

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065381 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034547

(22) 国際出願日: 2018年9月19日(19.09.2018)

(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 2017-190315 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 成瀬 淳一 (NARUSE Junichi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 徳野 剛大 (TOKUNO

Takehiro); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 平田 和希 (HIRATA Kazuki); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). ▲高▼山 泰史 (TAKAYAMA Yasushi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).

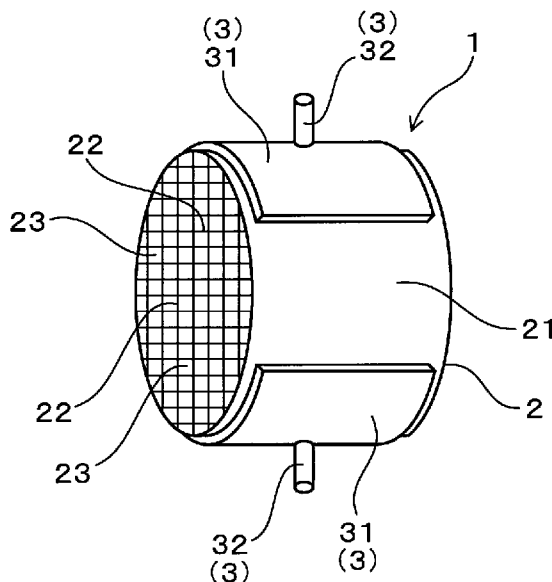
(74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市名村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: ELECTRICALLY HEATED CATALYST

(54) 発明の名称: 電気加熱式触媒

(図1)



(57) Abstract: An electrically heated catalyst (1) has a honeycomb substrate (2), an electrode (3), and a joining section (4). The honeycomb substrate (2) and the joining section (4) contain matrices (201, 401) and conductive fillers (202, 402). The matrices (201, 401) contain a borosilicate containing an alkali metal element and/or an alkali earth metal element. The softening point of the joining section (4) is preferably lower than that of the honeycomb substrate (2).

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：電気加熱式触媒（１）は、ハニカム基材（２）と電極（３）と接合部（４）とを有する。ハニカム基材（２）と接合部（４）とが、マトリックス（２０１）、（４０１）と導電性フィラー（２０２）、（４０２）とを含有する。マトリックス（２０１）、（４０１）は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含むホウケイ酸塩を含有する。接合部（４）の軟化点は、ハニカム基材（２）よりも低いことが好ましい。

明 細 書

発明の名称：電気加熱式触媒

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年9月29日に提出された日本出願番号2017-190315号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、ホウケイ酸塩を含有するハニカム基材と、ホウケイ酸塩を含有する接合部とを有する電気加熱式触媒に関する。

背景技術

[0003] 従来、例えば車両分野では、触媒を備えるハニカム基材をSiC等の抵抗発熱体より構成し、通電加熱によってハニカム基材を発熱させる電気加熱式触媒が知られている。

[0004] 例えば特許文献1には、SiCからなるハニカム基材に、SiC-Siよりなる電極が接合剤により接合された電気加熱式触媒が開示されている。以下、ハニカム基材のことを基材ということがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-198887号公報

発明の概要

[0006] ところが、SiCは、電気抵抗が比較的高いため、基材通電時における消費電力が増大する。その結果、例えば車両用の電気加熱式触媒においては燃費が低下する。そこで、SiCよりも電気抵抗が低い抵抗発熱体により構成されたハニカム基材の開発が望まれており、本願発明者らは、ホウケイ酸塩を含有するマトリックスと、導電性フィラーを含有する抵抗発熱体からなるハニカム基材に着目している。

[0007] 一方、基材の材質が変更されると、その基材に適した電極や、電極を基材に接合するためのろう材の開発が必要となる。このようなろう材としては、

導電性の観点から金属ろう材が想定される。

[0008] しかしながら、金属は例えば高温環境下で酸化されやすい。したがって、金属ろう材には金属酸化物からなる絶縁膜が形成されるおそれがある。絶縁膜の形成は、例えば局所的な電気抵抗の増大を招くおそれがある。

[0009] その結果、ハニカム基材全体を十分に通電させることができなくなり、ハニカム基材の発熱が不十分になる。つまり、通電によりハニカム基材を均一に発熱させることが困難になり、電気加熱式触媒に温度分布が発生する。その結果、電気加熱式触媒における触媒活性にばらつきが発生するおそれがある。また、基材に温度分布が発生すると電極との接合部に熱膨張差による割れが発生するおそれもある。

[0010] 本開示は、ハニカム基材における温度分布の発生を抑制できる電気加熱式触媒を提供することを目的とする。

[0011] 本開示の一態様は、ハニカム基材と、
上記ハニカム基材に形成された電極と、
上記ハニカム基材と上記電極とを接合する接合部とを有し、
上記ハニカム基材と上記接合部とが、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含有するホウケイ酸塩を含むマトリックスと、導電性フィラーとを含有する、電気加熱式触媒にある。

[0012] 上記電気加熱式触媒は、ハニカム基材と電極と両者を接合する接合部とを有する。そして、ハニカム基材と接合部との双方が、ホウケイ酸塩を含むマトリックスと、導電性フィラーとを含有し、ホウケイ酸塩は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含む。このような構成であるため、接合部には必ずしも金属ろう材を使用する必要がなくなり、金属を含有させない構成としたり、接合部の金属量を十分に少なくすることが可能になる。

[0013] そのため、例えば高温環境下における接合部での金属の酸化を抑制できる。したがって、例えば接合部とハニカム基材との界面において、接合部に金属酸化物からなる絶縁膜が形成されることを抑制できる。

[0014] その結果、接合部の電気抵抗が局所的に増大することを抑制でき、電極への通電によりハニカム基材を十分に通電させることができる。そのため、電気加熱式触媒を効率よく発熱させることができる。つまり、通電加熱時に、接合部等の一部が局所加熱されることなく、ハニカム基材全体の均一な発熱が可能になる。その結果、触媒活性にばらつきが発生することを防止できる。さらに、熱膨張差の発生を抑制でき、接合部における割れの発生を防止できる。

[0015] また、上記のごとく、ハニカム基材と接合部とが同種の材料からなる。そのため、ハニカム基材と接合部との熱膨張差が小さい。したがって、熱膨張差に起因する破損を防止できる。さらに、ハニカム基材と接合部の親和性が良好になるため、接合強度が高まる。

[0016] また、ハニカム基材や接合部のマトリックスは、アルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含有するため、マトリックスの低電気抵抗化を図ることができる。そのため、例えばハニカム基材や接合部における導電性フィラーとして電気抵抗率の低いものを選択し、かつ接合部における導電性フィラーの含有量をハニカム基材よりも増やすことにより、ハニカム基材に比べて接合部の低電気抵抗化が可能になる。その結果、接合部での加熱が抑制され、ハニカム基材が効率的に加熱される。

[0017] また、ハニカム基材のマトリックスは、SiCに比べ、電気抵抗率の温度依存性を小さくでき、かつ、電気抵抗率がPTC特性を示すことができる。そのため、ハニカム基材中に含まれる導電性フィラーの電気抵抗率がPTC特性を示す場合には、ハニカム基材中の電気抵抗率は、強いPTC特性を示すことができる。一方、導電性フィラーの電気抵抗率がNTC特性を示す場合には、PTC特性を示すマトリックスの電気抵抗率とNTC特性を示す導電性フィラーの電気抵抗率との足し合わせにより、ハニカム基材の電気抵抗率を、温度依存性が小さく、かつ、PTC特性を示す、または、温度依存性がほとんどないように設計することができる。接合部についても同様である。

