

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/128149 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056563
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-060515 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 松島 潔 (MATSUSHIMA, Kiyoshi)

[JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 井上 勝弘 (INOUE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小林 義政 (KOBAYASHI, Yoshimasa) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).

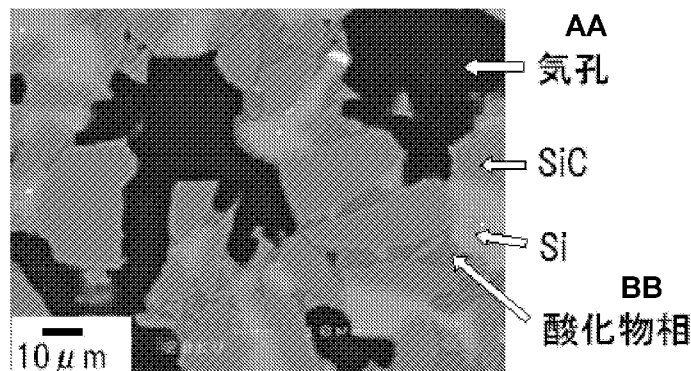
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE-BASED POROUS OBJECT, HONEYCOMB STRUCTURE, AND CATALYST SUPPORT OF ELECTRIC HEATING TYPE

(54) 発明の名称: 炭化珪素質多孔体、ハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体

[図1]



AA Void
BB Oxide phase

(57) Abstract: This silicon carbide-based porous object comprises silicon carbide particles, silicon metal, and an oxide phase, wherein the silicon carbide particles have been bonded to one another through the silicon metal and/or the oxide phase. The oxide phase comprises cordierite as the main component, and the porous object has a porosity concerning open voids of 10-40%. The porous object preferably comprises 50-80 wt.% silicon carbide, 15-40 wt.% silicon metal, and 1-25 wt.% cordierite. Furthermore, the porous object preferably has a volume resistivity of 1-80 Ωcm and a thermal conductivity of 30-70 W/m·K.

(57) 要約: 本発明の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子と、金属珪素と、酸化物相とを含み、炭化珪素粒子どうしが金属珪素及び酸化物相の少なくとも一方を介して結合されている。また、酸化物相の主成分はコーディエライトであり、開気孔率が10~40%である。炭化珪素は50~80重量%、金属珪素は15~40重量%、コーディエライトは1~25重量%であることが好ましい。また、体積抵抗率は1~80 Ωcm、熱伝導率は30~70 W/m·Kであることが好ましい。



WO 2012/128149 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

炭化珪素質多孔体、ハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体

技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素質多孔体、ハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体に関する。

背景技術

[0002] 炭化珪素粒子を金属珪素及び酸化物相で結合した炭化珪素質多孔体は、耐熱衝撃性に優れることでDPF用材料として利用されている。特許文献1，2には、酸化物相として、コーディエライトを含むものが開示されている。具体的には、特許文献1の実施例3では、SiC原料粉末とSi粉末とコーディエライトとを質量比で80：10：10となるように混合した混合物に、炭酸カルシウム等を添加し、均一に混合・混練して坏土を得たあと、その坏土をハニカム形状に成形し、その成形体を仮焼後焼成することにより、炭化珪素質多孔体を得ている。この炭化珪素質多孔体は、気孔率48%、熱伝導率8W/mKである。また、特許文献2の実施例2では、SiC原料粉末及びSi粉末を混合した混合物に、フライアッシュバルーンやコーディエライト等を添加し、均一に混合・混練して坏土を得たあと、その坏土をハニカム形状に成形し、その成形体を仮焼後焼成することにより、炭化珪素質多孔体を得ている。この炭化珪素質多孔体は、気孔率52%である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4307781号公報

特許文献2：特許第4398260号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、ハイブリッドカー向けに触媒コンバーターの早期暖機が必要とされ

ている。このため、触媒コンバーターのうち、特に電気加熱により触媒を早期に活性化する電気加熱式の触媒コンバーターのニーズが高まっている。こうした電気加熱方式の触媒コンバーターの触媒担体として炭化珪素質多孔体を用いる場合、その炭化珪素質多孔体には良好な耐熱衝撃性や電気特性が要求される。

