

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022984号  
(P6022984)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.	F 1
CO4B 37/00	(2006.01) CO4B 37/00 Z
CO4B 38/00	(2006.01) CO4B 38/00 303Z
BO1J 35/04	(2006.01) BO1J 35/04 301J
BO1D 53/86	(2006.01) BO1D 53/86
BO1D 53/94	(2006.01) BO1D 53/94

請求項の数 18 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-75063 (P2013-75063)
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013.3.29)
(65) 公開番号	特開2014-198650 (P2014-198650A)
(43) 公開日	平成26年10月23日 (2014.10.23)
審査請求日	平成27年11月18日 (2015.11.18)

(73) 特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
(74) 代理人	100089347 弁理士 木川 幸治
(74) 代理人	100154379 弁理士 佐藤 博幸
(74) 代理人	100154829 弁理士 小池 成
(72) 発明者	菊池 芳郎 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハニカム構造体、及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

流体の流路となる一方の端面である第一端面から他方の端面である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筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、前記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筒状のハニカムセグメント接合体と、前記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、

前記ハニカムセグメント接合体の各前記ハニカムセグメントの体積抵抗率が 1 ~ 200 cm であるとともに、

前記接合層の少なくとも一部が、導電性を有する接合材によって形成され、前記接合層の体積抵抗率が 2 ~ 2000 cm であり、10

前記一対の電極部のそれぞれが、前記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、

前記セルの延びる方向に直交する断面において、前記一対の電極部における一方の前記電極部が、前記一対の電極部における他方の前記電極部に対して、前記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、

前記接合層の少なくとも一部が、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、 - SiC からなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものあり、

前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪

化物の合計体積に対して、前記珪素、及び前記金属珪化物の合計体積の体積比率が、18～56体積%であり、前記金属珪化物の体積比率が、1～13体積%であり、前記炭化珪素の体積比率が、11～50体積%であり、

前記接合層の前記導電性無機纖維が含まれた範囲において、前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記導電性無機纖維の体積比率が、10～39体積%である、ハニカム構造体。

【請求項2】

前記金属珪化物が、ニッケルシリサイドである、請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】

前記接合層の前記導電性無機纖維が含まれた範囲において、前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記導電性無機纖維の体積比率が、15～35体積%である、請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

10

【請求項4】

前記導電性無機纖維のうち、中空な前記導電性無機纖維の割合(本数割合)が、30%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】

前記導電性無機纖維の平均纖維長が、0.3mm以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項6】

前記導電性無機纖維の平均纖維径が、2～30μmである、請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

20

【請求項7】

前記導電性無機纖維が、カーボン纖維を珪化させた、-SiCからなる導電性無機纖維である、請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項8】

前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記珪素、及び前記金属珪化物の合計体積の体積比率が、20～50体積%である、請求項1～7のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項9】

30

前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記金属珪化物の体積比率が、1～10体積%である、請求項1～8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項10】

前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記炭化珪素の体積比率が、20～50体積%である、請求項1～9のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項11】

前記接合層に含まれる前記炭化珪素の粒子の平均粒子径が、10～60μmである、請求項1～10のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

40

【請求項12】

前記骨材としての前記炭化珪素が、-SiCである、請求項1～11のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項13】

前記接合層が、アルカリ土類金属酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びSiO<sub>2</sub>からなる酸化物を更に含む、請求項1～12のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項14】

前記アルカリ土類金属酸化物が、MgOである、請求項13に記載のハニカム構造体。

【請求項15】

前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪

50

化物の合計体積を 100 体積部とした場合に、前記酸化物を 1~10 体積部含む、請求項 13 又は 14 に記載のハニカム構造体。

【請求項 16】

前記接合層の気孔率が、60~80%である、請求項 1~15 のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項 17】

請求項 1~16 のいずれか一項に記載のハニカム構造体を製造する方法であって、

流体の流路となる一方の端面である第一端面から他方の端面である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筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、前記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筒状のハニカムセグメント接合体と、前記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を製造する方法において、

前記接合層を形成する接合材として、炭化珪素粉末と、珪素粉末と、カーボン繊維と、ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属、及び前記群より選択される少なくとも一の金属元素を含む金属化合物のうちの少なくとも一方からなる粉末と、が含まれたものを用いる、ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 18】

前記ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属元素を含む前記金属化合物が、金属酸化物、及び金属珪化物のうちの少なくとも一方である、請求項 17 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体、及びその製造方法に関する。更に詳しくは、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機能するハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、コーデュライト製のハニカム構造体に触媒を担持したものを、自動車エンジンから排出された排ガス中の有害物質の処理に用いていた。また、炭化珪素質焼結体によって形成されたハニカム構造体を、排ガスの浄化に用いていた。

【0003】

ハニカム構造体に担持した触媒によって排ガスを処理する場合、触媒を所定の温度まで昇温する必要がある。しかし、エンジン始動時には、触媒温度が低いため、排ガスが十分に浄化されないという問題があった。

【0004】

そのため、通電によって加熱される触媒担体と電極とを備え、当該触媒担体が各電極の中心間を結ぶ直線に直交する方向に並ぶ複数の区画部から形成される触媒コンバーターが検討されている（例えば、特許文献 1 を参照）。当該触媒コンバーターは、複数の上記区画部の体積抵抗率をそれぞれ異らせることにより、通電による発熱量を均一に近づけようとするものであった。

【0005】

また、複数の、ハニカム構造を有する導電性セグメント焼結部と、上記導電性セグメント焼結部同士を接合する接合材焼結部とを備えたハニカム構造体も提案されている（例えば、特許文献 2 を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2012-188958 号公報

【特許文献 2】特開 2011-98866 号公報

10

20

30

40

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

特許文献1に記載された触媒コンバーターにおいては、複数の区画部の体積抵抗率をそれぞれ異なる必要があるため、生産上の負荷が大きくなる傾向にあった。また、特許文献2には、セグメント焼結部と接合材焼結部とが導電性であることが記載されているが、体積抵抗率等の具体的な条件は記載されていない。通常、用途毎に条件等において種々の問題点等があるため、実施が困難であるという問題があった。

**【0008】**

また、特許文献2においては、接合材焼結部（接合層）の弾性はなくてもよいものとなっているが、使用条件（例えば、高温の排ガスが流入した場合）により、接合層に熱応力が発生することがある。その際、接合層の弾性がないと、低強度部である隔壁が破壊するという問題があった。一方、接合層の弾性を低くすると、応力緩和されるが、低強度となり、接合層が破断するという問題があった。更に、接合材焼結部に応力が加わった際に、仮に、破断を生じない場合であっても、接合材焼結部によって接合された部分の電気抵抗値が上昇してしまうという問題があった。特に、接合材焼結部に曲げ応力などの応力が加わった際には、接合材焼結部によって接合された部分の電気抵抗値（以下、単に「抵抗値」ともいう）が大きく上昇することがある。接合材焼結部によって接合された部分の電気抵抗値が上昇すると、接合材焼結部を経由する電流の流れが阻害され、それぞれのセグメント焼結部に均等に電流が流れなくなり、ハニカム構造体が均一に発熱しなくなる。

**【0009】**

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、触媒担体として使用できることともに、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ハニカム構造体、及びその製造方法を提供する。特に、ハニカムセグメント接合体の接合層が、応力に対して破断し難く、且つ、応力が加わった際にも、接合層によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難いハニカム構造体、及びその製造方法を提供する。

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

上述の課題を解決するため、本発明は、以下のハニカム構造体、及びその製造方法を提供する。

**【0011】**

[1] 流体の流路となる一方の端面である第一端面から他方の端面である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筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、前記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筒状のハニカムセグメント接合体と、前記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、前記ハニカムセグメント接合体の各前記ハニカムセグメントの体積抵抗率が1～200 cmであるとともに、前記接合層の少なくとも一部が、導電性を有する接合材によって形成され、前記接合層の体積抵抗率が2～2000 cmであり、前記一対の電極部のそれぞれが、前記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、前記セルの延びる方向に直交する断面において、前記一対の電極部における一方の前記電極部が、前記一対の電極部における他方の前記電極部に対して、前記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、前記接合層の少なくとも一部が、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものであり、前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記珪素、及び前記金属珪化物の合計体積の体積比率が、18～56体積%であり、前記金属珪化物の体積比率が、1～13体積%であり、前記炭化珪素の体積比率が、11～50体積%であり、前記接合層の前記導電性無機纖維が含まれた範囲において、前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記導電性無機纖維の体積比率が、

10

20

30

40

50

10 ~ 39 体積%である、ハニカム構造体。

【0012】

[2] 前記金属珪化物が、ニッケルシリサイドである、前記[1]に記載のハニカム構造体。

【0013】

[3] 前記接合層の前記導電性無機纖維が含まれた範囲において、前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記導電性無機纖維の体積比率が、15 ~ 35 体積%である、前記[1]又は[2]に記載のハニカム構造体。

【0014】

[4] 前記導電性無機纖維のうち、中空な前記導電性無機纖維の割合(本数割合)が、30%以下である、前記[1] ~ [3]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0015】

[5] 前記導電性無機纖維の平均纖維長が、0.3mm以上である、前記[1] ~ [4]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0016】

[6] 前記導電性無機纖維の平均纖維径が、2 ~ 30  $\mu\text{m}$ である、前記[1] ~ [5]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0017】

[7] 前記導電性無機纖維が、カーボン纖維を珪化させた、-SiCからなる導電性無機纖維である、前記[1] ~ [6]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0018】

[8] 前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記珪素、及び前記金属珪化物の合計体積の体積比率が、20 ~ 50 体積%である、前記[1] ~ [7]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0019】

[9] 前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記金属珪化物の体積比率が、1 ~ 10 体積%である、前記[1] ~ [8]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0020】

[10] 前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積に対して、前記炭化珪素の体積比率が、20 ~ 50 体積%である、前記[1] ~ [9]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0021】

[11] 前記接合層に含まれる前記炭化珪素の粒子の平均粒子径が、10 ~ 60  $\mu\text{m}$ である、前記[1] ~ [10]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0022】

[12] 前記骨材としての前記炭化珪素が、-SiCである、前記[1] ~ [11]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0023】

[13] 前記接合層が、アルカリ土類金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{SiO}_2$ からなる酸化物を更に含む、前記[1] ~ [12]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0024】

[14] 前記アルカリ土類金属酸化物が、 $\text{MgO}$ である、前記[13]に記載のハニカム構造体。

【0025】

[15] 前記接合層に含まれる前記珪素、前記炭化珪素、前記導電性無機纖維、及び前記金属珪化物の合計体積を100体積部とした場合に、前記酸化物を1 ~ 10体積部含む、前記[13]又は[14]に記載のハニカム構造体。

【0026】

10

20

30

40

50

[ 1 6 ] 前記接合層の気孔率が、60～80%である、前記[ 1 ]～[ 1 5 ]のいずれかに記載のハニカム構造体。

【 0 0 2 7 】

[ 1 7 ] 前記[ 1 ]～[ 1 6 ]のいずれかに記載のハニカム構造体を製造する方法であつて、流体の流路となる一方の端面である第一端面から他方の端面である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筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、前記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筒状のハニカムセグメント接合体と、前記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を製造する方法において、前記接合層を形成する接合材として、炭化珪素粉末と、珪素粉末と、カーボン繊維と、ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属、及び前記群より選択される少なくとも一の金属元素を含む金属化合物のうちの少なくとも一方からなる粉末と、が含まれたものを用いる、ハニカム構造体の製造方法。

【 0 0 2 8 】

[ 1 8 ] 前記ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属元素を含む前記金属化合物が、金属酸化物、及び金属珪化物のうちの少なくとも一方である、前記[ 1 7 ]に記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

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1～200cmであり、接合層の体積抵抗率が2～2000cm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、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機繊維、及び金属珪化物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、破断し難く、更に、応力が加わった際に、接合層によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。即ち、曲げ応力などの応力が加わった際に、接合層によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。したがって、接合層を経由してハニカムセグメント接合体全体に良好に電流が流れ、ハニカムセグメント接合体をより均等に発熱させることができる。また、本発明のハニカム構造体は、耐熱衝撃性にも優れている。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述した本発明のハニカム構造体を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 0 】

