

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成26年12月4日 (2014.12.4)

【公開番号】特開2014-198652(P2014-198652A)

【公開日】平成26年10月23日 (2014.10.23)

【年通号数】公開・登録公報2014-058

【出願番号】特願2013-75211(P2013-75211)

【国際特許分類】

C 0 4 B 37/00 (2006.01)

C 0 4 B 38/00 (2006.01)

B 0 1 J 35/04 (2006.01)

B 0 1 J 35/02 (2006.01)

B 0 1 D 53/86 (2006.01)

F 0 1 N 3/28 (2006.01)

F 0 1 N 3/20 (2006.01)

【 F I 】

C 0 4 B 37/00 Z A B Z

C 0 4 B 38/00 3 0 3 Z

B 0 1 J 35/04 3 0 1 J

B 0 1 J 35/02 G

B 0 1 D 53/36 C

F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

F 0 1 N 3/20 K

【手続補正書】

【提出日】平成26年10月10日 (2014.10.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 2 5 】

本発明のハニカム構造体は、発熱体となる筒状のハニカムセグメント接合体と、ハニカムセグメント接合体の側面に配設された一対の電極部とを備えたハニカム構造体である。ハニカムセグメント接合体は、筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、この複数個のハニカムセグメントの側面同士を接合する接合層を有するものである。ハニカムセグメントは、流体の流路となる第一端面から第二端面まで延びる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有する。そして、ハニカムセグメント接合体の各ハニカムセグメントの体積抵抗率が  $1 \sim 200 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  であり、接合層の体積抵抗率が  $2 \sim 2000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  である。また、一対の電極部のそれぞれが、ハニカムセグメントのセルの延びる方向に延びる帯状に形成されている。セルの延びる方向に直交する断面において、一対の電極部における一方の電極部が、一対の電極部における他方の電極部に対して、ハニカムセグメント接合体の中心を挟んで反対側に配設されている。更に、複数個のハニカムセグメントを接合する接合層が、炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、炭化珪素の粒子相互間に細孔を保持した状態で結合された多孔体に、酸化物からなる無機繊維が含まれたものである。このように構成された本発明のハニカム構造体は、触媒担体として使用できるとともに電圧を印加することによりヒーターとしても良好に機能するものであり、接合層が、応力を緩和し、更に、応力に対して、破断し難い。したがって、本発明のハニカム構造体は、耐熱衝撃性に優れている。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

接合層 7 が、アルカリ土類金属酸化物、 $Al_2O_3$ 、及び  $SiO_2$  からなる酸化物を更に含んでいてもよい。このように構成することによって、接合層 7 の強度が向上する。接合層 7 は、アルカリ土類金属酸化物、 $Al_2O_3$ 、及び  $SiO_2$  を、これらの三成分を含む酸化物粒子として含むことがより好ましい。上述したアルカリ土類金属酸化物としては、 $MgO$ 、 $SrO$ などを挙げることができる。中でも、アルカリ土類金属酸化物が、 $MgO$ であることが更に好ましい。接合層 7 に含まれる珪素、炭化珪素、及び酸化物からなる無機繊維の合計体積を 100 体積部とした場合に、上記した酸化物（即ち、アルカリ土類金属酸化物、 $Al_2O_3$ 、及び  $SiO_2$  からなる酸化物）を 1～10 体積部含むことがより好ましい。このように構成することによって、接合層 7 の強度が良好に向上する。酸化物の含有量が 1 体積部未満であると、この酸化物を加えた効果が十分に発現しないことがある。また、酸化物の含有量が 10 体積部超であると、接合層 7 の強度が大きくなり過ぎ、ハニカムセグメント 6 の強度よりも高くなることがある。このため、ハニカムセグメント接合体 4 の耐破断性が低下することがある。上述した三成分の酸化物の含有比率は、接合層の断面を SEM 観察して、画像処理ソフトによって画像解析して求めた値である。画像処理ソフトとしては、Image Pro（日本ビジュアルサイエンス社製）を用いることができる。具体的には、例えば、まず、接合層から、「断面」を観察するためのサンプルを切り出す。接合層の断面については、断面の凹凸を樹脂で埋め、更に研磨を行い、研磨面の観察を行う。そして、「断面」5 視野（倍率 500 倍）の観察結果から、珪素、炭化珪素、及び酸化物からなる無機繊維との合計面積に対するアルカリ土類金属酸化物、 $Al_2O_3$ 、及び  $SiO_2$  の合計面積の割合を算出する。上記三成分の酸化物の含有比率を、接合層を作製するための原料にて求めることができる場合には、この原料の段階で求めることもできる。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