[0005] しかしながら、特許文献 1, 2 に記載されたコーディライトを酸化物相とする炭化珪素質多孔体では、気孔率が 50% 前後という高い値であるため、熱伝導率が低くなり、耐熱衝撃性が低いという問題があった。また、このように気孔率が高いと電気抵抗が高くなるため、通電による発熱が不十分になるという問題もあった。

[0006] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、耐熱衝撃性が高く、抵抗発熱特性も良好な炭化珪素質多孔体を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、炭化珪素粒子と、金属珪素と、コーディエライトを含む酸化物相とを含む炭化珪素質多孔体につき、種々検討したところ、酸化物相としてコーディエライトを含み、開気孔率が所定の数値範囲に入るものが耐熱衝撃性や抵抗発熱特性に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の第 1 は、炭化珪素粒子と、金属珪素と、酸化物相とを含み、前記炭化珪素粒子どうしが前記金属珪素及び前記酸化物相の少なくとも一方を介して結合されている炭化珪素質多孔体であって、前記酸化物相がコーディエライトを含み、開気孔率が 10～40% のものである。

[0009] 本発明の第 2 及び第 3 は、それぞれ、本発明の第 1 の炭化珪素質多孔体で構成されるハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体である。

発明の効果

[0010] 本発明の第 1 の炭化珪素質多孔体は、従来の炭化珪素質多孔体に比べて、耐熱衝撃性や抵抗発熱特性に優れる。ここで、耐熱衝撃性は、例えば、所定

の高温で維持したあと室温に取り出したときのクラックの有無によって判断される。また、抵抗発熱特性は、例えば、+極と-極とを炭化珪素質多孔体に取り付け、両極に通電して炭化珪素質多孔体を発熱させたときの到達温度や温度分布などによって判断される。本発明の第2のハニカム構造体や本発明の第3の電気加熱式触媒担体は、いずれも本発明の第1の炭化珪素質多孔体を使用したものであるため、耐熱衝撃性や抵抗発熱特性に優れる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1の炭化珪素質多孔体のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子と、金属珪素と、酸化物相とを含み、前記炭化珪素粒子どうしが前記金属珪素及び前記酸化物相の少なくとも一方を介して結合されている炭化珪素質多孔体であって、前記酸化物相の主成分がコーディエライトであり、開気孔率が10～40%のものである。

[0013] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子と、金属珪素と、酸化物相とを含み、炭化珪素粒子どうしが金属珪素及び酸化物相の少なくとも一方を介して結合されているものである。また、焼結助剤としてホウ素やカーボン、金属酸化物が含まれていてもよく、 B_4C 、アルカリ土類や希土類金属の酸化物が含まれていてもよい。炭化珪素質多孔体の形状としては、例えば、板状、チューブ状、レンコン状、ハニカム状などが挙げられる。ハニカム状の場合には、例えば、隔壁の厚さを50～500 μm （好ましくは50～200 μm ）、セル密度を10～200セル/ cm^2 （好ましくは50～150セル/ cm^2 ）としてもよい。

[0014] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、酸化物相の主成分がコーディエライト $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ である。なお、酸化物相に含まれるコーディエライト以外の酸化物（酸化物相の副成分）として、ムライト、アルミナ、シリカ、スピネル、サフィリン、あるいは、 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ を含むガラス相などを含んでも良い。酸化物の主成分がコーディエライト以外の場合には、酸

化物の主成分がコーディエライトの場合に比べて、耐熱衝撃性及び抵抗発熱特性の少なくとも一方が劣るため、好ましくない。

[0015] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、開気孔率が10～40%のものである。開気孔率が10%より小さいと、触媒担体として使用する際に触媒が担持しづらくなるため好ましくない。開気孔率が40%より大きいと、体積抵抗率が大きくなりすぎ、+極と一極とを取り付けて通電したときに電圧を上げてても十分に発熱しないおそれがあるため好ましくない。なお、開気孔率は20～40%であることが好ましい。本明細書で、開気孔率は、水銀圧入法（JIS R 1655 準拠）による全細孔容積（単位： cm^3/g ）と気相置換法による乾式自動密度測定器による見掛け密度（単位： g/cm^3 ）から、下記式により算出した値である。なお、開気孔率は、例えば、炭化珪素質多孔体を製造する際に用いる造孔材の量やSi/SiC比、焼結助剤量、焼成雰囲気などにより調整することができる。

$$\text{開気孔率} [\%] = \text{全細孔容積} / \{ (1 / \text{見掛け密度}) + \text{全細孔容積} \} \times 100$$