[0018] また、上記の通り、ハニカム基材の電気抵抗率がNTC特性とならないように構成することができることから、通電加熱時に相対的に高温となっている部分への電流集中を回避することが可能となる。そのため、相対的に高温の部分だけが局所的に加熱される作用が抑制されるため、ハニカム基材や接合部の内部に温度分布が生じ難く、熱膨張差による割れが生じ難い。なお、SiCは、小さな電流で通電加熱することにより、熱膨張率差による割れを発生させないようにすることも可能ではあるが、十分に加熱するためには時間を要する。

[0019] さらに、ハニカム基材のマトリックスは、アルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含有するため、マトリックスの低電気抵抗化を図ることができる。そのため、ハニカム基材は、例えば導電性フィラーとして電気抵抗率の低いものを選択し、かつ、その含有量を増加させることで、ハニカム基材の電気抵抗率を低下させやすい。したがって、ハニカム基材は、全体がマトリックスからなる場合やSiCからなる場合等に比べ、低電気抵抗で、かつ、電気抵抗率の温度依存性を小さくすることができる利点がある。

[0020] このように、上記構成のハニカム基材を有するため、電気加熱式触媒は、通電加熱時に温度分布を生じ難い。したがって、触媒活性のばらつきや熱膨張差による割れが生じ難い。また、通電加熱時に、ハニカム基材をより低温で早期に発熱させることができる。

[0021] 以上のごとく、上記態様によれば、ハニカム基材における温度分布の発生を抑制できる電気加熱式触媒を提供することができる。

なお、請求の範囲に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

[0022] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、

[図1]図1は、実施形態1の電気加熱式触媒の斜視図であり、

[図2]図2は、実施形態1の電気加熱式触媒の部分断面図であり、

[図3]図3は、実施形態1におけるハニカム基材の微構造を示す模式図であり、

[図4]図4は、実施形態1における接合部の微構造を示す模式図であり、

[図5]図5は、実施形態2の電気加熱式触媒の部分断面図であり、

[図6]図6は、実施形態2における電極の微構造を示す模式図であり、

[図7]図7は、実施形態3の電気加熱式触媒の部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] (実施形態1)

電気加熱式触媒に係る実施形態について、図1～図4を参照して説明する。なお、本明細書中の電気加熱式触媒は、基材に触媒が担持された状態であっても、担持されていない状態（つまり、担体）であってもよい。電気加熱式触媒は、EHCといわれることがある。図1及び図2に例示されるように、電気加熱式触媒1は、ハニカム基材2と電極3と接合部4とを有する。

[0024] ハニカム基材2は、所謂ハニカム構造体からなり、例えば、筒状の外皮21と外皮21内を区画する多数のセル壁22とから形成することができる。ハニカム基材2はセル壁22に囲まれて軸方向に伸びる多数のセル23を有する。ハニカム基材2の形状は、特に限定されることはないが、図1、図2に例示されるように例えば円柱状であり、外皮21は例えば円筒状である。セル23の断面形状は、特に限定されないが、例えば四角形状にすることができる。ハニカム基材2としては、例えば公知の構造を適用することができる。

[0025] 電極3は、ハニカム基材2の例えば外皮21に形成される。通常、ハニカム基材2への通電のため一对の電極3を外皮に形成することができる。一对の電極3は、例えば相互に対向する位置関係で外皮21上に形成することができる。図1及び図2の例示においては、電極3として瓦状の電極31と棒状の電極32とが形成されており、瓦状の電極31同士、棒状の電極32同

士がそれぞれ相互に対向する位置関係で形成されている。

[0026] ハニカム基材 2 と電極 3 とは接合部 4 により接合される。以下、電気加熱式触媒 1 の実施形態についてさらに詳細に説明する。

[0027] 図 3 に例示されるように、ハニカム基材 2 は、マトリックス 201 と、導電性フィラー 202 とを含有する。マトリックス 201 は、非晶質であってもよいし、結晶質であってもよい。マトリックス 201 が非晶質の場合には、導電性フィラー 202 は、マトリックス 201 中に例えば粒子状で分散される。つまり、ハニカム基材 2 は、マトリックス 201 を海状部、導電性フィラー 202 を島状部とする海島構造の微構造を有することができる。

[0028] マトリックス 201 は、ホウケイ酸塩を含有する。ホウケイ酸塩は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含有する。つまり、マトリックス 201 は、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子がドーピングされたホウケイ酸塩より構成される。このような構成のハニカム基材 2 においては、通電加熱時に電気抵抗を支配する領域が母材であるマトリックス 201 となる。

[0029] マトリックス 201 は、例えば SiC に比べ、電気抵抗率の温度依存性が小さく、かつ、電気抵抗率が PTC 特性を示すことができる。そのため、マトリックス 201 中に含まれる導電性フィラー 202 の電気抵抗率が PTC 特性を示す場合には、ハニカム基材 2 の電気抵抗率は、温度依存性が小さく、かつ、PTC 特性を示すことができる。一方、導電性フィラー 202 の電気抵抗率が NTC 特性を示す場合には、PTC 特性を示すマトリックス 201 の電気抵抗率と NTC 特性を示す導電性フィラー 202 の電気抵抗率との足し合わせにより、ハニカム基材 2 の電気抵抗率を、温度依存性が小さく、かつ、PTC 特性を示す、または、温度依存性がほとんどないように設計することができる。したがって、ハニカム基材 2 は、通電加熱時に、内部に温度分布が生じ難く、熱膨張差による割れが生じ難い。また、ハニカム基材 2 は、通電加熱時により低温で早期に発熱させることができる。

[0030] ホウケイ酸塩は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくと

も一方を含有することができる。つまり、ホウケイ酸塩には、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方がドーピングされていてもよい。アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子としては、Na、Mg、K、Ca、Li、Be、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr、および、Raからなる群より選択される少なくとも1つの原子を用いることが好ましい。この場合には、マトリックス201の低電気抵抗化を図ることができる。そのため、導電性フィラー202として電気抵抗率の低いものを選択し、かつ、その含有量を増加させることで、ハニカム基材2の電気抵抗率を低下させやすい。

[0031] ホウケイ酸塩は、ハニカム基材2の低電気抵抗化を図りやすいなどの観点から、好ましくは、Na、Mg、K、および、Caからなる群より選択される少なくとも1つを含むことができる。より好ましくは、ホウケイ酸塩は、Na、K、または、NaおよびKの双方を少なくとも含むことができる。なお、ホウケイ酸塩は、具体的には、アルミノホウケイ酸塩などとすることもできる。

[0032] ホウケイ酸塩は、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子を合計で0.1質量%以上10質量%以下含むことができる。この場合には、マトリックス201の低電気抵抗化を確実なものとすることができる。また、この場合には、SiCに比べ、電気抵抗率の温度依存性が小さく、かつ、電気抵抗率がPTC特性を示すマトリックス201を確実なものとすることができる。なお、「アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子を合計で」とは、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子を1つ含む場合には、その1つのアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子の質量%を意味する。また、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子を複数含む場合、ホウケイ酸塩がアルカリ土類金属原子を複数含む場合、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子との両方を含む場合等には、その複数の各原子の各質量%を足し合わせた合計の質量%を意味する。

[0033] アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子の合計含有量は、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子の添加による効果を確実なものとするなどの観

点から、好ましくは、0.2質量%以上、より好ましくは、0.5質量%以上、さらに好ましくは、0.8質量%以上とすることができる。また、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子の合計含有量は、マトリックス201の軟化点低下による形状変化の抑制などの観点から、好ましくは、8質量%以下、より好ましくは、5質量%以下、さらに好ましくは、3質量%以下とすることができる。

[0034] ホウケイ酸塩は、Si原子を15質量%以上40質量%以下含むことができる。この場合には、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子を含むホウケイ酸塩の電気抵抗率がPTC特性を示しやすくなる。

[0035] Si原子の含有量は、上記効果を確実なものとする、マトリックス201の軟化点を上昇させるなどの観点から、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上、さらに好ましくは、15質量%以上とすることができる。また、Si原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、25質量%以下、さらに好ましくは、22質量%以下とすることができる。