【図1】本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。

【図2】本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。

【図3】本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す正面図である。

【図4】本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に平行な断面を示す模式図である。

【図5】本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を

10

20

30

40

50

示す模式図である。

【図6】本発明のハニカム構造体の他の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。

【図7】本発明のハニカム構造体の更に他の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。

【図8】本発明のハニカム構造体の更に他の実施形態を模式的に示す斜視図である。

【図9】図8に示すハニカム構造体の、第一端面を示す平面図である。

【図10】接合層の体積抵抗率の測定方法を説明するための模式図である。

【図11】接合層の曲げ試験の試験方法を説明するための模式図である。

【図12】曲げ試験の測定結果の一例を示すグラフである。

【図13】抵抗上昇率の測定方法を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

次に本発明を実施するための形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0032】

(1) ハニカム構造体：

本発明のハニカム構造体の一の実施形態は、図1～図5に示すように、発熱体となる筒状のハニカムセグメント接合体4と、ハニカムセグメント接合体4の側面5に配設された一对の電極部21, 21とを備えるものである。そして、筒状のハニカムセグメント接合体4は、筒状のハニカムセグメント6を複数個有するとともに、複数個のハニカムセグメント6の側面同士を接合する接合層7を有するものである。また、筒状のハニカムセグメント6は、流体の流路となる一方の端面である第一端面11から他方の端面である第二端面12まで延びる複数のセル2を区画形成する多孔質の隔壁1を有するものである。更に、ハニカムセグメント接合体4の各ハニカムセグメント6の体積抵抗率が1～200cmである。更に、接合層7の少なくとも一部が導電性を有する接合材によって形成されている。更に、接合層7の体積抵抗率が2～2000cmである。更に、一对の電極部21, 21のそれぞれが、ハニカムセグメント6のセル2の延びる方向に延びる帯状に形成されている。また、一对の電極部21, 21が、セル2の延びる方向に直交する断面において、一对の電極部21, 21における一方の電極部21が、一对の電極部21, 21における他方の電極部21に対して、ハニカムセグメント接合体4の中心Oを挟んで反対側に配設されている。更に、接合層7の少なくとも一部が、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものである。

【0033】

本実施形態のハニカム構造体100においては、ハニカムセグメント接合体4の各ハニカムセグメント6の体積抵抗率が、1～200cmであるため、各ハニカムセグメント6は、通電によって発熱するものである。そして、ハニカム構造体100は、ハニカムセグメント6を接合する接合層7の少なくとも一部が「導電性を有する接合材」によって形成されている。更に、ハニカムセグメント6を接合する接合層7の少なくとも一部が、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものである。このように、本実施形態のハニカム構造体100は、実質的な発熱体となるハニカム構造部位が、一体的に形成されたのではなく、複数個のハニカムセグメント6が導電性の接合層7により接合されたハニカムセグメント接合体4によって構成されている。そのため、接合層7によりハニカムセグメント接合体4に生じる応力を緩衝することができる。例えば、急加熱、急冷却があったときに、ハニカムセグメント接合体4に大きな応力が生じることを抑制することができる。また、上述したように-SiCからなる導電性無機纖維が含まれた接合層7は、体積抵抗率が低いため、接合層7によって電流の流れが

10

20

30

40

50

阻害されることはない。また、-SiCからなる導電性無機纖維が含まれた接合層7は、応力を緩和し、更に、応力に対して、破断し難く、更に、応力が加わった際に、接合層7によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。即ち、曲げ応力などの応力が加わった際に、接合層7によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。したがって、接合層7を経由してハニカムセグメント接合体4全体に良好に電流が流れ、ハニカムセグメント接合体4をより均等に発熱させることができる。また、接合層7が金属珪化物を含むことにより、-SiCからなる導電性無機纖維が接合層7内に形成され易くなり、接合層7の体積抵抗率を良好に低減することができる。

#### 【0034】

本実施形態のハニカム構造体100においては、一対の電極部21, 21のそれぞれが、セル2の延びる方向に延びる帯状に形成されている。そして、ハニカム構造体100は、セル2の延びる方向に直交する断面において、一対の電極部21, 21における一方の電極部21が、一対の電極部21, 21における他方の電極部21に対して、ハニカムセグメント接合体4の中心Oを挟んで反対側に配設されている。そのため、一対の電極部21, 21間に電圧を印加したときの、ハニカムセグメント接合体4の温度分布の偏りを抑制することができる。

10

#### 【0035】

ここで、図1は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。図2は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。図3は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す正面図である。図4は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に平行な断面を示す模式図である。図5は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。図5においては、隔壁が省略されている。

20

#### 【0036】

ここで、「セル2の延びる方向に直交する断面」を、単に「断面」と称することがある。また、「一対の電極部21, 21における一方の電極部21」を、単に「一方の電極部21」と称することがある。また、「一対の電極部21, 21における他方の電極部21」を、単に「他方の電極部21」と称することがある。また、断面において、「一方の電極部21の中央点とハニカムセグメント接合体4の中心Oとを結ぶ線分」と、「他方の電極部21の中央点とハニカムセグメント接合体4の中心Oとを結ぶ線分」と、により形成される角度を、角度 $\theta$ とする。角度 $\theta$ は、「中心O」を中心とする角度である。このとき、「断面において、一方の電極部21が、他方の電極部21に対して、ハニカムセグメント接合体4の中心Oを挟んで反対側に配設される」とは、以下のことを意味する。すなわち、図5に示すように、断面において、角度 $\theta$ が、 $170^\circ \sim 190^\circ$ の範囲となるような位置関係になるように、一対の電極部21, 21がハニカムセグメント接合体4に配設されていることを意味する。尚、「一方の電極部21の中央点」とは、一方の電極部21の、「ハニカムセグメント接合体4の周方向」における中央の点のことである。また、「他方の電極部21の中央点」とは、他方の電極部21の、「ハニカムセグメント接合体4の周方向」における中央の点のことである。

30

#### 【0037】

本実施形態のハニカム構造体100において、ハニカムセグメント6の材質は、珪素-炭化珪素複合材又は炭化珪素材を主成分とするものであることが好ましく、珪素-炭化珪素複合材又は炭化珪素材であることが更に好ましい。「ハニカムセグメント6の材質」とは、ハニカムセグメント6の隔壁1及びハニカムセグメント6の側面(外壁)の材質のことである。また、「主成分」とは、全体の90質量%以上含有する成分のことである。このような材質を用いることにより、ハニカムセグメント6の体積抵抗率を $1 \sim 200 \text{ cm}^3$ にすることができる。ここで、珪素-炭化珪素複合材は、骨材としての炭化珪素粒子、及び炭化珪素粒子を結合させる結合材としての珪素を含有するものであり、複数の炭化珪素粒子が、炭化珪素粒子間に細孔を形成するようにして、珪素によって結合されているこ

40

50

とが好ましい。また、炭化珪素材は、炭化珪素粒子同士が焼結したものである。

【0038】

接合層7の少なくとも一部は、骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものである。なお、「骨材である炭化珪素の粒子が、珪素を結合材として、粒子相互間に細孔を保持した状態で結合された多孔体」とは、ハニカムセグメント6の材質にて説明した「珪素-炭化珪素複合材」を挙げることができる。上記のように構成された接合層7について、以下、「珪素-炭化珪素複合材からなる多孔体に、-SiCからなる導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」、又は、単に「導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」ということがある。また、接合層7に含まれる-SiCからなる導電性無機纖維を、以下、単に「導電性無機纖維」ということがある。

【0039】

接合層7は、その全部が、「導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」であってもよい。また、接合層7は、その一部が、「導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」であり、その他の部位が、「導電性無機纖維及び金属珪化物の少なくとも一方が含まれない接合層」であってもよい。但し、本実施形態のハニカム構造体100においては、一対の電極部21, 21間に電圧を印加した際に、一方の電極部21から、ハニカムセグメント6及び接合層7を経由して他方の電極部21に電流が流れることが好ましい。更に、複数個のハニカムセグメント6の全てに電流が流れるように構成されたものであることが好ましい。例えば、接合層7の一部が非導電性を有する接合材によって形成されたものである場合には、「その非導電性の接合層により、一のハニカムセグメント6が電気的に絶縁隔離される」ことにならないようにすることが好ましい。このため、接合層7は、その全部が、「導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」であることがより好ましい。以下、本実施形態のハニカム構造体において、特に断りがある場合を除き、単に「接合層」という場合には、「導電性無機纖維及び金属珪化物が含まれた接合層」のことを意味する。

【0040】

接合層7に含まれる金属珪化物については特に制限はないが、例えば、ニッケルシリサイド(NiSi<sub>2</sub>)、ジルコニウムシリサイド(ZrSi<sub>2</sub>)などを挙げることができる。接合層7に含まれる金属珪化物としては、ニッケルシリサイドが好ましい。ニッケルシリサイドを含むことにより、接合層7に応力が加わった際の抵抗値の上昇率が小さくなる。以下、接合層7に応力が加わった際の抵抗値の上昇率を、接合層7の「抵抗上昇率」ということがある。

【0041】

接合層7の導電性無機纖維が含まれた範囲において、接合層7に含まれる珪素、炭化珪素、導電性無機纖維、及び金属珪化物の合計体積に対して、導電性無機纖維の体積比率が、15~35体積%であることが好ましく、20~35体積%であることが更に好ましく、25~35体積%であることが特に好ましい。導電性無機纖維の体積比率を上記数値範囲とすることで、接合層7の耐破断性を向上させ、且つ抵抗上昇率を低下させつつ、接合層7の強度を良好に維持することができる。例えば、導電性無機纖維の体積比率が35体積%超であると、接合層7の強度が低下することがある。更に、所望の抵抗率に調整し難くなる。また、導電性無機纖維の体積比率が15体積%未満であると、接合層7の耐破断性が低下したり、抵抗上昇率が大きくなったりすることがある。「接合層7の導電性無機纖維が含まれた範囲」とは、接合層の厚さ方向に、導電性無機纖維が存在する領域のことをいう。ここで、「接合層の厚さ方向に、導電性無機纖維が存在する」とは、接合層の厚さ方向の断面SEM像において、幅5mmの視野にて、導電性無機纖維が確認されることをいう。したがって、上記断面SEM像において、幅5mmの視野にて、導電性無機纖維が確認されない場合には、当該領域を「接合層7の導電性無機纖維が含まれない範囲」とする。

10

20

30

40

50

## 【0042】

導電性無機纖維は、中実な導電性無機纖維であってもよいし、中空な導電性無機纖維であってもよい。中実な導電性無機纖維とは、導電性無機纖維の長手方向に直行する面で切断した断面に、空洞などが形成されていない導電性無機纖維のことをいう。中空な導電性無機纖維とは、外皮のみが無機材料から構成され、纖維の中が空洞の導電性無機纖維のことをいう。導電性無機纖維のうち、中空な導電性無機纖維の割合（本数割合）が、0～30%であることが好ましく、0～20%であることが更に好ましく、0～10%であることが特に好ましい。中空な導電性無機纖維の割合を上記数値範囲とすることで、抵抗上昇率を低下させることができる。中空な導電性纖維の割合は、導電性無機纖維の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮像することによって求めることができる。具体的には、接合層に含まれる50本の導電性無機纖維の断面を、200倍の倍率で撮像して、50本の導電性無機纖維中の、中空な導電性無機纖維の本数をカウントする。そして、50本中の導電性無機纖維に対する、中空な導電性無機纖維の本数の比率（百分率）を、「中空な導電性無機纖維の割合」とする。