[0016] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体の平均気孔径は、特に限定するものではないが、2～15 μm であることが好ましい。平均気孔径が2 μm より小さいと、触媒担体として使用する際に触媒が担持しづらくなるため好ましくない。また、平均気孔径が15 μm より大きいと、強度が低下するため好ましくない。本明細書で、平均気孔径は、水銀圧入法（JIS R 1655 準拠）で測定した値である。

[0017] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体の室温における体積抵抗率は、特に限定するものではないが、1～80 Ωcm であることが好ましく、10～60 Ωcm であることがさらに好ましく、10～40 Ωcm であることが一層好ましい。体積抵抗率が1 Ωcm より小さいと、電流が過剰に流れることがあり、電気回路等を破損させるおそれがあるため好ましくない。また、体積抵抗率が80 Ωcm より大きいと、+極と一極とを取り付けて通電したときに電圧を上げる必要があり設備の高耐圧化が必要になるため好ましくない。本明

細書で、体積抵抗率は、４端子法により測定した値である。

[0018] 本発明の第１の炭化珪素質多孔体の熱伝導率は、特に限定するものではないが、 $30 \sim 70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることが好ましい。熱伝導率が $30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ より小さいと、＋極と－極とを取り付けて通電し発熱させたとしても温度分布にムラが生じるおそれがあるため好ましくない。なお、熱伝導率が高いに越したことはないが、炭化珪素質材料を使用している関係上、 $70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ が上限になる。本明細書で、熱伝導率は、比熱、熱拡散率及び嵩密度の積として求めた。

[0019] 本発明の第１の炭化珪素質多孔体の強度は、特に限定するものではないが、 $20 \sim 70 \text{ MPa}$ であることが好ましい。強度が 20 MPa より小さいと、耐熱衝撃性が低下するため好ましくない。なお、強度は高いに越したことはないが、炭化珪素質材料を使用している関係上、 70 MPa が上限になる。本明細書で、強度は、炭化珪素質多孔体がハニカム構造体の場合には、そのハニカム構造体をセルが貫通する方向を長手方向とした試験片に加工し、JIS R1601に準拠した曲げ試験により曲げ強度を算出した後、別途計測したハニカム構造体の開口率を用いて下記式により算出した値である。

$$\text{強度} = \text{ハニカム構造体の曲げ強度} / \{1 - (\text{開口率} / 100)\}$$

[0020] 本発明の第１の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素を $50 \sim 80$ 重量％、金属珪素を $15 \sim 40$ 重量％、コーディエライトを $1 \sim 25$ 重量％含むものであることが好ましく、炭化珪素を $55 \sim 71$ 重量％、金属珪素を $19 \sim 36$ 重量％、コーディエライトを $3 \sim 23$ 重量％含むものであることがより好ましい。こうすれば、耐熱衝撃性や抵抗発熱特性が一層向上する。

[0021] 本発明の第１の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子が金属珪素によって結合された構造を有することが好ましい。また、金属珪素は酸化物相によって覆われていることが好ましい。こうすれば、耐熱衝撃性や抵抗発熱特性が一層向上しやすくなる。なお、金属珪素が酸化物相によって覆われている場合、酸化物相は膜厚が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0022] 本発明の第１の炭化珪素質多孔体は、ハニカム構造体に利用可能である。

ここで、ハニカム構造体は、例えば貴金属触媒を担持することにより触媒コンバーターとして利用される。つまり、ハニカム構造体の一利用形態は、触媒担体である。また、触媒コンバーターのうち電気加熱方式の触媒コンバーターにおいては、高い耐熱衝撃性が要求されるため、本発明の第1の炭化珪素質多孔体を利用することが特に好ましい。