[0036] ホウケイ酸塩は、B原子を0.1質量%以上15質量%以下含むことができる。この構成によれば、PTC特性を発現させやすくなるなどの利点がある。

[0037] B原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、0.5質量%以上、より好ましくは、1質量%以上、さらに好ましくは、1.5質量%以上とすることができる。また、B原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、12質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、さらに好ましくは、8質量%以下とすることができる。

[0038] ホウケイ酸塩は、O原子を40質量%以上80質量%以下含むことができる。この構成によれば、PTC特性を発現させやすくなるなどの利点がある。

[0039] O原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好まし

くは、45質量%以上、より好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、60質量%以上、さらにより好ましくは、70質量%以上とすることができる。また、O原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、82質量%以下、より好ましくは、80質量%以下、さらに好ましくは、78質量%以下とすることができる。

[0040] なお、上述したホウケイ酸塩における各原子の含有量は、合計で100質量%となるように上述した範囲から選択することができる。また、ホウケイ酸塩が上述したアルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子の合計含有量、Si原子の含有量、B原子の含有量、および、O原子の含有量の範囲を全て同時に満たす場合には、電気抵抗率の温度依存性が小さく、かつ、電気抵抗率がPTC特性を示す、または、電気抵抗率の温度依存性がほとんどないハニカム基材2を確実なものとすることができる。また、マトリックス201を構成するホウケイ酸塩に含まれうる原子としては、上記以外に、例えば、Al、Fe、Cなどを例示することができる。

[0041] ホウケイ酸塩がAlを含む場合、Al原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、1質量%以上、より好ましくは、2質量%以上、さらに好ましくは、3質量%以上とすることができる。また、Al原子の含有量は、上記効果を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、8質量%以下、より好ましくは、6質量%以下、さらに好ましくは、5質量%以下とすることができる。なお、上述した各原子の含有量は、電子線マイクロアナライザ（つまり、EPMA）分析装置（日本電子社製、「JXA-8500F」、なお、廃番により入手不可能になった場合にはこれと同等の測定を行うことが可能な電子線マイクロアナライザ分析装置）により測定される。

[0042] ハニカム基材2は、さらに導電性フィラー202を含有する。したがって、マトリックス201と導電性フィラー202との複合化により、マトリックス201の電気抵抗率と導電性フィラー202の電気抵抗率との足し合わせによってPTC抵抗発熱体全体の電気抵抗率が決定される。そのため、導

電性フィラー２０２の導電性、導電性フィラー２０２の含有量を調整することで、ハニカム基材２の電気抵抗率の制御が可能になる。なお、導電性フィラー２０２の電気抵抗率は、ＰＴＣ特性、ＮＴＣ特性のいずれを示してもよいし、電気抵抗率の温度依存性がなくてもよい。

[0043] 導電性フィラー２０２としては、電子伝導性を有する粒子であれば特に限定されないが、Ｓｉ原子を含有する電子伝導性の粒子であることが好ましい。Ｓｉ原子を含有する導電性の粒子のことを以下Ｓｉ含有粒子という。

[0044] Ｓｉ含有粒子としては、具体的には、Ｓｉ粒子、Ｆｅ－Ｓｉ系粒子、Ｓｉ－Ｗ系粒子、Ｓｉ－Ｃ系粒子、Ｓｉ－Ｍｏ系粒子、および、Ｓｉ－Ｔｉ系粒子などを例示することができる。これらはハニカム基材２中に１種または２種以上含まれていてもよい。

[0045] ハニカム基材２が導電性フィラー２０２としてＳｉ含有粒子を含有する場合には、Ｓｉ含有粒子の周囲のホウケイ酸塩にＳｉ含有粒子からＳｉ原子を拡散させて母材の軟化点を上昇させやすくなる。そのため、この場合には、ハニカム基材２からなるハニカム基材２の形状保持性を向上させることが可能となる。その結果、高温環境下においてもセル壁などが変形しにくく、構造安定性に優れたハニカム基材２を実現できる。Ｓｉ含有粒子としては、Ｓｉ原子のホウケイ酸塩への拡散性などの観点から、Ｓｉ粒子、Ｆｅ－Ｓｉ系粒子などであることが好ましい。

[0046] ハニカム基材２は、具体的には、マトリックス２０１と導電性フィラー２０２とを合計で５０ｖｏｌ％以上含有する構成とすることができる。特に、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含むホウケイ酸塩を含有するハニカム基材２では、マトリックス２０１の低電気抵抗化が図られ、マトリックス２０１も電子を通すことができる。したがって、マトリックス２０１と導電性フィラー２０２とを合計で５０ｖｏｌ％以上にすることにより、公知のパーコレーション理論により、ハニカム基材２の導電性確保をより確実なものとすることができる。マトリックス２０１と導電性フィラー２０２との合計含有量は、パーコレーションの形成による導電性な

どの観点から、好ましくは、 $52\text{ vol}\%$ 以上、より好ましくは、 $55\text{ vol}\%$ 以上、さらに好ましくは、 $57\text{ vol}\%$ 以上、さらにより好ましくは、 $60\text{ vol}\%$ 以上とすることができる。

[0047] なお、ハニカム基材2において、電子は、導電性フィラー202とマトリックス201とを伝いながら流れる。なお、ハニカム基材2がPTC特性を示す理由は、ハニカム基材2中を移動する電子が格子振動の影響を受けるためであると推測される。具体的には、 Na_xWO_3 の物質等で報告されているラージポーラロンが、ハニカム基材2においても発生していると推測される。4価のシリコン原子の位置を3価のホウ素が置き換えることにより、原子の骨格が負に帯電し、アルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子の電子が閉じ込め効果を受け、ラージポーラロンが発生するものと推測される。

[0048] ハニカム基材2は、 $25^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ までの温度範囲において、電気抵抗率が $0.0001\ \Omega\cdot\text{m}$ 以上 $1\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、かつ、電気抵抗上昇率が $0.01\times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $5.0\times 10^{-4}/\text{K}$ 以下の範囲にある構成とすることができる。また、ハニカム基材2は、 $25^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ までの温度範囲において、電気抵抗率が $0.0001\ \Omega\cdot\text{m}$ 以上 $1\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、かつ、電気抵抗上昇率が0以上 $0.01\times 10^{-6}/\text{K}$ 未満の範囲にある構成とすることができる。これらの構成によれば、通電加熱時に内部に温度分布が生じ難く、熱膨張差による割れが生じ難いハニカム基材2を確実なものとすることができる。また、上記構成によれば、通電加熱時に、ハニカム基材2を、より低温で早期に発熱させることができるので、触媒の早期活性化が可能になる。なお、電気抵抗上昇率が0以上 $0.01\times 10^{-6}/\text{K}$ 未満の範囲にある場合には、電気抵抗率の温度依存性がほとんどないとみなすことができる。

[0049] ハニカム基材2の低電気抵抗化などの観点から、例えば、PTC抵抗発熱体20の電気抵抗率は、好ましくは、 $0.5\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.3\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.1\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは、 $0.05\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下、さらに一層好ましくは、 $0.01\ \Omega\cdot\text{m}$ 以下

、さらにより一層好ましくは、 $0.01 \Omega \cdot m$ 未満、もっとも好ましくは、 $0.005 \Omega \cdot m$ 以下とすることができる。ハニカム基材2の電気抵抗率は、通電加熱時の発熱量増大などの観点から、好ましくは、 $0.0002 \Omega \cdot m$ 以上、より好ましくは、 $0.0005 \Omega \cdot m$ 以上、さらに好ましくは、 $0.001 \Omega \cdot m$ 以上とすることができる。この構成によれば、電気加熱式触媒に用いられるハニカム基材として好適になる。

