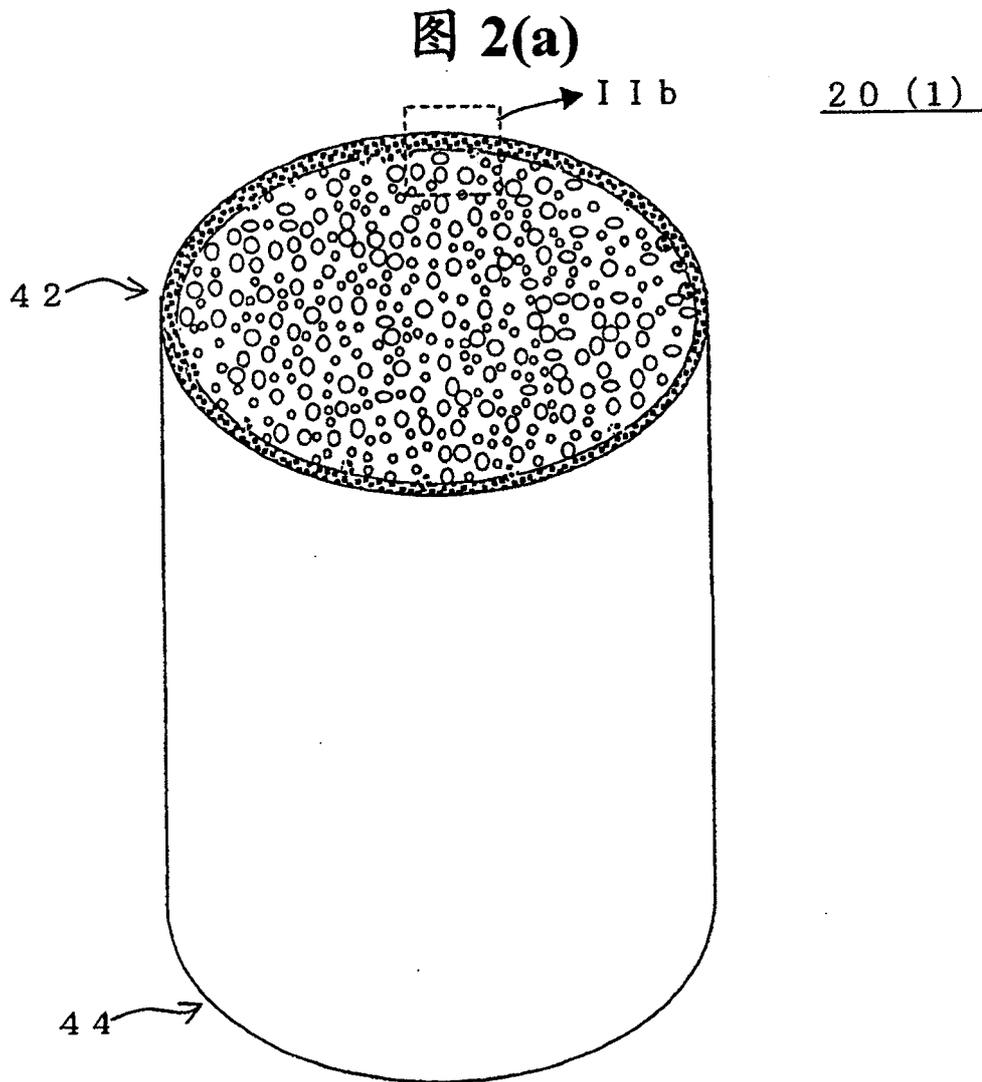


图 3

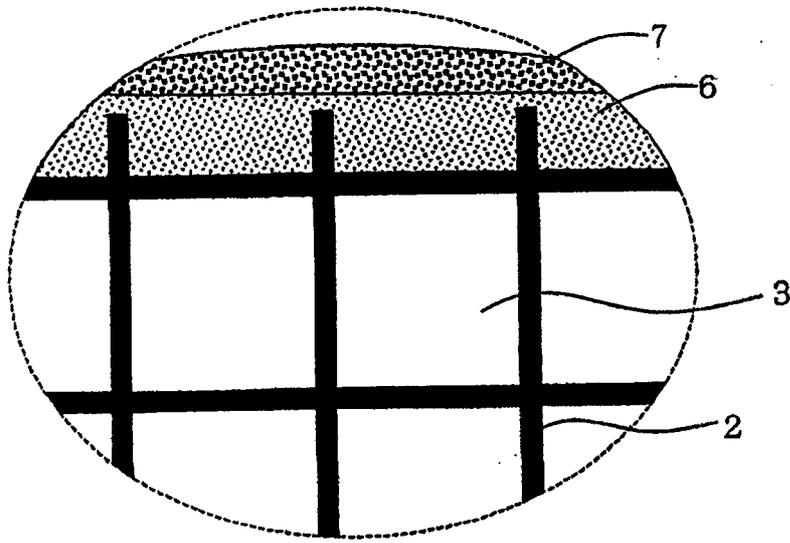


图 4

10 (1)