10

## 【0043】

接合層7に含まれる導電性無機纖維の平均纖維長が、0.3mm以上であることが好ましく、0.3～5mmであることが更に好ましく、1～5mmであることが特に好ましい。導電性無機纖維の平均纖維長を0.3mm以上とすることで、接合層7の耐破断性が向上し、更に、抵抗上昇率を小さくすることができる。導電性無機纖維の平均纖維長は、以下の方法で測定した値である。まず、接合層を、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮像する。なお、走査型電子顕微鏡による撮像は、0.5mm×20mmの視野について200倍の倍率で撮影する。次に、撮像した断面画像を、解析ソフト（日本ビジュアルサイエンス社製 Image-Pro（商品名））で解析し、接合層に含まれる導電性無機纖維の長さ（纖維長）を計測する。導電性無機纖維の纖維長の計測は、断面画像中に映し出される導電性無機纖維の纖維長を、無作為に50点測定する。測定した纖維長の平均値を、接合層7に含まれる導電性無機纖維の平均纖維長とする。なお、導電性無機纖維の平均纖維長は、原料の段階で、導電性無機纖維、又は、接合層中で導電性無機纖維となる纖維の纖維長を測定してもよい。すなわち、原料の段階で、纖維のみを走査型電子顕微鏡にて撮像し、得られた画像から平均纖維長を求めることもできる。導電性無機纖維の平均纖維長及び平均纖維径は、原料の状態と、接合層7に含まれる状態とで殆ど変化しないため、接合層7に使用した纖維が判明している場合には、その纖維を単独で測定し、導電性無機纖維の平均纖維長を求めることができる。同様の理由から、導電性無機纖維の平均纖維径も、原料の段階で、纖維のみを走査型電子顕微鏡にて撮像し、得られた画像から求めることもできる。例えば、導電性無機纖維の原料として、カーボン纖維が用いられ、このカーボン纖維を、製造過程の焼成工程において、-SiCからなる導電性無機纖維に珪化させる場合であっても、その平均纖維長及び平均纖維径は殆ど変化しない。なお、カーボン纖維の反応率が低い場合には、中空な導電性無機纖維が形成されることもあるが、平均纖維長及び平均纖維径への影響は極めて少ないと言える。

20

## 【0044】

接合層7に含まれる導電性無機纖維の平均纖維径が、2～30μmであることが好ましく、5～15μmであることが更に好ましい。導電性無機纖維の平均纖維径は、以下の方法で測定した値である。まず、接合層を、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮像する。次に、撮像した断面画像を、解析ソフト（日本ビジュアルサイエンス社製 Image-Pro（商品名））で解析し、接合層に含まれる導電性無機纖維の直径（纖維径）を計測する。導電性無機纖維の纖維径の計測は、断面画像中に映し出される導電性無機纖維の纖維径を、無作為に50点測定する。測定した纖維径の平均値を、接合層7に含まれる導電性無機纖維の平均纖維径とする。

30

## 【0045】

ここで、「導電性無機纖維」とは、上述した導電性無機纖維の纖維径に対して、導電性無機纖維の纖維長が、5倍以上のもののことを行う。導電性無機纖維の纖維径及び纖維長

40

50

は、上述した方法によって測定した値である。なお、導電性無機纖維は、当該導電性無機纖維の纖維径に対して、導電性無機纖維の纖維長が、10倍以上であることが好ましく、20～500倍であることが好ましい。

【0046】

導電性無機纖維は、-SiCからなる纖維であれば、特に制限はないが、導電性無機纖維が、カーボン纖維を珪化させた、-SiCからなる導電性無機纖維であることが好ましい。このようなカーボン纖維を珪化させた導電性無機纖維は、入手が容易である。また、-SiCからなる導電性無機纖維を予め入手して、接合層7を形成するための接合材に含有させるよりも、接合材にカーボン纖維を含有させ、その後、カーボン纖維を珪化させた方が、接合材の製造コストを低減することができる。

10

【0047】

接合層7に含まれる珪素、炭化珪素、導電性無機纖維、及び金属珪化物の合計体積に対して、珪素、及び金属珪化物の合計体積の体積比率が、20～50体積%であることが好ましい。なお、珪素、及び金属珪化物の合計体積の体積比率が、30～50体積%であることが更に好ましく、40～50体積%であることが特に好ましい。珪素、及び金属珪化物の合計体積の体積比率を上記数値範囲とすることで、接合層7の強度を向上させることができる。また、炭化珪素の抵抗率を調整して、接合層7の体積抵抗率を所望の値に調整し易くなる。例えば、珪素、及び金属珪化物の合計体積の体積比率が50体積%超であると、炭化珪素の占める体積比率が相対的に少なくなり、接合層7の体積抵抗率の調整可能域が小さくなることがある。また、珪素、及び金属珪化物の合計体積の体積比率が20体積%未満であると、接合層7の強度が低下することがある。

20

【0048】

接合層7に含まれる珪素、炭化珪素、導電性無機纖維、及び金属珪化物の合計体積に対して、金属珪化物の体積比率が、1～10体積%であることが好ましく、5～10体積%であることが更に好ましい。金属珪化物の体積比率を上記数値範囲とすることで、抵抗上昇率を小さくすることができるとともに、耐熱衝撃性を向上させることができる。例えば、金属珪化物の体積比率が10体積%超であると、接合層7の熱膨張が大きくなり、耐熱衝撃性が低下することがある。金属珪化物の体積比率が1体積%未満であると、抵抗上昇率が大きくなることがある。

30

【0049】

接合層7に含まれる珪素、炭化珪素、導電性無機纖維、及び金属珪化物の合計体積に対して、炭化珪素の体積比率が、20～50体積%であることが好ましく、20～45体積%であることが更に好ましく、20～40体積%であることが特に好ましい。炭化珪素の体積比率を上記数値範囲とすることで、接合層7の体積抵抗率を所望の値に調整し易くなる。なお、骨材としての炭化珪素が、-SiCであることが好ましい。珪素、炭化珪素、導電性無機纖維、金属珪化物のそれぞれの体積割合は、XRD(X線回折法)によって測定することができる。例えば、XRD(X線回折法)により測定したXRDパターンをWPPD法によりフィッティングすることにより求めることができる。上記のX線回折においては、黒鉛モノクロメーターを使用し、波長がCuK $\lambda$ 線によってX線回折分析を行う。管電圧は50kV、管電流は300mAとする。連続法を用いて、測定範囲は、5～80°、走査速度は、2° = 2° min<sup>-1</sup>とし、受光スリット(Receiving Slit)は0.3mmとする。なお、WPPD法について記載された参考文献として、例えば、下記の参考文献1挙げることができる。参考文献1: Journal of the Ceramic Society of Japan 107 [3] 249-257 (1999)。

40

【0050】

接合層7に含まれる炭化珪素の粒子の平均粒子径が、10～60μmであることが好ましく、10～50μmであることが更に好ましく、15～45μmであることが特に好ましい。炭化珪素の粒子の平均粒子径を上記数値範囲とすることで、良好な体積抵抗率を実現し、且つ、接合層7によってハニカムセグメント接合体4に生じる応力を有効に緩衝す

50

ることができる。炭化珪素の粒子の平均粒子径が 60  $\mu\text{m}$  超であると、比較的大きな粒子径の炭化珪素の粒子が、接合層 7 に点在することとなるため、接合層 7 の強度が低下することがある。炭化珪素の粒子の平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  未満であると、例えば、接合層 7 の強度が、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。即ち、接合層 7 は、ハニカムセグメント接合体 4 に生じる応力を緩衝する緩衝部材の役割も果たすため、接合層 7 の強度が過剰に大きくなると、かえって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。このため、接合層 7 は、接合層 7 自体の破損を有効に抑制しつつ、ハニカムセグメント接合体 4 に生じる応力を良好に緩衝できる強度を有するものであることが好ましい。また、炭化珪素の粒子の平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  未満であると、接合層 7 の体積抵抗率が高くなることがある。炭化珪素の粒子の平均粒子径は、以下の方法で測定することができる。まず、接合層を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮像する。次に、撮像した断面画像を、解析ソフト (日本ビジュアルサイエンス社製 Image-Pro (商品名)) で解析し、接合層に含まれる炭化珪素の粒子の粒子径を計測する。炭化珪素の粒子の粒子径は、断面画像中に映し出される炭化珪素の粒子を、無作為に 50 点測定し、測定した粒子径 (最大径) の平均値を、接合層 7 に含まれる炭化珪素の粒子の平均粒子径とする。また、炭化珪素の粒子の平均粒子径は、例えば、原料として使用する炭化珪素の粒子の状態にて、レーザー回折法によって測定することもできる。すなわち、接合層 7 の原料として使用する炭化珪素の粒子を入手可能な場合には、原料の段階にて、その平均粒子径を測定することもできる。更に、接合層に含まれる各粒子の平均粒子径について、上述した、走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮像した断面画像の画像解析による測定方法と、原料の段階での測定方法とを適宜併用することもできる。

#### 【0051】

接合層 7 が、アルカリ土類金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 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、 $\text{MgO}$  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、導電性無機纖維、及び金属珪化物の合計体積を 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{SiO}_2$  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 の気孔率が低下し、接合層 7 の耐熱衝撃性が低下することがある。上記した酸化物の含有比率は、1~5 体積部であることが特に好ましい。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、導電性無機纖維、及び金属珪化物との合計面積に対するアルカリ土類金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{SiO}_2$  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。

#### 【0052】

接合層 7 の気孔率が、60~80% であることが好ましく、65~80% であることが更に好ましく、65~75% であることが特に好ましい。接合層の気孔率を上記数値範囲とすることで、接合層 7 によってハニカムセグメント接合体 4 に生じる応力を良好に緩和することができる。接合層の気孔率が 80% 超であると、接合層 7 の強度が低下すること

がある。接合層の気孔率が60%未満であると、接合層7の耐熱衝撃性が低下することがある。接合層7の気孔率は、以下の方法によって測定することができる。まず、接合層7が形成されている部分を樹脂に埋設する。次に、ハニカム構造体100のセルの延びる方向に直交する方向の断面のうち、樹脂に埋設した接合層7が形成されている部分を、走査型電子顕微鏡(SEM)により撮像する。なお、走査型電子顕微鏡による撮像は、0.5mm×2.0mmの視野について200倍の倍率で撮影する。次に、撮像された顕微鏡写真を画像解析して、接合層7の気孔率を計測する。例えば、接合層7の気孔率は、上記画像を二値化処理し、一視野内の空隙と粒子の面積比により測定することができる。

#### 【0053】

接合層7の体積抵抗率については、ハニカムセグメント6の体積抵抗率、ハニカムセグメント接合体4の接合構造などにより、適宜、好ましい値とすることが好ましい。なお、上述したように、接合層7の体積抵抗率は2~2000cmである。本実施形態のハニカム構造体100においては、接合層7の体積抵抗率が、2~2000cmであることが好ましく、10~100cmであることが更に好ましく、20~50cmであることが特に好ましい。上記数値範囲内において、接合層7の体積抵抗率を調整することができる。また、接合層7を形成するための接合材を調製する際に、炭化珪素として、炭化珪素に含まれる不純物の成分や当該不純物の量の異なる2種類以上の炭化珪素の粉末を使用してもよい。上述した2種類以上の炭化珪素の粉末を使用することにより、得られる接合層7の機械的特性への影響を少なくしつつ、接合層7の体積抵抗率を調整することができる。接合層7の体積抵抗率は、室温において二端子法により測定した値である。

10

#### 【0054】

接合層7の厚さが、0.1~5.0mmであることが好ましく、0.3~1.0mmであることが更に好ましい。ハニカムセグメント6同士を接合している接合層7の幅は、接合層7の抵抗値に影響を与えるものであり、上記幅とすることで、ハニカムセグメント接合体4全体をより均一に発熱させることができる。0.1mmより薄いと、耐熱衝撃性が低下することがある。5.0mmより厚い場合には、耐熱衝撃性が低下するとともに、排ガスを流したときの圧力損失が大きくなり過ぎることがある。

20

#### 【0055】

これまでに説明した、接合層7の体積抵抗率、接合層7の気孔率、及び接合層7の厚さなどを調整することで、接合層7の抵抗値を調節することができる。上述した各数値範囲を調整して、接合層7の抵抗値を所望の値とすることが好ましい。

30

#### 【0056】

また、接合層7は、ハニカムセグメント接合体4の熱応力を緩和する緩衝部材として機能するものである。そのため、接合層7は、ハニカムセグメント6の焼結体と焼結一体化することなく、複数個のハニカムセグメント6の焼結体の側面同士を接合するものであることが好ましい。このように構成することによって、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体100を得ることができる。例えば、接合層7がハニカムセグメント6と焼結一体化、換言すれば、拡散接合により一体化したものであると、ハニカムセグメント接合体4の熱応力を、接合層7によって十分に緩和することができないことがある。