[0023] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体の製造方法について、以下に炭化珪素質多孔体がハニカム構造体の場合を例に挙げて説明する。

[0024] まず、炭化珪素粉末と金属珪素粉末とコーディエライト粉末とを混合し、必要に応じて、バインダー、界面活性剤、造孔材、水等を添加して、成形原料を作製する。炭化珪素粉末の質量と金属珪素粉末の質量との合計に対して、金属珪素粉末の質量が約20～40質量%となるようにすることが好ましい。炭化珪素粒子の平均粒子径は、5～100 μm が好ましく、20～40 μm が更に好ましい。金属系素粒子の平均粒子径は、0.1～20 μm であることが好ましく、1～10 μm が更に好ましい。コーディエライト粒子の平均粒子径は、0.1～50 μm であることが好ましく、1～10 μm であることが更に好ましい。これらの平均粒子径はレーザー回折法で測定した値である。なお、コーディエライト粉末の代わりに、焼成時に反応してコーディエライトとなる原料を用いてもよい。その場合、例えば、Mg源とAl源とSi源をコーディエライトの組成になるようにしてもよい。具体的には、タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、カオリン ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカなどを用いて、コーディエライトの組成になるようにしてもよい。但し、焼成時に反応してコーディエライトとなる原料を用いるよりも、コーディエライト粉末を用いる方が好ましい。

[0025] バインダーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。これらの中でも、メチルセルロースとヒドロキシプロポキシルセルロースとを併用することが好ましい。バイ

ンダーの含有量は、成形原料全体に対して2～10質量%であることが好ましい。

[0026] 界面活性剤としては、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。界面活性剤の含有量は、成形原料全体に対して2質量%以下であることが好ましい。

[0027] 造孔材としては、焼成後に気孔となるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、グラファイト、澱粉、発泡樹脂、吸水性樹脂、シリカゲル等を挙げることができる。造孔材の含有量は、成形原料全体に対して10質量%以下であることが好ましい。造孔材の平均粒子径は、10～30 μm であることが好ましい。10 μm より小さいと、気孔を十分形成できないことがある。30 μm より大きいと、成形時に口金に詰まることがある。造孔材の平均粒子径はレーザー回折方法で測定した値である。

[0028] 水の含有量は、成形しやすい坯土硬度となるように適宜調整されるが、成形原料全体に対して20～60質量%であることが好ましい。

[0029] 次に、成形原料を混練して坯土を形成する。成形原料を混練して坯土を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることができる。

[0030] 次に、坯土を押出成形してハニカム成形体を形成する。押出成形には、所望の全体形状、セル形状、隔壁厚さ、セル密度等を有する口金を用いることが好ましい。口金の材質としては、摩耗し難い超硬合金が好ましい。ハニカム成形体は、流体の流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁と最外周に位置する外周壁とを有する構造である。ハニカム成形体の隔壁厚さ、セル密度、外周壁の厚さ等は、乾燥、焼成における収縮を考慮し、作製しようとするハニカム構造体の構造に合わせて適宜決定することができる。こうして得られたハニカム成形体について、焼成前に乾燥を行うことが好ましい。乾燥の方法は特に限定されず、例えば、マイクロ波加熱乾燥、高周波誘電加熱乾燥等の電磁波加熱方式と、熱風乾燥、過熱水蒸気乾燥等の外部加熱方

式とを挙げることができる。これらの中でも、成形体全体を迅速かつ均一に、クラックが生じないように乾燥することができる点で、電磁波加熱方式で一定量の水分を乾燥させた後、残りの水分を外部加熱方式により乾燥させることが好ましい。乾燥の条件として、電磁波加熱方式にて、乾燥前の水分量に対して、30～99質量%の水分を除いた後、外部加熱方式にて、3質量%以下の水分にすることが好ましい。電磁波加熱方式としては、誘電加熱乾燥が好ましく、外部加熱方式としては、熱風乾燥が好ましい。

[0031] 次に、ハニカム成形体の中心軸方向長さが、所望の長さではない場合は、両端面（両端部）を切断して所望の長さとするのが好ましい。切断方法は特に限定されないが、丸鋸切断機等を用いる方法を挙げることができる。