図 2 に示されるように、セル 2 の延びる方向に直交する断面において、接合層 7 が非接触横断線状部 7B を有し、非接触横断線状部 7B における両端部 A，B 間の抵抗値が、ハニカムセグメント 6 の抵抗値より小さいことが好ましい。非接触横断線状部 7B は、接合層 7 を構成する部分のなかで、「両端部 A，B がハニカムセグメント接合体 4 の外周に位置するとともに電極部 21 に接しておらず且つ一對の電極部 21，21 の中心間を結ぶ線分と交叉している」線状の部分である。接合層 7 がこのような構造であるため、一對の電極部 21，21 間に電圧を印加したときに、「ハニカムセグメント 6，6 間を電流が流れる際に、接合層 7 によって電流の流れが阻害される」という状態を回避することができる。つまり、一對の電極部 21，21 間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント 6，6 間に十分に電流が流れ、ハニカム構造体 100 全体に均一に電流を流すことが可能となる。そして、ハニカム構造体全体を均一に発熱させることができる。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 7 6 】

電極部 2 1 の主成分が炭化珪素粒子及び珪素である場合に、電極部 2 1 に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。電極部 2 1 に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径がこのような範囲であることにより、電極部 2 1 の体積抵抗率が  $0.1 \sim 100 \text{ cm}$  の範囲で制御することができる。電極部 2 1 に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が、 $10 \mu\text{m}$  より小さいと、電極部 2 1 の体積抵抗率が大きくなり過ぎることがある。電極部 2 1 に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が、 $70 \mu\text{m}$  より大きいと、電極部 2 1 の強度が弱くなり破損し易くなることがある。電極部 2 1 に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径は、レーザー回折法で測定した値である。

## 【 手 続 補 正 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 8 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 8 1 】

本実施形態のハニカム構造体 1 0 0 において、各ハニカムセグメント 6 の体積抵抗率は、 $1 \sim 200 \text{ cm}$  であり、 $10 \sim 150 \text{ cm}$  であることが好ましく、 $15 \sim 70 \text{ cm}$  であることが更に好ましい。体積抵抗率が  $1 \text{ cm}$  より小さいと、例えば、 $200 \text{ V}$  以上の高電圧の電源によってハニカム構造体 1 0 0 に通電したときに、電流が過剰に流れることがある。体積抵抗率が  $200 \text{ cm}$  より大きいと、例えば、 $200 \text{ V}$  以上の高電圧の電源によってハニカム構造体 1 0 0 に通電したときに、電流が流れ難くなり、十分に発熱しないことがある。

## 【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 7 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 7 6 】

## ( 実 施 例 1 4 )

接合材を、以下のように調製した以外は、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を製造した。具体的には、平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  の珪素粉末（密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ）を  $51 \text{ g}$  用いた。平均粒子径  $43 \mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度  $3.17 \text{ g/cm}^3$ ）を  $139 \text{ g}$  用いた。平均粒子径  $4 \mu\text{m}$  のコーゼライト粉末（密度  $2.65 \text{ g/cm}^3$ ）を  $4 \text{ g}$  用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 80 / 20$ （質量比）のアルミナ繊維（密度  $3.28 \text{ g/cm}^3$ ）を  $24 \text{ g}$  用いた。平均粒子径  $100 \mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度  $0.02 \text{ g/cm}^3$ ）を  $10 \text{ g}$  用いた。メチルセルロースを  $1 \text{ g}$ 、グリセリンを  $20 \text{ g}$ 、水を  $110 \text{ g}$  用いた。これらの材料を、ミキサーで混練し、接合材を調製した。実施例 1 4 のハニカム構造体の接合層に含まれる酸化物からなる無機繊維（即ち、アルミナ繊維）の平均繊維径は  $8 \mu\text{m}$  であり、平均繊維長は  $210 \mu\text{m}$  であった。

## 【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 8 2

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 8 2 】

## ( 実 施 例 2 0 )

接合材を、以下のように調製した以外は、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を製造した。具体的には、平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  の珪素粉末（密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ）を  $84 \text{ g}$  用いた。平均粒子径  $43 \mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度  $3.17 \text{ g/cm}^3$ ）を  $91 \text{ g}$  用いた。

実施例 20 においては、平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{SrCO}_3$  粉末を  $2\ \text{g}$ 、平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$  の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末を  $1\ \text{g}$ 、コロイダルシリカ（固形分  $40\ \text{質量}\%$ ）を  $5\ \text{g}$  用いた。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 80 / 20$ （質量比）のアルミナ繊維（密度  $3.28\ \text{g} / \text{cm}^3$ ）を  $24\ \text{g}$  用いた。平均粒子径  $100\ \mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度  $0.02\ \text{g} / \text{cm}^3$ ）を  $10\ \text{g}$  用いた。メチルセルロースを  $1\ \text{g}$ 、グリセリンを  $20\ \text{g}$ 、水を  $110\ \text{g}$  用いた。これらの材料を、ミキサーで混練し、接合材を調製した。実施例 20 においては、繊維状でない酸化物として、「 $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 」を含んでいた。この繊維状でない酸化物は、上記  $\text{SrCO}_3$  粉末、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末、及びコロイダルシリカに由来する酸化物である。焼成後の密度は  $2.83\ \text{g} / \text{cm}^3$  であった。実施例 20 のハニカム構造体の接合層に含まれる酸化物からなる無機繊維（即ち、アルミナ繊維）の平均繊維径は  $8\ \mu\text{m}$  であり、平均繊維長は  $210\ \mu\text{m}$  であった。