#### 【0057】

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が両端接触線状部7Aを有し、両端接触線状部7Aにおける両端部A、B間の抵抗値が、ハニカムセグメントの抵抗値より大きいことが好ましい。両端接触線状部7Aは、接合層7を構成する部分のなかで、「一方の端部Aが一方の電極部21に接するとともに他方の端部Bが他方の電極部21に接する」線状の部分である。尚、「接合層の端部と電極部とが接する」というときは、接合層の端部と電極部との間に外周壁が介在する場合(外周壁を挟んで、接合層の端部と電極部とが接している場合)も含まれる。接合層7がこのような構造であるため、一対の電極部21、21間に電圧を印加したときに、「一方の電極部21から接合層7を通って他方の電極部21に大量の電流が流れ、ハニカムセグメント6に流れ電流が少なくなる」という状態を回避することができる。つまり、一対の電極部21、

40

50

21間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント6に十分な電流を流すことが可能となる。そして、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り、ハニカム構造体全体を均一に発熱させることが可能となる。

【0058】

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対の電極部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、一対の電極部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、一対の電極部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。

【0059】

図6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が非接触縦断線状部7Cを有し、非接触縦断線状部7C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の抵抗値より大きいことが好ましい。非接触縦断線状部7C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対の電極部21, 21の中心間を結ぶ線分と交叉していない」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、一対の電極部21, 21間に電圧を印加したときに、「接合層7を優先的に電流が流れ、ハニカムセグメント6に流れる電流が少なくなる」という状態を回避することができる。つまり、一対の電極部21, 21間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント6に十分な電流を流すことが可能となり、ハニカム構造体全体を均一に発熱させることが可能となる。そして、ハニカム構造体200全体に均一に電流を流すことが可能となる。図6は、本発明のハニカム構造体の他の実施形態(ハニカム構造体200)の、セル2の延びる方向に直交する断面を示す模式図である。図6において、隔壁及びセルは省略されている。

【0060】

図7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が片端接触線状部7Dを有し、片端接触線状部7Dにおける両端部A, B間の抵抗値が、ハニカムセグメントの抵抗値より大きいことが好ましい。片端接触線状部7D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一方の端部Aのみが電極部21に接している」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、一対の電極部21, 21間に電圧を印加したときに、「一方の電極部21から接合層7を通って他方の電極部21に大量の電流が流れ、ハニカムセグメント6に流れる電流が少なくなる」という状態を回避することができる。つまり、一対の電極部21, 21間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント6に十分な電流を流すことが可能となる。そして、ハニカム構造体300全体に均一に電流を流すことが可能となり、ハニカム構造体全体を均一に発熱させることができるとなる。図7は、本発明のハニカム構造体の更に他の実施形態(ハニカム構造体300)の、セルの延びる方向に直交する断面を示す模式図である。図7において、隔壁及びセルは省略されている。

【0061】

ハニカムセグメントの形状は特に限定されず、複数個のハニカムセグメントの側面同士を接合層により接合することができる形状であればよい。具体的には、セルの延びる方向に垂直な断面の形状が、多角形(四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等)の角柱状であることが好ましい。例えば、図8及び図9に示すハニカム構造体400は、セル42の延びる方向に直交する断面におけるセル42の形状が、六角形であり、且つ、一のハニカムセグメント46のセルの延びる方向に垂直な断面の形状が、六角形である場合の例を

10

20

30

40

50

示す。ここで、図8は、本発明のハニカム構造体の更に他の実施形態を模式的に示す斜視図である。図9は、図8に示すハニカム構造体の、第一端面を示す平面図である。

【0062】

図8及び図9に示すハニカム構造体400は、筒状のハニカムセグメント接合体44と、ハニカムセグメント接合体44の側面45に配設された一对の電極部61, 61とを備えたものである。ハニカムセグメント接合体44は、流体の流路となる第一端面51から第二端面52まで延びる複数のセル42を区画形成する多孔質の隔壁41を有する柱状の複数個のハニカムセグメント46、及び複数個のハニカムセグメント46の側面同士を接合する接合層47を有する。なお、図9に示すように、ハニカム構造体400においては、ハニカムセグメント46の中心を境に、紙面右側の2つの電極部61と、紙面左側の2つの電極部61とで、一对の電極部61, 61が構成されている。即ち、紙面右側の2つの電極部61は、接合層47が配置された箇所にて、電極部61が2つに分かれているが、この紙面右側の2つの電極部61は、同じ極性の電源に電気的に接続される。同様に、紙面左側の2つの電極部61は、接合層47が配置された箇所にて、電極部61が2つに分かれているが、同じ極性（紙面右側の2つの電極部61に接続される極性とは異なる極性）の電源に電気的に接続される。このため、本発明においては、紙面右側の電極部61と、紙面左側の電極部61とで、一对の電極部61, 61が構成されているものとする。

【0063】

ハニカムセグメント接合体は、個々に複数個作製されたハニカムセグメントが、接合材によって接合されたものであってもよい。また、ハニカムセグメント接合体は、例えば、以下のような方法によって製造されたものであってもよい。まず、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隔壁と、最外周に位置する外周壁とを有する筒状のハニカム成形体を作成する。このハニカム成形体は、セルの延びる方向の断面の形状が、製造目的のハニカム構造体のハニカムセグメント接合体（即ち、複数個のハニカムセグメントを接合層によって接合したハニカムセグメント接合体）と同じ形状のものとする。次に、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得る。次に、得られたハニカム乾燥体の側面の第一の領域及び第二の領域に、電極部形成原料をそれぞれ塗工し、塗工した電極部形成原料を乾燥及び焼成して、電極付きハニカム焼成体を得る。このようにして得られた電極付きハニカム焼成体は、製造目的のハニカム構造体と同じ断面形状であるが、複数個のハニカムセグメントが接合されたものではなく、一体型のハニカム焼成体に一对の電極部が配設されたものである。次に、得られた電極付きハニカム焼成体の第一端面側又は第二端面側の一部に連結代を残した状態で、電極付きハニカム焼成体のセルの延びる方向に、電極付きハニカム焼成体を複数個に分割するための切断分割部を形成して一部分割ハニカム焼成体を得る。即ち、上記切断分割部を形成することによって、電極付きハニカム焼成体の連結代以外の部分を分割する。次に、得られた一部分割ハニカム焼成体の切断分割部内に、接合材を充填し、接合材を充填した一部分割ハニカム焼成体を乾燥及び焼成する。次に、焼成した一部分割ハニカム焼成体の連結代が形成された側の端面を切断加工して、製造目的のハニカム構造体を作製する。即ち、上述した連結代の切断加工によって、切断分割部により一部が分割されていた一部分割ハニカム焼成体の各部分が、接合材によって既に接合された状態で分割される。一部分割ハニカム焼成体の個々に分割された部分が、それぞれ、筒状のハニカムセグメントとなる。このようなハニカムセグメント接合体は、作製が極めて簡便である。

【0064】

本実施形態のハニカム構造体100のハニカムセグメント接合体4は、複数個のハニカムセグメント6が接合層7により接合された接合体の最外周に、外周壁3を有していてよい。この外周壁3は、複数個のハニカムセグメント6が接合層7により接合された接合体の外周部分を囲繞するように配置されたものであってもよい。また、最外周に配置されたハニカムセグメントの側面が、ハニカムセグメント接合体4の外周壁3を構成してもよい。例えば、ハニカムセグメント接合体4の外周部分は、ハニカムセグメント6の側面によって構成された外周壁3と、隣接するハニカムセグメント6の側面同士を接合する接合

10

20

30

40

50

層7の端部とから構成されていてもよい。尚、本発明のハニカム構造体は、外周壁を有してもよいし、有さなくてもよい。

【0065】

外周壁3の材質は、珪素-炭化珪素複合材又は炭化珪素材を主成分とするものであることが好ましく、珪素-炭化珪素複合材又は炭化珪素材であることが更に好ましい。このような材質を用いることにより、外周壁3の体積抵抗率をハニカムセグメント6の体積抵抗率と同等の値とすることができる。

【0066】

図1～図5に示されるように、本実施形態のハニカム構造体100は、ハニカムセグメント接合体4の側面5(即ち、外周壁3の表面)に一対の電極部21,21が配設されている。本実施形態のハニカム構造体100は、一対の電極部21,21間に電圧を印加することにより、発熱する。印加する電圧は12～900Vが好ましく、64～600Vが更に好ましい。

【0067】

図1～図5に示されるように、本実施形態のハニカム構造体100は、上記一対の電極部21,21のそれぞれが、ハニカムセグメント接合体4のセル2の延びる方向に延びる帯状に形成されている。そして、セル2の延びる方向に直交する断面において、一対の電極部21,21における一方の電極部21が、一対の電極部21,21における他方の電極部21に対して、ハニカムセグメント接合体4の中心部Oを挟んで反対側に配設されている。本実施形態のハニカム構造体100は、更に、セル2の延びる方向に直交する断面において、それぞれの電極部21,21の中心角の0.5倍(中心角の0.5倍の角度)が、15～65°であることが好ましく、30～60°であることが更に好ましい。電極部をこのように構成することにより、一対の電極部21,21間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント接合体4内を流れる電流の偏りを、より効果的に抑制することができる。即ち、ハニカムセグメント接合体4内を流れる電流を、より均一に流すことができる。これによりハニカムセグメント接合体4内の発熱の偏りを抑制することができる。「電極部21の中心角」は、図5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、電極部21の両端とハニカムセグメント接合体4の中心Oとを結ぶ2本の線分により形成される角度である。つまり、セル2の延びる方向に直交する断面において、「電極部21」と、「電極部21の一方の端部と中心Oとを結ぶ線分」と、「電極部21の他方の端部と中心Oとを結ぶ線分」とにより形成される形状(例えば、扇形)における、中心Oの部分の内角である。

【0068】

また、一方の電極部21の「中心角の0.5倍の角度」は、他方の電極部21の「中心角の0.5倍の角度」に対して、0.8～1.2倍の大きさであることが好ましく、1.0倍の大きさ(即ち、同じ大きさ)であることが更に好ましい。これにより、一対の電極部21,21間に電圧を印加したときに、ハニカムセグメント接合体4内を流れる電流の偏りを、より効果的に抑制することができ、これによりハニカムセグメント接合体4内の発熱の偏りを、より効果的に抑制することができる。

【0069】

本実施形態のハニカム構造体においては、例えば、図1～図5に示されるように、電極部21は、平面状の長方形の部材を、円筒形状の外周に沿って湾曲させたような形状となっている。ここで、湾曲した電極部21を、湾曲していない平面状の部材になるように変形したときの形状を、電極部21の「平面形状」と称することにする。上記、図1～図5に示される電極部21の「平面形状」は、長方形になる。そして、「電極部の外周形状」というときは、「電極部の平面形状における外周形状」を意味する。

【0070】

本実施形態のハニカム構造体においては、図1～図5に示されるように、帯状の電極部21の外周形状が長方形であってもよいが、帯状の電極部21の外周形状が、「長方形の角部が曲線状に形成された形状」であることも好ましい態様である。また、帯状の電極部

10

20

30

40

50

21の外周形状が、「長方形の角部が直線状に面取りされた形状」であることも好ましい様である。「曲線状」と「直線状」の複合適用（長方形において、角部の少なくとも一つが「曲線状に形成された形状」となっており、且つ、角部の少なくとも一つが「直線状に面取りされた形状」となっている形状）も好ましい。

#### 【0071】

このように、電極部21の外周形状が、「長方形の角部が曲線状に形成された形状」、又は「長方形の角部が直線状に面取りされた形状」であることにより、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を更に向上させることができる。電極部の角部が直角であると、ハニカムセグメント接合体における「当該電極部の角部」付近の応力が、他の部分と比較して相対的に高くなる傾向にある。これに対し、電極部の角部を曲線状にしたり直線状に面取りしたりすると、ハニカムセグメント接合体における「当該電極部の角部」付近の応力を低下させることが可能となる。10

#### 【0072】

また、本実施形態のハニカム構造体においては、電極部が、「内角が90°未満」の角部」を有さないことが好ましい。電極部が、「内角が90°未満」の角部」を有すると、ハニカム構造体に熱衝撃を与えたときに、当該電極部の「内角が90°未満」の角部」付近において、ハニカムセグメント接合体に高い応力がかかり易いためである。