[0032] 次に、ハニカム成形体を焼成して、ハニカム構造体を作製する。焼成の前に、バインダー等を除去するため、仮焼を行うことが好ましい。仮焼は、大気雰囲気において、200～600℃で、0.5～20時間行うことが好ましい。焼成は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下（酸素分圧は 10^{-4} atm以下）、1300～1600℃、常圧で1～20時間加熱することが好ましい。また、焼成後、耐久性向上のために、大気中（水蒸気を含んでいてもよい）で1100～1400℃、1～20時間、酸化処理を行うことが好ましい。なお、仮焼及び焼成は、例えば、電気炉、ガス炉等を用いて行うことができる。

[0033] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、ハニカム構造体に利用可能である。ここで、ハニカム構造体は、例えば貴金属触媒を担持することによりDPFや触媒コンバーターとして利用される。つまり、ハニカム構造体の一利用形態は、触媒担体である。また、触媒コンバーターのうち電気加熱方式の触媒コンバーターは、高い耐熱衝撃性が要求されるため、本発明の第1の炭化珪素質多孔体を利用することが特に好ましい。

実施例

[0034] [実施例1]

炭化珪素（SiC）粉末と金属珪素（Si）粉末とコーディエライト粒子

を64 : 28 : 8の質量割合で混合した。この混合物に、バインダーとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔材として吸水性樹脂を添加すると共に、水を添加して成形原料とした。この成形原料を混練し、土練して円柱状の坯土を作製した。バインダーの含有量はS i C粉末とS i粉末の合計に対し7質量%であり、造孔材の含有量はS i C粉末とS i粉末の合計に対し2質量%であり、水の含有量はS i C粉末とS i粉末の合計に対し35質量%であった。S i C粉末の平均粒子径は30 μm であり、S i粉末の平均粒子径は6 μm であった。また、造孔材の平均粒子径は、20 μm であった。なお、S i C粒子、S i粒子及び造孔材の平均粒子径は、レーザー回折法で測定した値である。

[0035] 得られた円柱状の坯土を押出成形機を用いてハニカム形状に成形し、ハニカム成形体を得た。得られたハニカム成形体を誘電加熱乾燥した後、熱風乾燥機を用いて120℃で2時間乾燥し、ハニカム乾燥体を得た。

[0036] 得られたハニカム乾燥体を、大気雰囲気にて450℃で3時間かけて脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気（酸素分圧 10^{-4}atm 以下）にて約1450℃で2時間焼成し、更に、1200℃で4時間、酸化処理を行ってハニカム構造の炭化珪素質多孔体を得た。

[0037] このときのハニカム構造体は、隔壁の厚さが90 μm であり、セル密度が90セル/ cm^2 であった。また、ハニカム構造体の底面は直径93mmの円形であり、ハニカム構造体のセルの延びる方向における長さは100mmであった。このハニカム構造体の断面のSEM写真を図1に示す。

[0038] 得られたハニカム構造の炭化珪素質多孔体の開気孔率は34%、強度は42MPa、平均気孔径は11 μm 、熱伝導率は43W/mK、平均線熱膨張係数は $4.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 、体積抵抗率36 Ωcm であった。また、通電時の発熱に伴う温度分布の均一性を評価した通電発熱試験では、評価が「○」であり、温度分布のムラが少なかった。耐熱衝撃性を評価した電気炉スポーリング試験では、評価が「○」であり、高い耐熱衝撃性を示した。これらの結果を表1にまとめた。

[0039] なお、各パラメーターの値は、以下のようにして求めた値である。

・組成

ハニカム構造の炭化珪素質多孔体の組成は、粉末X線回折の内部標準法により測定した。なお、原料の組成比と炭化珪素質多孔体の組成比とのズレは1%程度であった。

・開気孔率

水銀圧入法（JIS R 1655 準拠）による全細孔容積 [cm^3/g] と気相置換法による乾式自動密度測定機による見掛け密度 [g/cm^3] から、下記式にて算出した。

$$\text{開気孔率}[\%] = \text{全細孔容積} / \{ (1 / \text{見掛け密度}) + \text{全細孔容積} \} \times 100$$