[0050] ハニカム基材2の電気抵抗上昇率は、通電加熱による温度分布の抑制を図りやすくなるなどの観点から、好ましくは、 $0.001 \times 10^{-6} / K$ 以上、より好ましくは、 $0.01 \times 10^{-6} / K$ 以上、さらに好ましくは、 $0.1 \times 10^{-6} / K$ 以上とすることができる。ハニカム基材2の電気抵抗上昇率は、電気回路において通電加熱に最適な電気抵抗値が存在するという観点からは、電気抵抗上昇率は変化しないことが理想的であり、好ましくは、 $100 \times 10^{-6} / K$ 以下、より好ましくは、 $10 \times 10^{-6} / K$ 以下、さらに好ましくは、 $1 \times 10^{-6} / K$ 以下とすることができる。

[0051] なお、ハニカム基材2の電気抵抗率は、四端子法により測定される測定値（ $n=3$ ）の平均値である。また、ハニカム基材2の電気抵抗上昇率は、上記方法によりハニカム基材2の電気抵抗率を測定した後、次の計算方法によって算出することができる。まず、 $50^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 、 $400^\circ C$ の3点で電気抵抗率を測定する。 $400^\circ C$ の電気抵抗率から $50^\circ C$ の電気抵抗率を引き算して導出した値を、 $400^\circ C$ と $50^\circ C$ の温度差 $350^\circ C$ で割り算して電気抵抗上昇率を算出する。

[0052] ハニカム基材2は、さらに骨材203を含有することが好ましい。この場合には、ハニカム基材の強度を高めることができる。骨材203としては、ムライト、コーディエライト、アノーサイト、スピネル、サフィリン、アルミナ等を例示できる。

[0053] ハニカム基材2には、所望の目的に応じた触媒などを担持することができる。電気加熱式触媒1を例えば車両の排ガスの浄化用途に用いる場合には、三元触媒を担持することができる。三元触媒としては、特に限定されるもの

ではないが、Pt、Pd、Rhなどの貴金属触媒を用いることができる。触媒としては、排ガス浄化用の貴金属触媒に限定されず、遷移金属酸化物、ペロブスカイト酸化物等を担持することも可能である。

[0054] 好ましくは、電気加熱式触媒1は、車両の排ガスの浄化に用いられることがよく、ハニカム基材2に担持される触媒は、排ガス浄化用の触媒であることがよい。排ガスの浄化に使用される電気加熱式触媒1においては、冷熱サイクルに曝され、特に高温環境下における性能向上が求められている。上記構成の電気加熱式触媒1においては、ハニカム基材2がPTC特性を示すことができるため、高温環境下における電気抵抗の低下を防止できる。したがって、通電加熱時における電流集中を回避することが可能になる。そのため、高温環境下においてもハニカム基材2に温度分布が発生し難い。

[0055] 図1及び図2に例示されるように、ハニカム基材2と電極3とは、接合部4により接合されている。接合部4は、ハニカム基材2と同種の材料から構成される。つまり、図4に例示されるように、接合部4は、マトリックス401と導電性フィラー402とを含有する。接合部4におけるマトリックス401と導電性フィラー402は、上述のハニカム基材2におけるマトリックス201と導電性フィラー202と同様の構成を採用することができる。接合部4は、骨材を含有してもよいし、含有しなくてもよい。骨材を用いる場合には、骨材としては上述のハニカム基材と同様のものを用いることができる。

[0056] 接合部4の軟化点はハニカム基材2よりも低いことが好ましい。この場合には、電気加熱式触媒1の製造時において、接合部4とハニカム基材2とを焼結させる際に、ハニカム基材2の焼結の前に接合部4を焼結させることが可能になる。したがって、接合部4を形成するための原料となる接合剤を焼結前のハニカム基材に含浸させることができる。つまり、接合剤を基材への含浸後に焼結させることができる。そのため、接合部の接合強度を向上させることができる。軟化点は、TMA (Thermomechanical analyzer) により測定することができる。測定装置としては、日立

ハイテクサイエンス社製のTMA7000を用いることができる。なお、廃番により入手不可能になった場合にはこれと同等の測定を行うことが可能なTMAにより測定される。

[0057] 特に、上記のようにハニカム基材2がホウケイ酸塩を含むマトリックスを有するため、焼結時に緻密化しやすい。そのため、ハニカム基材の軟化点よりも接合部の軟化点が高い場合や両者が同程度の場合には、接合剤が基材に含浸されにくく、接合強度が不十分になるおそれがあるが、上記のごとく軟化点を調整することにより、接合強度を高めることが可能になる。なお、ハニカム基材2と接合部4とは、同じ焼成工程において焼結させることができる。つまり、ハニカム基材2と接合部4とは、所謂同時焼成により焼結させることができる。

[0058] 接合部4は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度がハニカム基材2よりも高いことが好ましい。この場合には、接合部4の軟化点がハニカム基材2よりも低くなるという構成を実現し易くなる。したがって、上述のように、接合強度を高めることができる。なお、「アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度」とは、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子を1つ含む場合には、その1つのアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子の濃度を意味する。また、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子を複数含む場合、ホウケイ酸塩がアルカリ土類金属原子を複数含む場合、ホウケイ酸塩がアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子との両方を含む場合等には、その複数の各原子の各質量%を足し合わせた合計の濃度を意味する。また、濃度の比較においては、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の濃度を比較してもよいし、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの濃度を比較してもよい。濃度の比較は、上述のEPMA分析装置により行うことができる。

[0059] 接合部4におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は、適宜調整可能であるが、例えば0.1質量%～15質量%の範囲で調整することができる。接合部4の軟化点を十分に下げて、接合強度を十分に

向上させるという観点から、好ましくは、1質量%～14質量%、より好ましくは2.1質量%～12質量%、さらに好ましくは7.2質量%～10質量%がよい。接合部4におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は、上述のE P M A分析により測定することができる。

[0060] 上記のように、ハニカム基材2は緻密化し易いため、ハニカム基材2の気孔率は例えば20%未満になる。気孔率20%未満のハニカム基材では、外皮21の表面が平滑になりやすいが、この場合であっても、上述のように接合部4の軟化点を下げることにより、接合強度を高めることが可能になる。

[0061] また、圧力損失を小さくするという観点から、ハニカム基材2の気孔率は5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。

[0062] 気孔率は、水銀圧入法の原理を用いた水銀ポロシメータにより測定される。水銀ポロシメータとしては、(株)島津製作所製のオートポアⅠV9500を用いる。なお、廃番により入手不可能になった場合には、これと同等の測定を行うことが可能な水銀ポロシメータにより測定される。測定条件は、以下の通りである。

[0063] まず、ハニカム基材2から試験片を切り出す。試験片は、ハニカム基材2の軸方向と直交方向の寸法が縦15mm×横15mmであり、軸方向の長さが20mmである直方体である。軸方向はハニカム基材2のセルの伸長方向である。次いで、水銀ポロシメータの測定セル内に試験片を収納し、測定セル内を減圧する。その後、測定セル内に水銀を導入して加圧し、加圧時の圧力と試験片の気孔内に導入された水銀の体積より、気孔径と気孔容積を測定することができる。

[0064] 測定は、圧力0.5～20000psiaの範囲で行う。なお、0.5psiaは、 $0.35 \times 10^{-3} \text{ kg/mm}^2$ に相当し、20000psiaは 14 kg/mm^2 に相当する。気孔率は、次の関係式より算出した。

気孔率(%) = 総気孔容積 / (総気孔容積 + 1 / ハニカム基材を構成する材料の真比重) × 100

[0065] 電極3の材質は、特に限定されず、金属電極、カーボン電極、ハニカム基

材と同様の抵抗発熱体からなる電極等を用いることができる。ハニカム基材と同様の低抵抗発熱体からなる電極のことを以下適宜「低抵抗発熱体電極」という。また、電極3の形状も、特に限定されるものではなく、瓦状、板状、棒状等が例示される。