#### 【0073】

本実施形態のハニカム構造体においては、一対の電極部の厚さが、0.025～1.0mmであることが好ましく、0.025～0.7mmであることが更に好ましく、0.05～0.5mmであることが特に好ましい。このように電極部の厚さを薄くすることにより、電極部の熱容量を低くすることができ、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上させることができる。電極部の厚さが0.025mmより薄いと、ハニカムセグメント接合体に均一に電流を流すことが難しくなることがある。電極部の厚さが1.0mmより厚いと、電極部の熱容量を低くし難くなることがある。電極部の厚さは、光学顕微鏡で測定された値である。20

#### 【0074】

本実施形態のハニカム構造体が外周壁を有する場合において、外周壁の厚さが0.1～1.0mmであることが好ましく、0.2～0.8mmであることが更に好ましく、0.2～0.5mmであることが特に好ましい。外周壁の厚さをこの範囲にすることにより、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上させることができ。また、これにより、ハニカム構造体を触媒担体として用いて、触媒を担持しても、排ガスを流したときの圧力損失が大きくなり過ぎることを抑制できる。ハニカムセグメント接合体の外周壁の厚さが0.1mmより薄いと、ハニカム構造体の強度が低下することがある。ハニカムセグメント接合体の外周壁の厚さが1.0mmより厚いと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が低下することがある。また、ハニカムセグメント接合体の外周壁の厚さが1.0mmより厚いと、ハニカム構造体を触媒担体として用いて、触媒を担持した場合に、触媒を担持する隔壁の面積が小さくなることがある。外周壁の厚さは、光学顕微鏡で測定された値である。30

#### 【0075】

本実施形態のハニカム構造体においては、一対の電極部の気孔率が、30～80%であることが好ましく、30～70%であることが更に好ましく、30～60%であることが特に好ましい。電極部の気孔率がこの範囲であることにより、電極部の熱容量を低くすることができ、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上させることができる。電極部の気孔率が30%より小さいと、電極部の熱容量を低くし難くなることがある。電極部の気孔率が80%より大きいと、ハニカムセグメント接合体に均一に電流を流すことが難しくなることがある。また、電極部の気孔率が80%より大きいと、電極部の体積抵抗率が高くなり過ぎることがある。

#### 【0076】

本実施形態のハニカム構造体が外周壁を有する場合において、ハニカムセグメント接合体の外周壁の気孔率が、35～60%であることが好ましく、35～55%であることが

10

20

30

40

50

更に好ましく、35～50%であることが特に好ましい。ハニカムセグメント接合体の外周壁の気孔率がこのような範囲であることにより、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上させることができる。ハニカムセグメント接合体の外周壁の気孔率が35%より小さいと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上させる効果が低下することがある。ハニカムセグメント接合体の外周壁の気孔率が60%より大きいと、ハニカム構造体の機械的強度が低下することがある。気孔率は、水銀ポロシメータで測定した値である。

#### 【0077】

本実施形態のハニカム構造体においては、電極部21の体積抵抗率は、0.1～100cmであることが好ましく、0.1～50cmであることが、更に好ましい。電極部21の体積抵抗率をこの範囲にすることにより、一対の電極部21, 21が、高温の排ガスが流れる配管内において、効果的に電極の役割を果たす。電極部21の体積抵抗率が0.1cmより小さいと、セルの伸びる方向に直交する断面において、電極部21の両端付近のハニカムセグメント接合体の温度が上昇し易くなることがある。電極部21の体積抵抗率が100cmより大きいと、電流が流れ難くなるため、電極としての役割を果たし難くなることがある。電極部の体積抵抗率は、四端子法により測定した値である。電極部の体積抵抗率は、400における値である。

#### 【0078】

電極部21は、炭化珪素粒子及び珪素を主成分とすることが好ましく、通常含有される不純物以外は、炭化珪素粒子及び珪素を原料として形成されていることが更に好ましい。ここで、「炭化珪素粒子及び珪素を主成分とする」とは、炭化珪素粒子と珪素との合計質量が、電極部全体の質量の90質量%以上であることを意味する。このように、電極部21が炭化珪素粒子及び珪素を主成分とすることにより、電極部21の成分とハニカムセグメント接合体4の成分とが同じ成分又は近い成分（ハニカムセグメント接合体を構成する各部位の材質が炭化珪素である場合）となるため、電極部21とハニカムセグメント接合体4の熱膨張係数が同じ値又は近い値になる。また、電極部21の材質とハニカムセグメント接合体4との接合強度も高くなる。そのため、ハニカム構造体に熱応力がかかっても、電極部21がハニカムセグメント接合体4から剥れたり、電極部21とハニカムセグメント接合体4との接合部分が破損したりすることを防ぐことができる。

#### 【0079】

電極部21は、平均細孔径が5～45μmであることが好ましく、7～40μmであることが更に好ましい。電極部21の平均細孔径がこの範囲であることにより、好適な体積抵抗率が得られる。電極部21の平均細孔径が、5μmより小さいと、体積抵抗率が高くなり過ぎることがある。電極部21の平均細孔径が、45μmより大きいと、電極部21の強度が弱くなり破損し易くなることがある。平均細孔径は、水銀ポロシメータで測定した値である。

#### 【0080】

電極部21の主成分が炭化珪素粒子及び珪素である場合に、電極部21に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が10～70μmであることが好ましく、10～60μmであることが更に好ましい。電極部21に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径がこの範囲であることにより、電極部21の体積抵抗率を0.1～100cmの範囲で制御することができる。電極部21に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が、10μmより小さいと、電極部21の体積抵抗率が大きくなり過ぎることがある。電極部21に含有される炭化珪素粒子の平均粒子径が、70μmより大きいと、電極部21の強度が弱くなり破損し易くなることがある。電極部21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。

#### 【0081】

電極部21に含有される「炭化珪素粒子と珪素のそれぞれの質量の合計」に対する、電極部21に含有される珪素の質量の比率が、20～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることが更に好ましい。電極部21に含有される炭化珪素粒子と珪素

10

20

30

40

50

のそれぞれの質量の合計に対する、珪素の質量の比率が、このような範囲であることにより、電極部 21 の体積抵抗率を 0.1 ~ 100 cm の範囲で制御することができる。電極部 21 に含有される炭化珪素粒子と珪素のそれぞれの質量の合計に対する、珪素の質量の比率が、20 質量%より小さいと、体積抵抗率が大きくなり過ぎることがあり、50 質量%より大きいと、製造時に変形し易くなることがある。

#### 【0082】

本実施形態のハニカム構造体 100 は、各ハニカムセグメント 6 の隔壁の厚さ（以下、「隔壁厚さ」ともいう）が 50 ~ 260  $\mu\text{m}$  であり、70 ~ 180  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。隔壁厚さをこの範囲にすることにより、ハニカム構造体 100 を触媒担体として用いて、触媒を担持しても、排ガスを流したときの圧力損失が大きくなり過ぎることを抑制できる。隔壁厚さが 50  $\mu\text{m}$  より薄いと、ハニカム構造体の強度が低下することがある。隔壁厚さが 260  $\mu\text{m}$  より厚いと、ハニカム構造体 100 を触媒担体として用いて、触媒を担持した場合に、排ガスを流したときの圧力損失が大きくなることがある。

10

#### 【0083】

本実施形態のハニカム構造体 100 は、各ハニカムセグメント 6 のセル密度が 40 ~ 150 セル /  $\text{cm}^2$  であることが好ましく、70 ~ 100 セル /  $\text{cm}^2$  であることが更に好ましい。セル密度をこの範囲にすることにより、排ガスを流したときの圧力損失を小さくした状態で、触媒の浄化性能を高くすることができる。セル密度が 40 セル /  $\text{cm}^2$  より低いと、触媒担持面積が少なくなることがある。セル密度が 150 セル /  $\text{cm}^2$  より高いと、ハニカム構造体 100 を触媒担体として用いて、触媒を担持した場合に、排ガスを流したときの圧力損失が大きくなることがある。

20

#### 【0084】

本実施形態のハニカム構造体 100 において、各ハニカムセグメント 6 を構成する炭化珪素粒子（骨材）の平均粒子径は、3 ~ 50  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、3 ~ 40  $\mu\text{m}$  であることが更に好ましい。各ハニカムセグメント 6 を構成する炭化珪素粒子の平均粒子径をこの範囲とすることにより、各ハニカムセグメント 6 の 400 cm における体積抵抗率を 1 ~ 200 cm にすることができる。炭化珪素粒子の平均粒子径が 3  $\mu\text{m}$  より小さいと、ハニカムセグメント 6 の体積抵抗率が大きくなることがある。炭化珪素粒子の平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  より大きいと、ハニカムセグメント 6 の体積抵抗率が小さくなることがある。更に、炭化珪素粒子の平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  より大きいと、ハニカムセグメント 6 の成形体を押出成形するときに、押出成形用の口金に成形用原料が詰まることがある。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。

30

#### 【0085】

本実施形態のハニカム構造体 100 において、各ハニカムセグメント 6 の体積抵抗率は、1 ~ 200 cm であり、10 ~ 150 cm であることが好ましく、15 ~ 70 cm であることが更に好ましい。体積抵抗率が 1 cm より小さいと、例えば、200 V 以上の高電圧の電源によってハニカム構造体 100 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 cm より大きいと、例えば、200 V 以上の高電圧の電源によってハニカム構造体 100 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。

40

#### 【0086】

本実施形態のハニカム構造体 100 においては、ハニカムセグメント 6 の材質が、珪素 - 炭化珪素複合材である場合、珪素と炭化珪素との含有量の関係は、以下の通りであることが好ましい。まず、ハニカムセグメント 6 に含有される「骨材としての炭化珪素粒子の質量」を「セグメント骨材質量」とし、ハニカムセグメント 6 に含有される「結合材としての珪素の質量」を「セグメント珪素質量」とする。そのとき、「セグメント骨材質量」と、「セグメント珪素質量」との合計に対する、「セグメント珪素質量」の比率が、10 ~ 40 質量% であることが好ましく、15 ~ 35 質量% であることが更に好ましい。10 質量% より低いと、ハニカム構造体の強度が低下することがある。40 質量% より高いと、焼成時に形状を保持できないことがある。

50

## 【0087】

ハニカムセグメント6の隔壁1の気孔率は、35～60%であることが好ましく、45～55%であることが更に好ましい。気孔率が、35%未満であると、焼成時の変形が大きくなってしまうことがある。気孔率が60%を超えるとハニカム構造体の強度が低下することがある。気孔率は、水銀ポロシメータにより測定した値である。

## 【0088】

ハニカムセグメント6の隔壁1の平均細孔径は、2～15μmであることが好ましく、4～8μmであることが更に好ましい。平均細孔径が2μmより小さいと、体積抵抗率が大きくなり過ぎることがある。平均細孔径が15μmより大きいと、体積抵抗率が小さくなり過ぎることがある。平均細孔径は、水銀ポロシメータにより測定した値である。

10

## 【0089】

各ハニカムセグメント6においては、セル2の延びる方向に直交する断面におけるセル2の形状が、四角形、六角形、八角形、又はこれらの組み合わせ、であることが好ましい。セル形状をこのようにすることにより、ハニカム構造体100に排ガスを流したときの圧力損失が小さくなり、触媒の浄化性能が優れたものとなる。

## 【0090】

ハニカムセグメントの形状は特に限定されず、複数個のハニカムセグメントの側面同士を接合層により接合することができる形状であればよい。具体的には、セルの延びる方向に垂直な断面の形状が、多角形（四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等）の筒状であることが好ましい。また、ハニカムセグメントの形状は、一のハニカムセグメントと、他のハニカムセグメントとで異なっていてもよい。例えば、ハニカムセグメント接合体の断面の形状が円形である場合に、それぞれのハニカムセグメントの形状が以下のような形状であってもよい。まず、ハニカムセグメント接合体の上記断面の中心を含む位置に配置されるハニカムセグメントの断面の形状を、六角形とする。ここで、上述した断面の形状が六角形のハニカムセグメントを、「六角ハニカムセグメント」とする。そして、その他のハニカムセグメントの断面の形状を、六角ハニカムセグメントの各頂点から、ハニカムセグメント接合体の外周に対して垂線を引き、この垂線とハニカムセグメント接合体の外周とによって囲まれる形状とする。また、ハニカムセグメントは、ハニカムセグメントの側面を構成する特定の壁面（即ち、隔壁以外の壁面）を有しておらず、セルを区画形成する隔壁の一部が、ハニカムセグメントの側面を構成していてもよい。