・平均気孔径

水銀圧入法（JIS R 1655 準拠）により測定した。

・強度

ハニカム構造体をセルが貫通する方向を長手方向とした試験片（縦5セル×横10セル×長さ40mm）に加工し、JIS R 1601 に準拠した曲げ試験によりハニカム構造体の曲げ強度を算出した後、別途計測したハニカムの開口率を用いて、下記式にて算出した。

$$\text{強度} = \text{ハニカム構造体の曲げ強度} / \{ 1 - (\text{開口率} / 100) \}$$

・熱伝導率

比熱と熱拡散率と嵩密度の積として算出した。なお、比熱はDSC法、熱拡散率は光交流法により測定した。また、嵩密度は下記式から算出した。

$$\text{嵩密度} = 1 / \{ (1 / \text{見掛け密度}) + \text{全細孔容積} \}$$

・平均線熱膨張係数

JIS R 1618 に準拠して、室温～800℃の平均線熱膨張係数を測定した。

・体積抵抗率

室温で4端子法により測定した。

・通電発熱試験

実施例 1 と同じ組成の原料を用いて、別途、板状の成形体を作製し、その成形体に上述した乾燥・脱脂・焼成・酸化処理を施し、板状の焼成体とし、その焼成体から縦 30 mm × 横 40 mm × 厚さ 0.3 mm の試験片を切り出した。その試験片の一方の長辺の頂点を電極として、1 V から 500 V へ徐々に電圧を上げながら通電し、試験片の温度分布の時間変化をサーモグラフィーで測定した。このとき、電極間の midpoint の温度が 200℃ となった時点での試験片の中心部と電極間の midpoint の温度 (200℃) との差を ΔT とした。 ΔT が 80℃ 未満のとき「◎」、80℃ 以上 ~ 120℃ 未満のとき「○」、120℃ 以上のとき「△」とした。つまり、「◎」、「○」、「△」は、試験片の温度分布の均一性を表す指標であり、「◎」や「○」は温度分布が比較的均一であることを示し、「△」は温度分布にムラがあることを示す。また、「×」は抵抗が高すぎて電流が流れなかったことを示す。なお、体積抵抗率の高い比較例 2, 4 では、電圧を上げていってもなかなか電流が流れず、高電圧になったとき、一気に電流が流れて電極間 midpoint 温度は急激に上昇したが、そのときの試料中心部への熱の伝わりが遅いため、 ΔT は大きくなった。

・電気炉スポーリング試験 (急速冷却試験)

ハニカム構造体を電気炉にて所定温度で 2 h 加熱し、均一な温度にした後、室温に取り出し、クラックの発生の有無を目視で観察した。このとき、所定温度を 650℃ としたときにクラックが発生しなかったものを「○」、650℃ としたときにクラックが発生したものを「△」、それ以下の温度でクラックが発生したものを「×」とした。クラックが発生する温度が高いものほど耐熱衝撃性が高いことを示す。

[0040] [実施例 2 ~ 17, 比較例 1 ~ 5]

実施例 2 ~ 17, 比較例 1 ~ 5 は、表 1 に記載の組成とすることと、造孔材量や原料の平均粒径を微調整した以外は、実施例 1 に準じて炭化珪素質多孔体を製造した。なお、炭化珪素質多孔体の組成の測定結果から、実施例 1 ~ 17 の酸化物相は、コーディエライトであった。ただし、ごく僅かな異相

(ムライト、クリストバライト、スピネル、サフィリンなど)も存在した。比較例1～3のコーディエライトを含まない酸化物相の主成分は、 $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ であった。