[0066] 電気加熱式触媒1は、例えば次のようにして製造される。本形態においては、図1に例示される電気加熱式触媒1の製造例について説明するが、製造方法は、以下の説明に限定されるものではない。

[0067] まず、ハニカム基材の未焼成体又は仮焼体を作製する。具体的には、例えば以下の通りである。

[0068] まず、ホウケイ酸ガラス又はホウケイ酸塩と、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子含有物質と、Si原子含有物質とを混合することにより、ハニカム基材用の混合原料を作製する。アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子含有物質としては、例えば、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 等のNa含有化合物、 MgCO_3 、 MgSiO_3 等のMg含有化合物、 K_2CO_3 、 K_2SiO_3 等のK含有化合物、 CaCO_3 、 CaSiO_3 等のCa含有化合物、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 等のLi含有化合物などを例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。また、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子含有物質は、1種類のアルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含有していてもよいし、2種以上のアルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含有していてもよい。なお、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸塩がすでに必要なアルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含有している場合には、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子含有物質の混合を省略することもできる。また、Si含有物質としては、上述したSi原子を含む導電性フィラーなどを例示することができる。また、カオリン、シリカ、ベントナイトなどの骨材原料をさらに混合することもできる。

[0069] 次いで、この混合原料にバインダー、水等を加えて混練する。バインダーとしては、例えば、メチルセルロール等の有機バインダーを用いることがで

きる。また、バインダーの含有量は、例えば、2質量%程度とすることができる。

[0070] 次いで、得られた混練物を所望のハニカム形状に成形し、乾燥させる。成形方法は特に限定されないが、例えば押出成形により成形される。これにより、ハニカム形状の成形体を得る。なお、後述のように電極の未焼成体を貼り付ける際には、この成形体に対して貼り付けてもよいし、成形体の仮焼後に得られる仮焼体に貼り付けてもよい。

[0071] 次に、電極材料を準備する。電極材料としては、例えば導電性の金属を含有する金属ペーストを用いることができる。金属ペーストは、例えば導電性の金属粉末にバインダー、水等を加えて混練する。バインダーとしては、例えば、メチルセルロール等の有機バインダーを用いることができる。なお、電極材料としては、後述の実施形態2に示すようにハニカム基材と同様の混合原料を用いることもできるし、実施形態3において示すようにカーボンを用いることもできる。

[0072] 次いで、金属ペーストなどの電極材料を所望の電極形状に成形し、乾燥させる。成形方法は、特に限定されず、押出成形、射出成形などにより成形できる。これにより、電極材料を瓦状、棒状などの電極形状に成形することができる。これにより、電極成形体を得られる。なお、後述のように貼り付けを行う場合には、電極成形体を貼り付けてもよいし、電極成形体の仮焼後に得られる仮焼体を貼り付けてもよい。

[0073] 次に、接合剤を準備する。具体的には、まず、ホウケイ酸ガラス又はホウケイ酸塩と、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子含有物質と、Si原子含有物質とを混合することにより、接合部用の混合原料を作製する。接合部用の混合原料は、上述のハニカム基材用の混合原料と同様の構成にすることができるが、例えば、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子の量を上述のハニカム基材用の混合原料よりも高めることができる。

[0074] 次いで、接合部用の混合原料にバインダー、水等を加えて混練することにより、接合部形成用の接合剤を得る。バインダーとしては、例えば、メチル

セルロール等の有機バインダーを用いることができる。また、バインダーの含有量は、例えば、2質量%程度とすることができる。

[0075] 次に、瓦状の電極成形体に接合剤を塗布し、その塗布面をハニカム形状の成形体に貼り付ける。また、棒状の電極成形体に接合剤を塗布し、その塗布面を瓦状の電極成形体に貼り付ける。このようにして、ハニカム成形体と接合剤と電極成形体との一体品を得る。

[0076] 次に、一体品を焼成する。焼成条件は、一体品の各構成材料の焼結条件などに応じて適宜調整することができる。焼成は、1回で行ってもよいし、例えば複数回に分けて行ってもよい。複数回に分ける場合には、例えば大気雰囲気中で焼成を行い、次いで、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で焼成を行うことができる。焼成温度は、例えば500℃～1500℃の範囲で調整することができる。また、焼成温度を変更し、例えば不活性ガス雰囲気下での焼成温度を大気雰囲気での焼成温度よりも高めることができる。焼成時間は、例えば0.1～50時間の範囲で調整できる。

[0077] なお、ハニカム基材2等を構成するマトリックスの低電気抵抗化を図る場合には、酸化防止の観点から残存酸素の低減を図ることが好ましく、焼成時の雰囲気内を 1.0×10^{-4} Pa以上の高真空にした後に不活性ガスをパージして焼成するとよい。不活性ガス雰囲気としては、N₂ガス雰囲気、ヘリウムガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などを例示することができる。また、焼成の前に、仮焼を行う場合には、仮焼条件は、具体的には、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、仮焼温度500℃～700℃、仮焼時間1～50時間とすることができる。

[0078] 上述の焼成により、ハニカム基材2、接合部4、電極3が焼結すると共に、接合部4によって電極3がハニカム基材2に接合される。このようにして、図1～図4に例示される電気加熱式触媒1を得ることができる。

[0079] 図1～図4に例示されるように本実施形態の電気加熱式触媒1は、ハニカム基材2と電極3と両者を接合する接合部4とを有する。そして、ハニカム基材2と接合部4とが、いずれもマトリックス201、401と、導電性フ

ィラー２０２、４０２とを有し、マトリックス２０１、４０１が、いずれもアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含むホウケイ酸塩を含有する。このような構成であるため、接合部４に金属を含有させない構成としたり、接合部４の金属量を十分に少なくすることが可能である。

[0080] そのため、例えば高温環境下における接合部４での金属の酸化を防止できる。したがって、例えば接合部４とハニカム基材２との界面において、金属酸化物からなる絶縁膜が形成されることを防止できる。その結果、接合部４の電気抵抗が増大することを抑制でき、電極３への通電によりハニカム基材２を十分に通電させることができる。そのため、電気加熱式触媒１に温度分布が発生することを抑制できる。つまり、通電加熱時に、ハニカム基材２の全体を均一に発熱させることが可能になる。その結果、触媒活性にばらつきが発生することを防止できる。さらに、熱膨張差の発生を抑制でき、接合部４における割れの発生を防止できる。また、上記のごとく、ハニカム基材２と接合部４とが同種の材料からなる。そのため、ハニカム基材２と接合部４との熱膨張差が小さい。かかる観点からも熱膨張差に起因する破損を防止できる。さらに、ハニカム基材２と接合部４との親和性が良好になり、両者の接合強度に優れる。

[0081] また、ハニカム基材２及び接合部４のマトリックス２０１、４０１は、SiCに比べ、電気抵抗率の温度依存性を小さくでき、かつ、電気抵抗率がPTC特性を示すことができる。そのため、ハニカム基材２及び接合部４中に含まれる導電性フィラー２０２、４０２の電気抵抗率がPTC特性を示す場合には、ハニカム基材２、接合部４中の電気抵抗率は、温度依存性が小さく、かつ、PTC特性を示すことができる。一方、導電性フィラー２０２、４０２の電気抵抗率がNTC特性を示す場合には、PTC特性を示すマトリックス２０１、４０１の電気抵抗率とNTC特性を示す導電性フィラーの２０２、４０２の電気抵抗率との足し合わせにより、ハニカム基材２、接合部４の電気抵抗率を、温度依存性が小さく、かつ、PTC特性を示す、または、

温度依存性がほとんどないように設計することができる。なお、電極 3 として実施形態 2 の抵抗発熱体電極を用いた場合には、電極 3 についても同様である。

[0082] また、上記の通り、ハニカム基材 2 や接合部 4 の電気抵抗率が NTC 特性とならないように構成することができることから、通電加熱時の電流集中を回避することが可能となる。そのため、ハニカム基材 2 や接合部 4 に温度分布が生じ難く、熱膨張差による割れが生じ難い。なお、SiC は、小さな電流で通電加熱することにより、熱膨張率差による割れを発生させないようにすることも可能ではあるが、十分に加熱するためには時間を要する。