20

## 【0091】

ハニカムセグメント接合体4の形状は特に限定されず、例えば、底面が円形の筒状（円筒形状）、底面がオーバル形状の筒状（橢円筒形状）、底面が多角形（四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等）の筒状（角柱状）等の形状とすることができます。また、ハニカム構造体の大きさは、底面の面積が2000～20000mm<sup>2</sup>であることが好ましく、4000～10000mm<sup>2</sup>であることが更に好ましい。また、ハニカム構造体（換言すれば、ハニカムセグメント接合体）の中心軸方向（セルの延びる方向）の長さは、50～200mmであることが好ましく、75～150mmであることが更に好ましい。

30

## 【0092】

本実施形態のハニカム構造体100のアイソスタティック強度は、1MPa以上であることが好ましく、3MPa以上であることが更に好ましい。アイソスタティック強度は、値が大きいほど好ましいが、ハニカム構造体100の材質、構造等を考慮すると、6MPa程度が上限となる。アイソスタティック強度が1MPa未満であると、ハニカム構造体を触媒担体等として使用する際に、破損し易くなることがある。アイソスタティック強度は水中にて静水圧をかけて測定した値である。

40

## 【0093】

本発明のハニカム構造体は、触媒担体として使用することができ、本発明のハニカム構造体に、公知の触媒を公知の方法で担持することにより、排ガス処理用の触媒として使用することができる。

## 【0094】

50

## (2) ハニカム構造体の製造方法：

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法の一の実施形態について説明する。本実施形態のハニカム構造体の製造方法は、これまでに説明した本発明のハニカム構造体を製造する方法である。即ち、本実施形態のハニカム構造体の製造方法は、ハニカムセグメント接合体と、この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を製造する方法である。なお、ハニカムセグメント接合体は、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筒状のハニカムセグメントを複数個有するとともに、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。本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、接合層が、炭化珪素の粒子が珪素を結合材として結合された多孔体に、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれたものとなるように、接合層を作製する。例えば、接合層を形成する接合材として、炭化珪素（炭化珪素粉末）と、珪素（珪素粉末）と、カーボン纖維と、以下の金属及び金属化合物のうちの少なくとも一方からなる粉末と、が含まれたものを用いる製造方法を挙げることができる。上記金属としては、ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属を挙げることができる。上記金属化合物としては、ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属元素を含む金属化合物を挙げることができる。このような金属及び金属化合物のうちの少なくとも一方からなる粉末としては、例えば、ニッケル粉末、ジルコニウム粉末を挙げができる。この接合材に含まれるカーボン纖維が珪化され、接合層中に、-SiCからなる導電性無機纖維が生成される。また、ニッケル粉末やジルコニウム粉末などにより、接合層中に、金属珪化物、例えば、ニッケルシリサイド、又はジルコニウムシリサイドが生成される。このような方法によれば、本発明のハニカム構造体を簡便且つ安価に製造することができる。ニッケル及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一の金属元素を含む金属化合物が、金属酸化物、及び金属珪化物のうちの少なくとも一方であることが好ましい。10

## 【0095】

なお、本発明のハニカム構造体を製造する方法については、上述した製造方法に限定されることはない。例えば、接合材は、炭化珪素（炭化珪素粉末）と、珪素（珪素粉末）と、-SiCからなる導電性無機纖維と、金属珪化物とが予め含まれたものであってもよい。即ち、接合層を形成するための接合材としては、ハニカムセグメントの側面に塗工され、乾燥、焼成などの工程を経て得られた接合層中に、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物が含まれるように調製されたものであればよい。30

## 【0096】

以下、本実施形態のハニカム構造体の製造方法について、更に詳細に説明する。なお、本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、ハニカムセグメントの作製方法、及び電極部の作製方法については、以下の方法に限定されることはない。例えば、ハニカムセグメント、及び電極部は、従来公知のハニカム構造体の製造方法に準じて、適宜変更可能である。

## 【0097】

まず、炭化珪素粉末（炭化珪素）に、珪素粉末（珪素）、バインダ、界面活性剤、造孔材、水等を添加して、ハニカムセグメント用の成形原料を作製する。炭化珪素粉末の質量と珪素の質量との合計に対して、珪素の質量が10～40質量%となるようにすることが好ましい。炭化珪素粉末における炭化珪素粒子の平均粒子径は、3～50μmが好ましく、3～40μmが更に好ましい。珪素粒子（珪素粉末）の平均粒子径は、1～35μmであることが好ましい。炭化珪素粒子及び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。炭化珪素粒子は、炭化珪素粉末を構成する炭化珪素の微粒子であり、珪素粒子は、珪素粉末を構成する珪素の微粒子である。なお、これは、ハニカムセグメントの材質を、珪素-炭化珪素系複合材とする場合の成形原料の配合であり、ハニカムセグメントの材質を炭化珪素とする場合には、珪素は添加しない。

## 【0098】

10

20

30

40

50

バインダとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、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。バインダの含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、2.0~10.0質量部であることが好ましい。

#### 【0099】

水の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、20~60質量部であることが好ましい。

#### 【0100】

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、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテ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て使用してもよい。界面活性剤の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1~2.0質量部であることが好ましい。

#### 【0101】

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、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.5~10.0質量部であることが好ましい。造孔材の平均粒子径は、10~30μmであることが好ましい。10μmより小さいと、気孔を十分形成できないことがある。30μm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。

#### 【0102】

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ができる。

#### 【0103】

次に、坯土を押出成形してハニカムセグメントの成形体を形成する。押出成形に際しては、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。ハニカムセグメントの成形体は、流体の流路となる複数のセルを区画形成する隔壁を有する柱状の構造である。ハニカムセグメントの成形体は、接合体を構成するセグメントの個数に応じて、複数個形成する。ハニカムセグメントの成形体は、その側面に外壁を有していてもよい。

#### 【0104】

ハニカムセグメントの成形体の隔壁厚さ、セル密度、外壁の厚さ等は、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セグメントの構造に合わせて適宜決定することができる。

#### 【0105】

得られたハニカムセグメントの成形体について、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。

#### 【0106】

ハニカムセグメントの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

10

20

30

40

50

(両端部)を切断して所望の長さとすることが好ましい。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。

【0107】

次に、ハニカムセグメントの成形体を乾燥させることが好ましい。このときの乾燥条件は、50～200とすることが好ましい。

【0108】

次に、乾燥後のハニカムセグメントの成形体について、バインダ等を除去するため、仮焼成を行うことが好ましい。仮焼成は大気雰囲気において、400～500で、0.5～20時間行うことが好ましい。

【0109】

次に、仮焼後のハニカムセグメントの成形体を、焼成することが好ましい。焼成条件は、アルゴン等の不活性雰囲気において、1400～1500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、1200～1350で、1～10時間、酸素化処理を行うことが好ましい。仮焼成、焼成及び酸素化処理の方法は特に限定されず、電気炉、ガス炉等を用いることができる。

10

【0110】

上記方法で、焼成後のハニカムセグメントを複数個作成することが好ましい。

【0111】

次に、ハニカムセグメントを接合する接合層を形成するための接合材を作製する。本実施形態のハニカム構造体を製造する際には、接合材として、炭化珪素と、珪素と、カーボン繊維と、ニッケル又はジルコニウムと、が含まれたものを用いる。なお、上述したように、ニッケル及びジルコニウムは、これらの金属元素を含む金属化合物として用いることもできる。以下の製造方法では、ニッケル粉末又はジルコニウム粉末を使用した製造方法の例を説明する。

20

【0112】

接合材は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、及びニッケル粉末又はジルコニウム粉末に、所定の添加物を添加し、混練して形成することが好ましい。接合材には、アルカリ土類金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{SiO}_2$ からなる酸化物を更に加えてもよい。具体的には、炭化珪素粉末(炭化珪素)に、珪素粉末(珪素)、カーボン繊維、ニッケル粉末(又はジルコニウム粉末)、バインダ、保湿剤、界面活性剤、造孔材、水等を添加して、混練して接合材を作製する。ニッケル粉末とジルコニウム粉末とは併用してもよい。炭化珪素粉末、珪素粉末の使用量については、本実施形態のハニカム構造体の接合層の説明にて好ましい範囲として挙げられた、各成分の体積比率を満たすように調節することが好ましい。カーボン繊維は、珪化することにより、接合層中に、-SiCからなる導電性無機繊維として存在する。カーボン繊維の量は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、及びニッケル粉末の合計体積に対して、3～25体積%であることが好ましく、8～20体積%であることが更に好ましい。

30

【0113】

炭化珪素粉末における炭化珪素粒子の平均粒子径は、10～60 $\mu\text{m}$ が好ましく、10～50 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。珪素粉末における珪素粒子の平均粒子径は、2～20 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ニッケル粉末におけるニッケル粒子及びジルコニウム粉末におけるジルコニウム粒子の平均粒子径は、0.1～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。炭化珪素粒子、珪素粒子、ニッケル粒子、及びジルコニウム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。珪素粒子は、不純物を含み、珪素含有量が90.0～99.9at% (原子百分率)であることが好ましい。不純物としては、Fe、Al、Ca、B、Pなどを挙げることができる。

40

【0114】

カーボン繊維は、平均繊維長が、0.3mm以上であることが好ましく、0.3～5mmであることが更に好ましく、1～5mmであることが特に好ましい。また、カーボン繊維は、平均繊維径が、2～20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～15 $\mu\text{m}$ であることが更

50

に好ましい。また、このカーボン繊維は、質量比で90%以上が炭素で構成された繊維であることが好ましい。

【0115】

バインダとしては、ハニカムセグメントの成形原料と同様のものを用いることができる。バインダの含有量は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、ニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）の合計質量を100質量部としたときに、0.1~5.0質量部であることが好ましい。

【0116】

保湿剤としては、グリセリン等を挙げることができる。保湿剤の含有量は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、ニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）の合計質量を100質量部としたときに、1~10質量部であることが好ましい。

10

【0117】

水の含有量は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、ニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）の合計質量を100質量部としたときに、20~80質量部であることが好ましい。

【0118】

界面活性剤や造孔材についても、ハニカムセグメントの成形原料と同様のものを用いることができる。界面活性剤の含有量は、炭化珪素粉末、珪素粉末、カーボン繊維、ニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）の合計質量を100質量部としたときに、0.1~10質量部であることが好ましい。造孔材の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、1~20質量部であることが好ましい。

20

【0119】

また、上述したように、接合材には、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加えてもよい。このような酸化物としては、例えば、コーデュライト粉末を挙げることができる。このような酸化物粉末は、珪素粉末、炭化珪素粉末、カーボン繊維、ニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）の合計体積を100体積部とした場合に、1~10体積部であることが好ましい。

【0120】

接合材は、上述した材料を混合してペースト状に調製することが好ましい。

【0121】

次に、複数個のハニカムセグメントの側面同士を、接合材で接合しながら所定の形状に組み合わせて、ハニカムセグメントの接合体を作製する。

30

【0122】

ハニカムセグメントの接合体を作製した後に、ハニカムセグメントの接合体を乾燥させることが好ましい。このときの乾燥条件は、50~200とすることが好ましい。

【0123】

次に、乾燥後のハニカムセグメントの接合体について、接合材中のバインダ等を除去するため、仮焼成を行うことが好ましい。仮焼成は大気雰囲気において、400~500で、0.5~20時間行うことが好ましい。