[0041] 表1から明らかなように、通電発熱試験の評価は、実施例1～17ではいずれも「◎」又は「○」だったのに対して、比較例1～5はいずれも「△」又は「×」であった。また、電気炉ポーリング試験の評価は、実施例1～17では実施例11を除き「○」だったのに対して、比較例1～5では「△」又は「×」であった。こうしたことから、比較例1～5の炭化珪素質多孔体に比べて、実施例1～17の炭化珪素質多孔体は耐熱衝撃性や抵抗発熱特性に優れることがわかる。こうした試験結果について、以下に考察する。実施例1～17では、酸化物相がコーディエライト相であり、開気孔率が10～40%であるという2つの条件を満足していたのに対して、比較例2～5は、2つの条件の両方とも満足しておらず、比較例1は開気孔率が10～40%という条件のみしか満足していない。このため、実施例1～17では、良好な試験結果が得られたのに対して、比較例1～5では、良好な結果が得られなかったと考えられる。また、実施例1～17は、熱伝導率が30～70 W/mK、体積抵抗率が1～50 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に入ったが、比較例1～5は、熱伝導率及び体積抵抗率の少なくとも一方がこの範囲から外れていた。このことも、実施例1～17では、良好な試験結果が得られたのに対して、比較例1～5では、良好な結果が得られなかった要因と考えられる。

[0042] なお、コーディエライト相を有する比較例1と、 $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ を主成分とする酸化物相を有する比較例4とを比較すると、比較例4は比較例1と比べて開気孔率が高いにもかかわらず、熱伝導率が高い。このことから、コーディエライトの方が $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ に比べて熱伝導率を高くする効果があるといえる。

[0043]

[表1]

	炭化珪素質多孔体の組成					炭化珪素質多孔体の特性						
	炭化珪素 (wt%)	金属珪素 (wt%)	コーディ エライト (wt%)	コーディ エライトを 含まない 酸化物 (wt%)	開気孔率 (%)	強度 (MPa)	平均 気孔径 (μ m)	熱伝導率 (W/mK)	平均線熱 膨張係数 (ppm/K)	体積 抵抗率 (Ω cm)	通電発熱 試験	電気炉 スパーリング 試験
実施例1	64	27	9	0	34	42	11	43	4.3	36	○	○
実施例2	64	27	9	0	34	56	10	44	4.1	38	○	○
実施例3	60	31	9	0	32	49	10	50	4.2	30	○	○
実施例4	55	36	9	0	28	54	8	63	4.2	28	◎	○
実施例5	65	27	8	0	36	41	11	45	4.1	15	○	○
実施例6	64	26	10	0	36	47	11	46	4.2	14	○	○
実施例7	55	32	13	0	22	62	5	60	4.3	14	◎	○
実施例8	55	22	23	0	20	63	2	49	4.2	26	○	○
実施例9	64	25	11	0	34	49	10	38	4.2	16	○	○
実施例10	69	22	9	0	39	30	13	36	4.6	18	○	○
実施例11	71	19	10	0	40	35	14	33	4.6	15	○	△
実施例12	56	37	7	0	31	32	10	50	4.6	11	○	○
実施例13	61	32	7	0	33	33	12	43	4.5	11	○	○
実施例14	56	21	23	0	38	39	9	38	4.2	76	○	○
実施例15	64	22	14	0	33	48	10	31	4.3	21	○	○
実施例16	63	34	3	0	39	34	11	41	4.5	13	○	○
実施例17	61	33	6	0	33	36	10	43	4.5	14	○	○
比較例1	68	29	0	3	38	33	12	29	4.8	31	△	×
比較例2	68	29	0	3	42	28	15	33	4.8	600	△	×
比較例3	78	20	0	2	52	21	23	18	4.8	1×10^6	×	×
比較例4	68	29	3	0	45	22	15	33	4.6	800	△	△
比較例5	78	20	2	0	53	17	22	22	4.7	1×10^6	×	×

[0044] 本出願は、2011年3月18日に出願された日本国特許出願第2011-060515号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全