[0083] さらに、ハニカム基材 2 や接合部 4 は、アルカリ金属原子および／またはアルカリ土類金属原子を含むマトリックスを採用したことにより、マトリックス 201、401 の低電気抵抗化を図ることができる。そのため、ハニカム基材 2 や接合部 4 は、導電性フィラー 202、402 として電気抵抗率の低いものを選択し、かつ、その含有量を増加させることで、ハニカム基材 2 や接合部 4 の電気抵抗率を低下させやすい。したがって、ハニカム基材 2 や接合部 4 は、全体が上記マトリックスからなる場合や SiC からなる場合等に比べ、低電気抵抗で、かつ、電気抵抗率の温度依存性を小さくすることができる利点がある。電極 3 として抵抗発熱体電極を用いた場合についても同様である。

[0084] このように、上記構成のハニカム基材 2 及び接合部 4 を有するため、電気加熱式触媒 1 は、ハニカム基材 2 への通電加熱時に、基材内部に温度分布が生じ難く、熱膨張差による割れが生じ難い。また、通電加熱時に、ハニカム基材 2 をより低温で早期に発熱させることができる。

[0085] (実施形態 2)

次に、電極 3 として、ハニカム基材及び接合部と同種の材料からなる抵抗発熱体電極を備える電気加熱式触媒について説明する。なお、実施形態 2 以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素

等を表す。

[0086] 図5及び図6に例示されるように、電極3として、マトリックス301と導電性フィラー302とを含有する抵抗発熱体電極を用いることができる。この場合において、マトリックス301は、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含むホウケイ酸塩を含有することができる。本実施形態の電気加熱式触媒1の他の構成は実施形態1と同様にすることができる。このような構成を有する場合には、ハニカム基材2、接合部4、及び電極3を同種の材料により構成できる。そのため、ハニカム基材2と接合部4と電極3との熱膨張差を小さくする、または、なくすることが可能になる。したがって、熱膨張差に起因する破損をより一層防止できる。

[0087] 電極3が上述のマトリックス301を有する場合には、電極3のアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度がハニカム基材2よりも高いことが好ましい。この場合には、電極3中のマトリックス301の低電気抵抗化を図ることができる。そのため、導電性フィラー302として電気抵抗率の低いものを選択し、かつ、その含有量を増加させることで、電極3の電気抵抗率を低下させやすい。濃度の比較は、上述のEPMA分析装置により行うことができる。

[0088] また、電極3のアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は接合部4よりも低いことが好ましい。つまり、接合部4のアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は電極3よりも高いことが好ましい。この場合には、接合部4の軟化点が電極3よりも低くなりやすい。そのため、未焼成の電極3に対して、接合部形成用の接合剤を塗布し、ハニカム基材の未焼成体等に貼り付け、焼成を行ったときに、焼成中に接合剤が十分に軟化しやすくなり、接合剤が電極3に含浸しやすくなる。一方で、接合剤よりも軟化し難い電極3は、焼成時に所望形状を保持させやすい。焼成後には、接合剤が電極3に含浸した状態で緻密化するため、接合部4と電極3との接合強度が向上する。つまり、焼成時における温度制御により、電極3の形状保持効果と接合強度の向上効果との両方を発現させることが可能になる。

。

[0089] 電極3は、骨材を含有してもよいし、含有しなくてもよい。骨材を含有する場合には、電極3の構造安定性を向上させることができる。骨材としては、上述のハニカム基材と同様のものを用いることができる。

[0090] 本形態のように、ハニカム基材2、電極3、及び接合部4がいずれも上述のマトリックス201、301、401を有する場合には、アルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子との合計の濃度を、それぞれ、ハニカム基材2、電極3、接合部4の順で順次高くすることができる。接合部4のアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子との合計の濃度を最も高くすることができる。これにより、軟化点が、ハニカム基材2、電極3、接合部の順で高くなりやすい。したがって、焼成時の温度制御により、焼成中の形状保持が高いレベルで要求されるハニカム基材2の変形を十分に防止しつつ、電極3の変形を十分に防止することが可能になる。さらに、接合部形成用の接合剤が焼成中に軟化し易くなり、接合剤が部分的にハニカム基材2及び電極3に含浸された状態で緻密化し易くなる。したがって、ハニカム基材2と接合部4と電極3との接合強度を十分に高めることができる。

[0091] 電極3におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は、適宜調整可能であるが、例えば0.1質量%～15質量%の範囲で調整することができる。電極3におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は、接合部4よりも15質量%～50質量%低くすることが好ましく、35質量%～45質量%低くすることがより好ましい。この場合には、電極3の電気抵抗率を十分低下させつつ、焼成中の変形を抑制できる。また、ハニカム基材2におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度も適宜調整可能であるが、電極3よりも50質量%～95質量%低くすることが好ましく、70質量%～92質量%低くすることがより好ましい。この場合には、ハニカム基材2の電気抵抗率を十分に低下させつつ、焼成中の変形を抑制できる。電極3やハニカム基材2におけるアルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の合計の濃度は、上述のEPMA分析

により測定することができる。

[0092] 本形態の電気加熱式触媒 1 は、電極材料を変更する点を除いて例えば実施形態 1 と同様にして製造することができる。具体的には、電極材料は、例えば実施形態 1 におけるハニカム基材用の混合原料と同様にして作製することができるが、例えばアルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子の量をハニカム基材用の混合原料よりも高めることができる。電極用の混合原料に、バインダー、水等を加えて混練することにより、電極材料が得られる。バインダーとしては、例えば、メチルセルロース等の有機バインダーを用いることができる。また、バインダーの含有量は、例えば、2 質量%程度とすることができる。

[0093] 接合部形成用の接合剤としては、実施形態 1 と同様にして作製できるが、例えば、アルカリ金属原子・アルカリ土類金属原子の量を上述のハニカム基材用の混合原料、及び電極用の混合原料よりも高めることができる。

[0094] 焼成条件については、実施形態 1 と同様にしてすることができる。本実施形態においては、上述の一体品を例えば大気雰囲気中 700℃で焼成した後、例えば不活性ガス雰囲気中 1300℃で焼成することができる。

[0095] (実施形態 3)

次に、電極 3 として、カーボン電極を備える電気加熱式触媒について説明する。図 7 に例示されるように、電極 3 としてカーボン電極を形成することができる。本実施形態の電気加熱式触媒 1 の他の構成は実施形態 1 と同様にしてすることができる。

[0096] 本形態の電気加熱式触媒 1 は電極 3 としてカーボン電極を有するため、電極 3 が低電気抵抗になる。さらに、カーボン電極と抵抗発熱体材料との熱膨張率が近く、電極 3 と接合部 4 との界面で割れが発生しにくい。また、金属などの電極を用いた場合には、金属が酸化されて電極に絶縁膜が形成されるおそれがあるが、本形態のように電極 3 としてカーボン電極を用いることにより電極 3 における絶縁膜の形成を防止できる。したがって、絶縁膜の形成による電気抵抗の増大を防止できる。その結果、通電加熱により、均一かつ

十分にハニカム基材 2 に通電させることができ、温度分布の発生をより防止できる。

[0097] カーボン電極は、カーボンを主成分とする電極である。「カーボンを主成分とする」とは、構成成分中のカーボンの含有量が 50 質量%以上であることを意味する。カーボン電極中のカーボンの含有量は 80 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95 質量%以上であることがさらに好ましい。最も好ましくは、カーボン電極は実質的にカーボンからなることがよい。「実質的にカーボンからなる」とは、不可避免的不純物を除いてカーボンからなることを意味する。