【0124】

次に、仮焼後のハニカムセグメントの接合体を、焼成して接合体を得ることが好ましい。この焼成により、複数個のハニカムセグメントが接合層により強固に接合される。焼成条件は、アルゴン等の不活性雰囲気において、1400~1500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、1200~1350で、1~10時間、酸素化処理を行うことが好ましい。仮焼成、焼成及び酸素化処理の方法は特に限定されず、電気炉、ガス炉等を用いることができる。本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、接合材に、珪素、カーボン繊維、及びニッケル粉末（又はジルコニウム粉末）が含まれているため、上記焼成の際に、カーボン繊維が珪化して $-SiC$ からなる導電性無機繊維が生成される。また、ニッケル粉末及びジルコニウム粉末は、金属珪化物となる。このような接合層は、応力に対して、破断し難く、更に、応力が加わっ

40

50

た際に、接合層によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。即ち、曲げ応力などの応力が加わった際に、接合層によって接合された部分の電気抵抗値が上昇し難い。したがって、このようなハニカムセグメント接合体に電極部を配設してハニカム構造体を製造すると、接合層を経由してハニカムセグメント接合体全体に良好に電流が流れ、ハニカムセグメント接合体を均等に発熱させることができる。また、カーボン繊維を珪化させて - SiC からなる導電性無機繊維を生成しているため、 - SiC からなる導電性無機繊維を接合材に予め含有させるよりも、製造コストを低減することができる。

#### 【0125】

尚、ハニカムセグメントの成形体を乾燥した後に、接合材を用いてハニカムセグメントの成形体を接合し、その後、ハニカムセグメントの成形体及び接合材を焼成してもよい。この場合、電極部形成原料を塗布した後に、再度焼成を行うため、焼成回数は全体で2回になる（2回焼成）。また、ハニカムセグメントの成形体を乾燥した後に、接合材を用いてハニカムセグメントの成形体を接合し、その後、ハニカムセグメントの成形体及び接合材を乾燥させ、焼成前に、電極部形成原料を塗布してもよい。この場合、電極部形成原料を塗布した後に、初めての焼成を行うため、焼成回数は全体で1回になる（1回焼成）。

#### 【0126】

次に、得られた接合体の外周部分を、所定の形状に研削加工してもよい。また、外周壁を形成する場合には、得られた接合体、又は、研削加工した接合体の外周面に、外周コート材を塗布して、外周壁の前駆体を作製してもよい。

#### 【0127】

外周コート材は、以下の方法で調製することが好ましい。外周コート材の主成分を、炭化珪素及び珪素とする場合、炭化珪素粉末及び珪素粉末に、所定の添加物を添加し、混練して、ペースト状の外周コート材を形成することが好ましい。

#### 【0128】

更に具体的には、炭化珪素粉末（炭化珪素）に、珪素粉末（珪素）、バインダ、界面活性剤、造孔材、水等を添加して、混練して外周コート材を作製することが好ましい。炭化珪素粉末及び珪素の合計質量を100質量部としたときに、珪素の質量が20～50質量部となるようにすることが好ましい。炭化珪素粉末における炭化珪素粒子の平均粒子径は、3～70μmが好ましい。珪素粉末（珪素）の平均粒子径は、2～20μmであることが好ましい。2μmより小さいと、体積抵抗率が小さくなり過ぎることがある。20μmより大きいと、体積抵抗率が大きくなり過ぎることがある。炭化珪素粒子及び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。炭化珪素粒子は、炭化珪素粉末を構成する炭化珪素の微粒子であり、珪素粒子は、珪素粉末を構成する珪素の微粒子である。

#### 【0129】

バインダとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシセルロース、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セルロースとを併用することが好ましい。バインダの含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～5.0質量部であることが好ましい。

#### 【0130】

水の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、15～60質量部であることが好ましい。

#### 【0131】

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て使用してもよい。界面活性剤の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～2.0質量部であることが好ましい。

#### 【0132】

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

10

20

30

40

50

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、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～15.0質量部であることが好ましい。造孔材の平均粒子径は、10～30μmであることが好ましい。

【0133】

次に、上記方法で調製した外周コート材を、接合体、又は、研削加工した接合体の外周面に塗布することが好ましい。塗布方法は、特に限定されず、例えば、ヘラで塗布することができる。

【0134】

次に、電極部を形成するための電極部形成原料を調合する。電極部の主成分を、炭化珪素及び珪素とする場合、電極部形成原料は、炭化珪素粉末及び珪素粉末に、所定の添加物を添加し、混練して調合することが好ましい。

【0135】

具体的には、炭化珪素粉末（炭化珪素）に、珪素粉末（珪素）、バインダ、保湿剤、界面活性剤、造孔材、水等を添加して、混練して電極部形成原料を作製する。炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、珪素粉末の質量が10～50質量部となるようにすることが好ましい。炭化珪素粉末における炭化珪素粒子の平均粒子径は、10～70μmが好ましい。珪素粉末（珪素）の平均粒子径は、1～20μmであることが好ましい。1μmより小さいと、体積抵抗率が小さくなり過ぎることがある。20μmより大きいと、体積抵抗率が大きくなり過ぎることがある。炭化珪素粒子及び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。炭化珪素粒子は、炭化珪素粉末を構成する炭化珪素の微粒子であり、珪素粒子は、珪素粉末を構成する珪素の微粒子である。

【0136】

バインダとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、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。バインダの含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～5.0質量部であることが好ましい。

【0137】

保湿剤としては、グリセリン等を挙げることができる。保湿剤の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、1～10質量部であることが好ましい。

【0138】

水の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、15～60質量部であることが好ましい。

【0139】

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て使用してもよい。界面活性剤の含有量は、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～2.0質量部であることが好ましい。

【0140】

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、炭化珪素粉末及び珪素粉末の合計質量を100質量部としたときに、0.1～10質量部であることが好ましい。造孔材の平均粒子径は、5～50μmであることが好ましい。5μmより小さいと、気孔を十分形成できないことがある。50μmより大きいと、大気孔ができやすくなり、強度低下を起こすことがある。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。

【0141】

10

20

30

40

50

次に、炭化珪素粉末（炭化珪素）、珪素粉末（珪素）、バインダ、保湿剤、界面活性剤、造孔材、水等を混合して得られた混合物を混練して、ペースト状の電極部形成原料とすることが好ましい。混練の方法は特に限定されず、例えば、縦型の搅拌機を用いることができる。

【0142】

次に、得られた電極部形成原料を、接合体の外周壁の前駆体（塗布した外周コート材を乾燥させたもの）の表面に塗布することが好ましい。電極部形成原料を外周壁の前駆体の表面に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、印刷方法を用いることができる。また、電極部形成原料は、上記本発明のハニカム構造体における電極部の形状及び配置になるように、接合体の側面に塗布することが好ましい。

10

【0143】

また、電極部形成原料を外周壁の前駆体の表面（換言すれば、接合体の側面）に塗布する際に、形成される電極部の外周形状が所望の形状になるように、塗膜の形状を決めることが好ましい。例えば、塗膜が、長方形の少なくとも一の角部が曲線状に形成された形状、又は長方形の少なくとも一の角部が直線状に面取りされた形状となるようにすることも、好ましい態様である。

【0144】

電極部の厚さは、電極部形成原料を塗布するときの厚さを調整することにより、所望の厚さとすることができます。このように、電極部形成原料を外周壁の前駆体の表面に塗布し、乾燥、焼成するだけで電極部を形成することができるため、非常に容易に電極部を形成することができる。

20

【0145】

次に、接合体の外周壁の前駆体の表面に塗布した電極部形成原料を乾燥させることが好ましい。これにより、乾燥後の「電極部形成原料が塗布されたハニカムセグメントの接合体」を得ることができる。乾燥条件は、50～200とすることが好ましい。

【0146】

そして、乾燥後の「電極部形成原料が塗布されたハニカムセグメントの接合体」を焼成して、本発明のハニカム構造体とすることが好ましい。

【0147】

また、焼成の前に、バインダ等を除去するため、仮焼成を行うことが好ましい。仮焼成は大気雰囲気において、400～500で、0.5～20時間行うことが好ましい。仮焼成及び焼成の方法は特に限定されず、電気炉、ガス炉等を用いて焼成することができる。焼成条件は、アルゴン等の不活性雰囲気において、1400～1500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、1200～1350で、1～10時間、酸素化処理を行うことが好ましい。

30

【0148】

上述したように、本実施形態のハニカム構造体の製造方法は、接合材として、炭化珪素と、珪素と、カーボン繊維と、ニッケル又はジルコニウムと、が含まれたものを用いるものであれば、例えば、以下のような製造方法であってもよい。

【0149】

まず、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隔壁と、最外周に位置する外周壁とを有する筒状のハニカム成形体を作製する。ハニカム成形体は、ハニカムセグメント用の成形原料と同様に構成された成形原料を混練して坯土を形成し、この坯土を押出成形して得ることができる。この際、ハニカム成形体は、セルの延びる方向の断面の形状が、製造目的のハニカム構造体のハニカムセグメント接合体（即ち、複数個のハニカムセグメントを接合層によって接合したハニカムセグメント接合体）と同じ形状のものとする。

40

【0150】

次に、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得る。乾燥方法についても、上述したハニカムセグメントの成形体を乾燥する方法と同様の方法によって行うことが

50

できる。次に、得られたハニカム乾燥体の側面の第一の領域及び第二の領域に、電極部形成原料をそれぞれ塗工し、塗工した電極部形成原料を乾燥及び焼成して、電極付きハニカム焼成体を得る。上述したハニカム乾燥体の側面の第一の領域及び第二の領域は、製造するハニカム構造体において、ハニカムセグメント接合体の側面に、一対の電極部を配設する領域であることが好ましい。電極部を形成するための電極部形成原料も、上述したハニカム構造体の製造方法における電極部形成原料と同様の方法により調合することができる。このようにして得られた電極付きハニカム焼成体は、製造目的のハニカム構造体と同じ断面形状であるが、複数個のハニカムセグメントが接合されたものではなく、一体型のハニカム焼成体に一対の電極部が配設されたものである。

## 【0151】

10

次に、得られた電極付きハニカム焼成体の第一端面側又は第二端面側の一部に連結代を残した状態で、電極付きハニカム焼成体のセルの延びる方向に、電極付きハニカム焼成体を複数個に分割するための切断分割部を形成して一部分割ハニカム焼成体を得る。即ち、上記切断分割部を形成することによって、電極付きハニカム焼成体の連結代以外の部分を分割する。切断分割部は、製造目的のハニカム構造体のハニカムセグメント接合体において、接合層が配置される部分とする。

## 【0152】

20

次に、得られた一部分割ハニカム焼成体の切断分割部内に、ペースト状の接合材を充填する。この際、接合材として、炭化珪素と、珪素と、カーボン繊維と、ニッケル又はジルコニウムと、が含まれたものを用いるものを用いる。接合材は、上述したハニカム構造体の製造方法における接合材と同様の方法により調合することができる。

## 【0153】

次に、接合材を充填した一部分割ハニカム焼成体を乾燥及び焼成する。次に、焼成した一部分割ハニカム焼成体の連結代が形成された側の端面を切断加工して、製造目的であるハニカム構造体を作製する。即ち、上述した連結代の切断加工によって、切断分割部により一部が分割されていた一部分割ハニカム焼成体の各部分が、接合材によって既に接合された状態で分割される。一部分割ハニカム焼成体の個々に分割された部分が、それぞれ、筒状のハニカムセグメントとなる。このような製造方法によれば、上述した連結代の切断加工によって、所望のハニカムセグメント接合体を極めて簡便に製造することができる。

## 【0154】

30

また、上述したように、本発明のハニカム構造体を製造する方法は、これまでに説明した製造方法に限定されることはない。例えば、接合材に、-SiCからなる導電性無機繊維を予め含有させてもよいし、接合材に、金属珪化物を予め含有させてもよい。

## 【実施例】

## 【0155】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0156】

## (実施例1)

まず、ハニカムセグメント接合体のハニカムセグメントの部分を作製するためのハニカム成形原料を調製した。ハニカム成形原料は、5 μmの珪素粉末を6 kg、30 μmの炭化珪素粉末を14 kg、4 μmのコーチェライト粉末を1 kg、メチルセルロースを1.6 kg、水を8 kg、をニーダー混練して調製した。

## 【0157】

次に、得られたハニカム成形原料を真空土練して坯土を得、得られた坯土を、ハニカム状に押出成形して、ハニカム成形体を得た。次に、得られたハニカム成形体を120 °で乾燥させ、ハニカム乾燥体を得た。