てが本明細書に含まれる。

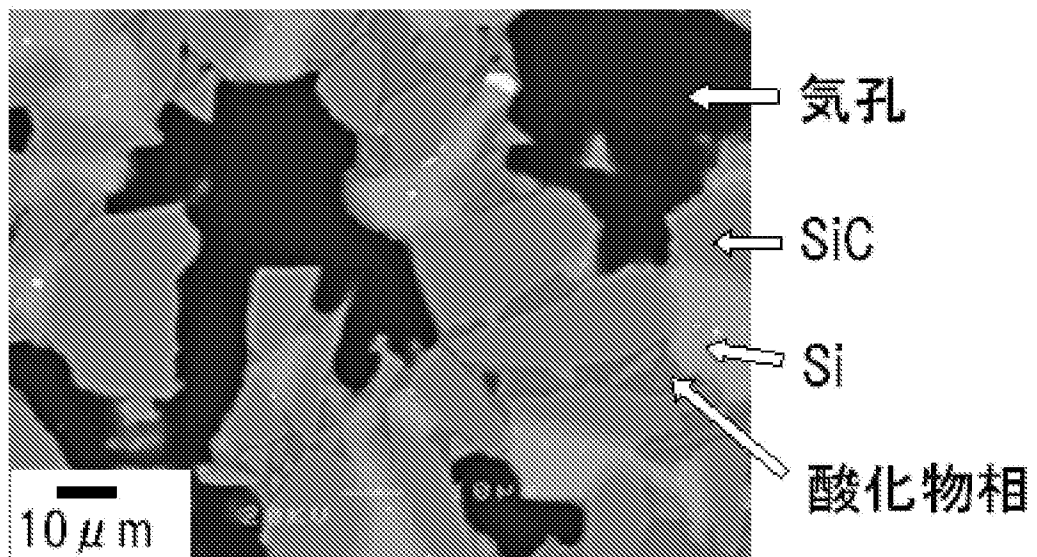
産業上の利用可能性

- [0045] 本発明の第1の炭化珪素質多孔体は、ハニカム構造体に利用可能である。
- ここで、ハニカム構造体は、例えば貴金属触媒を担持することにより触媒コンバーターとして利用される。つまり、ハニカム構造体の一利用形態は、触媒担体である。特に、触媒コンバーターのうち電気加熱方式の触媒コンバーターのための触媒担体は、高い耐熱衝撃性が要求されるため、本発明の第1の炭化珪素質多孔体を利用することが特に好ましい。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化珪素粒子と、金属珪素と、酸化物相とを含み、前記炭化珪素粒子どうしが前記金属珪素及び前記酸化物相の少なくとも一方を介して結合されている炭化珪素質多孔体であって、
前記酸化物相の主成分がコーディエライトであり、開気孔率が10～40％である、
炭化珪素質多孔体。
- [請求項2] 室温における体積抵抗率が1～80Ωcm、熱伝導率が30～70W/m・Kである、
請求項1に記載の炭化珪素質多孔体。
- [請求項3] 炭化珪素を50～80重量%、金属珪素を15～40重量%、コーディエライトを1～25重量%含む、
請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。
- [請求項4] 前記金属珪素が前記酸化物相によって覆われている、
請求項1～3のいずれか1項に記載の炭化珪素質多孔体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の炭化珪素質多孔体で構成される、ハニカム構造体。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の炭化珪素質多孔体を利用した、電気加熱式触媒担体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/565(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/565, B01J35/04, C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4307781 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 05 August 2009 (05.08.2009), claim 1; paragraph [0070]; table 1 & US 2004/0033893 A1 & EP 1375454 A1 & WO 2002/081406 A1	1-6
A	JP 4398260 B2 (NGK Insulators, Ltd.), 13 January 2010 (13.01.2010), claims 1, 7; paragraph [0049]; table 1 (Family: none)	1-6
A	WO 2005/009922 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), paragraphs [0037], [0038] & US 2007/0033912 A1 & EP 1655274 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2012 (12.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/565 (2006.01)i, B01J35/04 (2006.01)i, C04B38/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/565, B01J35/04, C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4307781 B2 (日本碍子株式会社) 2009.08.05, 請求項 1, 【0 0 7 0】, 表 1 & US 2004/0033893 A1 & EP 1375454 A1 & WO 2002/081406 A1	1 - 6
A	JP 4398260 B2 (日本碍子株式会社) 2010.01.13, 請求項 1, 7, 【0 0 4 9】, 表 1 (ファミリーなし)	1 - 6
A	WO 2005/009922 A1 (日本碍子株式会社) 2005.02.03, 【0 0 3 7】, 【0 0 3 8】 & US 2007/0033912 A1 & EP 1655274 A1	1 - 6

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

押見 幸雄

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

4 1 3 9