[0098] 本開示は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。すなわち、本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は、当該実施形態や構造等に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

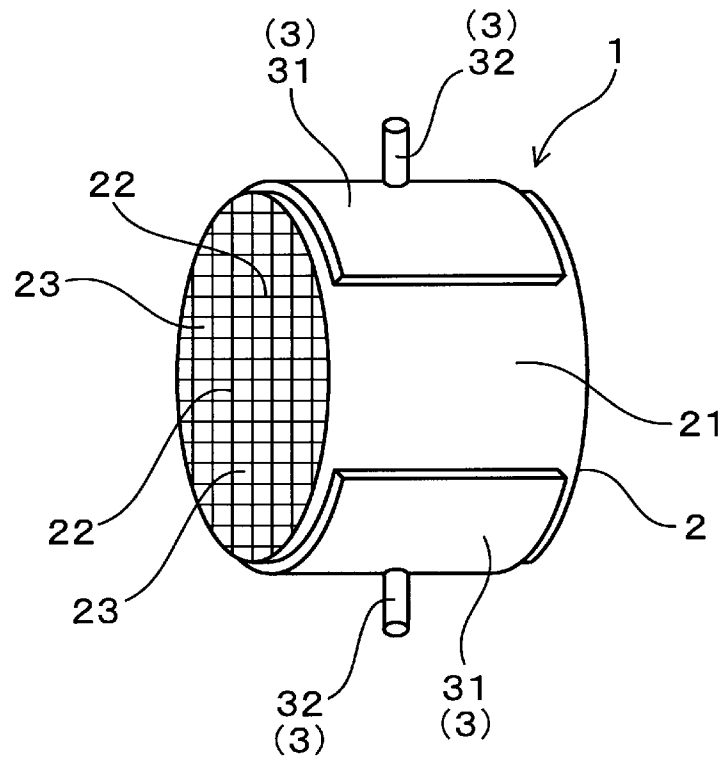
請求の範囲

- [請求項1] ハニカム基材（2）と、
 上記ハニカム基材に形成された電極（3）と、
 上記ハニカム基材と上記電極とを接合する接合部（4）とを有し、
 上記ハニカム基材と上記接合部とが、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含有するホウケイ酸塩を含むマトリックス（201、401）と、導電性フィラー（202、402）とを含有する、電気加熱式触媒（1）。
- [請求項2] 上記接合部の軟化点が上記ハニカム基材よりも低い、請求項1に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項3] 上記接合部は、上記アルカリ金属原子及び上記アルカリ土類金属原子の合計の濃度が上記ハニカム基材よりも高い、請求項1又は2に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項4] 上記アルカリ金属原子及び上記アルカリ土類金属原子が、Na、Mg、K、Ca、Li、Be、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr、および、Raからなる群より選択される少なくとも1種からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項5] 上記ハニカム基材の気孔率が20%未満である、請求項1～4のいずれか1項に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項6] 上記電極が、アルカリ金属原子及びアルカリ土類金属原子の少なくとも一方を含有するホウケイ酸塩を含むマトリックス（301）と、導電性フィラー（302）とを含有する抵抗発熱体電極からなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項7] 上記電極は、上記アルカリ金属原子及び上記アルカリ土類金属原子の合計の濃度が上記ハニカム基材よりも高い、請求項6に記載の電気加熱式触媒。
- [請求項8] 上記電極がカーボン電極からなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の電気加熱式触媒。

[請求項9] 上記ハニカム基材がさらに骨材（203）を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の電気加熱式触媒。

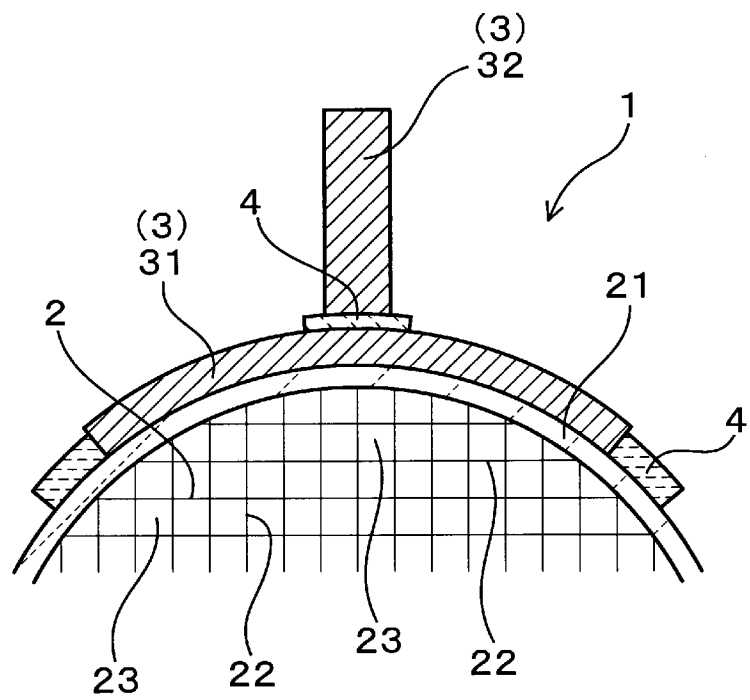
[図1]

(図 1)



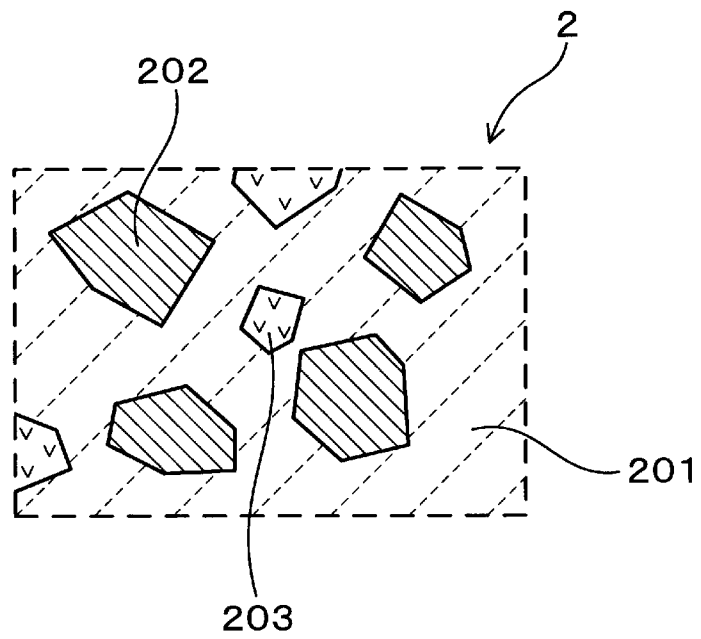
[図2]

(図 2)



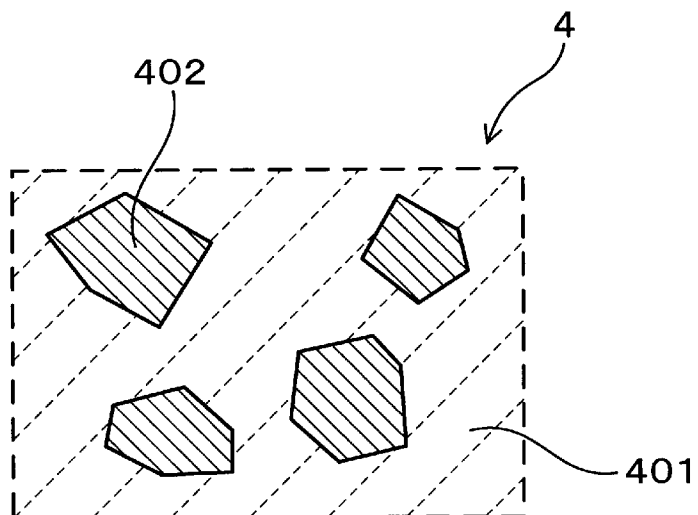
[図3]

(図 3)



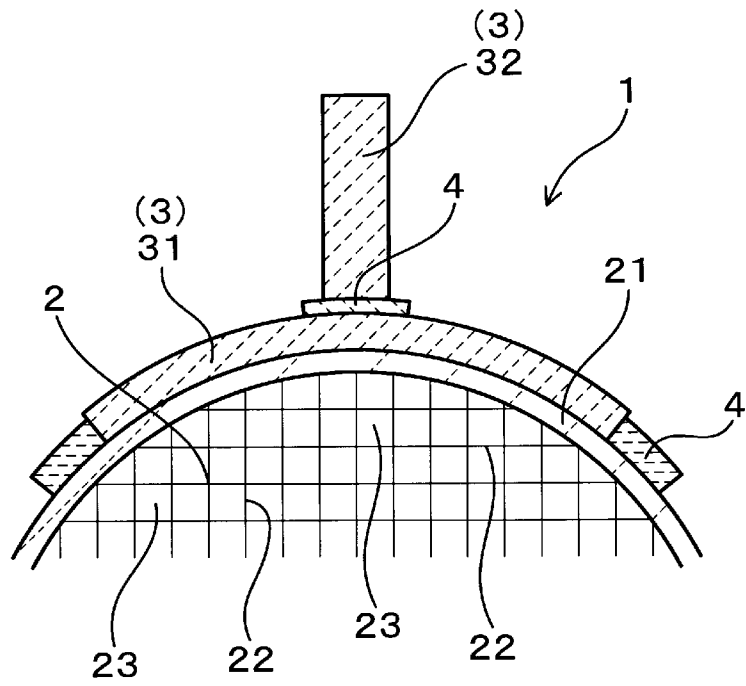
[図4]

(図 4)



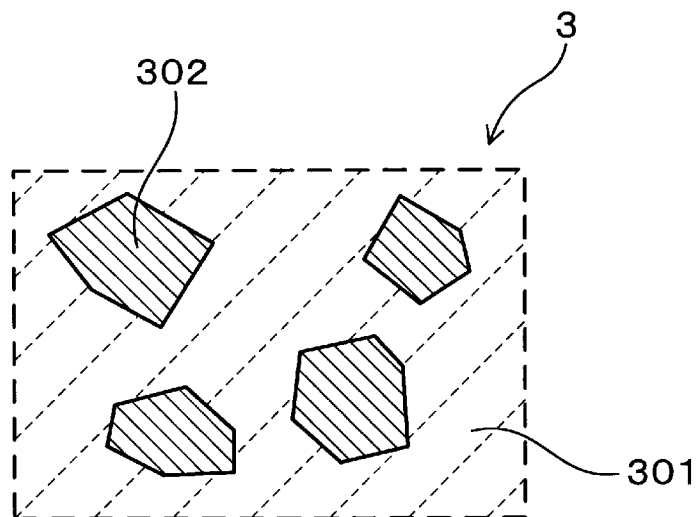
[図5]

(図 5)



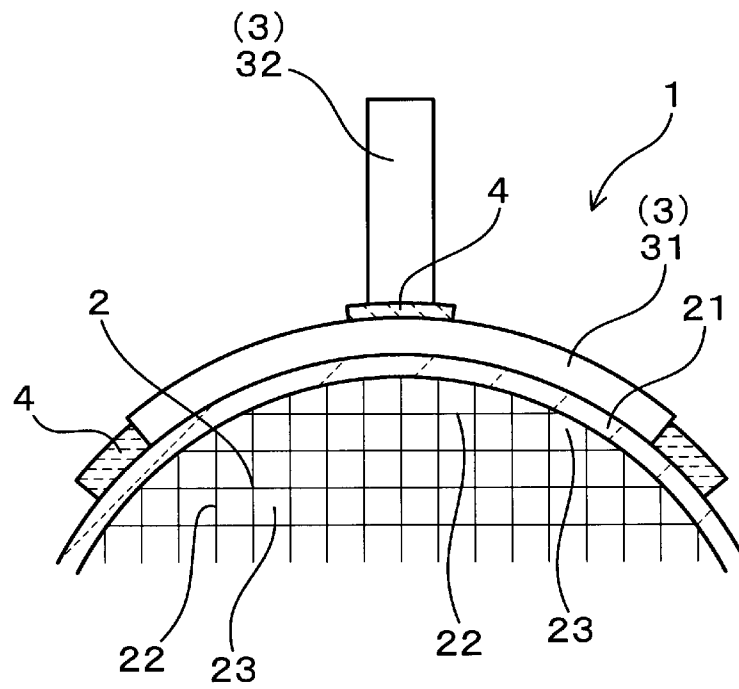
[図6]

(図 6)



[図7]

(図 7)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J35/04 (2006.01) i, B01D53/94 (2006.01) i, B01J35/02 (2006.01) i,
F01N3/20 (2006.01) i, F01N3/28 (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)

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/94, B01J35/02, F01N3/20, F01N3/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 4-354515 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 December 1992, claims, example 1, fig. 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 7-90319 A (TOKAI KONETSU KOGYO CO., LTD.) 04 April 1995, claims, paragraph [0002], example 1, fig. 1-3 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 December 2018 (04.12.2018)

Date of mailing of the international search report
18 December 2018 (18.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-503702 A (GEO2 TECHNOLOGIES, INC.) 02 February 2006, claims, paragraph [0037] & US 2004/0079060 A1: claims, paragraph [0045] & WO 2004/039477 A1 & EP 1558362 A1 & KR 10-2006-0083128 A & CN 1787869 A & HK 1092407 A1 & AU 2003257018 A1 & AT 452695 T	1-9
A	JP 2010-519037 A (BASF CATALYSTS LLC) 03 June 2010, claims, fig. 1A, 1B & US 2008/0202107 A1: claims, fig. 1A-1B & WO 2008/106518 A2 & EP 2117681 A2 & KR 10-2009-0114480 A & CN 101668589 A & MY 150864 A & RU 2009135862 A	1-9
A	CN 106215945 A (SHANGHAI JINGQIU ENV PROT TECH CO., LTD.) 14 December 2016, claims, examples (Family: none)	1-9
A	US 2006/0094596 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 04 May 2006, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 5-217663 A (MITSUI MINING CO., LTD.) 27 August 1993, claims, examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, F01N3/20(2006.01)i, F01N3/28(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（IPC））

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/94, B01J35/02, F01N3/20, F01N3/28

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 4-354515 A (旭硝子株式会社) 1992.12.08, 特許請求の範囲, 実施例 1, [図 1], [図 2] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-90319 A (東海高熱工業株式会社) 1995.04.04, 特許請求の範囲, [0002], 実施例 1, [図 1]-[図 3] (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

04.12.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

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）

壺内 信吾

4G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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 2006-503702 A (ジーイーオー 2 テクノロジーズ, インク.) 2006.02.02, 特許請求の範囲, [0037] & US 2004/0079060 A1: Claims, [0045] & WO 2004/039477 A1 & EP 1558362 A1 & KR 10-2006-0083128 A & CN 1787869 A & HK 1092407 A1 & AU 2003257018 A1 & AT 452695 T	1-9
A	JP 2010-519037 A (ビーエーエスエフ、カタリスツ、エルエルシー) 2010.06.03, 特許請求の範囲, [図 1A], [図 1B] & US 2008/0202107 A1: Claims, Figures 1A-1B & WO 2008/106518 A2 & EP 2117681 A2 & KR 10-2009-0114480 A & CN 101668589 A & MY 150864 A & RU 2009135862 A	1-9
A	CN 106215945 A (SHANGHAI JINGQIU ENV PROT TECH CO LTD) 2016.12.14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	US 2006/0094596 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2006.05.04, Claims, Examples (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-217663 A (三井鉱山株式会社) 1993.08.27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9