## 【0158】

次に、電極部を形成するための電極部形成原料を調製した。電極部形成原料は、平均粒子径5 μmの珪素粉末、平均粒子径50 μmの炭化珪素粉末、平均粒子径2 μmのコーチ

40

50

エライト粉末、メチルセルロース、ポリアクリル酸系分散剤、グリセリン、及び水を混練して調製した。珪素粉末は35g、炭化珪素粉末は65g、コーデュライト粉末は5g、メチルセルロースは0.5g、ポリアクリル酸系分散剤は0.1g、グリセリンは10g、水は40gとした。

【0159】

次に、ハニカム乾燥体の側面に、得られた電極部形成原料を塗布し、80で乾燥して、電極形成原料付きハニカム乾燥体を得た。電極形成原料付きハニカム乾燥体を脱脂し、焼成して、電極付きハニカム焼成体を作製した。脱脂は、450の大気中で、5時間行った。焼成は、1450のアルゴン雰囲気中で、2時間行った。

【0160】

得られた電極付きハニカム焼成体の片方の端面側の端部に連結代を残した状態で、電極付きハニカム焼成体のセルの延びる方向に、電極付きハニカム焼成体を複数個に分割するための切断分割部を形成して、一部分割ハニカム焼成体を得た。

【0161】

次に、珪素粉末、炭化珪素粉末、ニッケル粉末、カーボン纖維、樹脂粉末、メチルセルロース、グリセリン、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、水をミキサーで混練して、ペースト状の接合材を調製した。珪素粉末としては、平均粒子径5μmで、密度2.33g/cm<sup>3</sup>の珪素粉末を262g用いた。炭化珪素粉末としては、平均粒子径43μmで、密度3.17g/cm<sup>3</sup>の炭化珪素粉末を116g用いた。ニッケル粉末としては、平均粒子径1μmのニッケル粉末を26g用いた。カーボン纖維としては、平均纖維径12μm、平均纖維長3mmのカーボン纖維を49g用いた。樹脂粉末としては、平均粒子径100μmで、密度0.02g/cm<sup>3</sup>の樹脂粉末を30g用いた。また、メチルセルロースの使用量は2.5g、グリセリンの使用量は50g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルの使用量は5g、水の使用量は250gとした。なお、全ての実施例及び比較例において、接合材の作製に使用した炭化珪素粉末として、-SiCの炭化珪素の粒子からなる粉末を用いた。

【0162】

得られた接合材を、一部分割ハニカム焼成体の切断分割部に圧入し、接合材を圧入した一部分割ハニカム焼成体を、乾燥し、脱脂し、焼成し、酸素化処理した。乾燥は80で行った。脱脂は、400の大気中で行った。焼成は、1450のアルゴン雰囲気中で行った。酸素化処理は、1200の大気中で行った。上記した乾燥、脱脂、焼成、及び酸素化処理を経て、接合材によって、接合層が形成された。この接合層は、骨材である炭化珪素粒子が、珪素を結合材として、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、-SiCからなる導電性無機纖維、及び金属珪化物としてのニッケルシリサイド(NiSi<sub>2</sub>)が含まれたものであった。

【0163】

次に、一部分割ハニカム焼成体における、連結代が形成された片側の端部を、端面加工することにより除去した。このようにして、筒状のハニカムセグメント接合体と、この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を製造した。このように、実施例1では、一部分割ハニカム焼成体の連結代を除去することにより、複数個の筒状のハニカムセグメントが、既に接合層によって接合された状態のハニカムセグメント接合体を得ることができた。実施例1のハニカム構造体は、例えば、図8及び図9のハニカム構造体400と同様に構成されたものである。

【0164】

接合層中には、上述したように、カーボン纖維が珪化することにより、-SiCからなる導電性無機纖維が形成されていた。この-SiCからなる導電性無機纖維の密度は、3.17g/cm<sup>3</sup>であった。以下、カーボン纖維が珪化することにより形成された-SiCからなる導電性無機纖維を、「導電性無機纖維」、又は単に「無機纖維」ということがある。また、接合層は、金属珪化物としてニッケルシリサイドを含有するものであった。ニッケルシリサイドの密度は、4.83g/cm<sup>3</sup>であった。また、無機纖維(即

10

20

30

40

50

ち、導電性無機纖維)の平均纖維径は12μmであり、平均纖維長は3mmであった。

#### 【0165】

各ハニカムセグメントは、隔壁の厚さが101.6μmで、セル密度が、93個/cm<sup>2</sup>であった。また、ハニカムセグメント接合体の端面の直径は、100mmで、セルの延びる方向の長さは、100mmであった。

#### 【0166】

ここで、表1に、実施例1にて使用した接合材の構成を示す。即ち、表1の珪素の「量(体積%)」欄に、珪素、金属珪化物、炭化珪素粒子、及び無機纖維の合計体積に占める、珪素の体積の割合(体積%)を示す。また、表1の金属珪化物の「種類」欄に、金属珪化物の成分を示す。表1の金属珪化物の「量(体積%)」欄に、珪素、金属珪化物、炭化珪素粒子、及び無機纖維の合計体積に占める、金属珪化物の体積の割合(体積%)を示す。また、表1の炭化珪素粒子の「量(体積%)」欄に、珪素、金属珪化物、炭化珪素粒子、及び無機纖維の合計体積に占める、炭化珪素粒子の体積の割合(体積%)を示す。表1の炭化珪素粒子の「粒子径(μm)」欄に、炭化珪素粒子の平均粒子径を示す。また、表1の無機纖維の「種類」欄に、無機纖維の成分を示す。無機纖維の種類が「-SiC」の場合には、無機纖維は、導電性無機纖維であるといえる。表1の無機纖維の「纖維量(体積%)」欄に、珪素、金属珪化物、炭化珪素粒子、及び無機纖維の合計体積に占める、無機纖維の体積の割合(体積%)を示す。また、表2に、無機纖維の種類、纖維長(μm)、纖維径(μm)、及び纖維量(体積%)を示す。各実施例及び比較例のハニカム構造体の接合層を、XRD(X線回折法)により定量分析した結果、上述した、珪素、金属珪化物、炭化珪素、及び無機纖維のそれぞれの量と同じ結果が得られた。接合層のXRDによる定量分析は、XRD(X線回折法)により測定したXRDパターンをWPPD法によりフィッティングすることにより求めた。

#### 【0167】

表2の「纖維長(μm)」とは、無機纖維の平均纖維長のことであり、「纖維径(μm)」とは、無機纖維の平均纖維径のことである。無機纖維の平均纖維長(μm)の測定方法は以下の通りである。まず、接合層を、走査型電子顕微鏡(SEM)により撮像する。走査型電子顕微鏡による撮像は、0.5mm×20mmの視野について200倍の倍率で撮影する。次に、撮像した断面画像を、解析ソフト(日本ビジュアルサイエンス社製 Image-Pro(商品名))で解析し、接合層に含まれる無機纖維の長さ(纖維長)を計測する。無機纖維の纖維長の計測は、断面画像中に映し出される無機纖維の纖維長を、無作為に50点測定し、測定した纖維長の平均値を、接合層に含まれる無機纖維の平均纖維長とする。また、無機纖維の平均纖維径(μm)の測定方法は以下の通りである。まず、接合層を、走査型電子顕微鏡(SEM)により撮像する。次に、撮像した断面画像を、解析ソフト(日本ビジュアルサイエンス社製 Image-Pro(商品名))で解析し、接合層に含まれる無機纖維の直径(纖維径)を計測する。無機纖維の纖維径の計測は、断面画像中に映し出される無機纖維の纖維径を、無作為に50点測定し、測定した纖維径の平均値を、接合層に含まれる無機纖維の平均纖維径とする。

#### 【0168】

10

20

30

【表1】

	珪素 (体積%)	金属珪化物		炭化珪素粒子		無機纖維		纖維状でない酸化物 (体積部)	
		種類	量 (体積%)	量 (体積%)	粒子径 ( $\mu$ m)	種類	纖維量 (体積%)	種類	量 (体積%)
実施例1	36	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例2	38	NiSi <sub>2</sub>	7	16	43	$\beta$ -SiC	39	-	-
実施例3	36	NiSi <sub>2</sub>	7	34	43	$\beta$ -SiC	23	-	-
実施例4	36	NiSi <sub>2</sub>	7	39	43	$\beta$ -SiC	18	-	-
実施例5	35	NiSi <sub>2</sub>	7	48	43	$\beta$ -SiC	10	-	-
実施例6	37	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	32	-	-
実施例7	37	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	32	-	-
実施例8	37	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	32	-	-
実施例9	38	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	31	-	-
実施例10	11	NiSi <sub>2</sub>	7	50	43	$\beta$ -SiC	32	-	-
実施例11	14	NiSi <sub>2</sub>	7	46	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例12	25	NiSi <sub>2</sub>	7	35	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例13	49	NiSi <sub>2</sub>	7	11	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例14	39	NiSi <sub>2</sub>	2	29	43	$\beta$ -SiC	29	-	-
実施例15	25	NiSi <sub>2</sub>	13	29	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例16	43	ZrSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	26	-	-
実施例17	25	NiSi <sub>2</sub>	7	35	56	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例18	25	NiSi <sub>2</sub>	7	35	83	$\beta$ -SiC	33	-	-
実施例19	37	NiSi <sub>2</sub>	7	24	12	$\beta$ -SiC	32	-	-
実施例20	15	NiSi <sub>2</sub>	7	46	43	$\beta$ -SiC	32	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	5
実施例21	16	NiSi <sub>2</sub>	7	46	43	$\beta$ -SiC	31	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	10
実施例22	36	NiSi <sub>2</sub>	7	24	43	$\beta$ -SiC	33	-	-
比較例1	40	-	-	60	43	-		MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	5
比較例2	50	-	-	40	43	アルミナ/ムライト	10	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	2
比較例3	50	-	-	46	43	$\beta$ -SiC	4	-	-

【0169】

【表2】

	無機纖維			
	種類	纖維長 (mm)	纖維径 ( $\mu$ m)	纖維量 (体積%)
実施例1	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例2	$\beta$ -SiC	3	12	39
実施例3	$\beta$ -SiC	3	12	23
実施例4	$\beta$ -SiC	3	12	18
実施例5	$\beta$ -SiC	3	12	10
実施例6	$\beta$ -SiC	1	12	32
実施例7	$\beta$ -SiC	0.5	12	32
実施例8	$\beta$ -SiC	0.3	12	32
実施例9	$\beta$ -SiC	0.1	12	31
実施例10	$\beta$ -SiC	3	12	32
実施例11	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例12	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例13	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例14	$\beta$ -SiC	3	12	29
実施例15	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例16	$\beta$ -SiC	3	12	26
実施例17	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例18	$\beta$ -SiC	3	12	33
実施例19	$\beta$ -SiC	3	12	32
実施例20	$\beta$ -SiC	3	12	32
実施例21	$\beta$ -SiC	3	12	31
実施例22	$\beta$ -SiC	3	12	33
比較例1		-		
比較例2	アルミナ/ムライト	0.21	8	10
比較例3	$\beta$ -SiC	3	12	4

10

20

30

## 【0170】

## (実施例2)

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  $\mu$  mの珪素粉末（密度2.33 g / cm<sup>3</sup>）を280 g用いた。平均粒子径4.3  $\mu$  mの炭化珪素粉末（密度3.17 g / cm<sup>3</sup>）を75 g用いた。平均粒子径1  $\mu$  mのニッケル粉末を25 g用いた。平均纖維径12  $\mu$  m、平均纖維長3 mmのカーボン纖維を59 g用いた。平均粒子径100  $\mu$  mの樹脂粉末（密度0.02 g / cm<sup>3</sup>）を30 g用いた。メチルセルロースを2.5 g、グリセリンを50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを5 g、水を250 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2のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は12  $\mu$  mであり、平均纖維長は3 mmであった。

40

## 【0171】

## (実施例3)

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  $\mu$  mの珪素粉末（密度2.33 g / cm<sup>3</sup>）を239 g用いた。平均粒子径4.3  $\mu$  mの炭化珪素粉末（密度3.17 g / cm<sup>3</sup>）を172 g用いた。平均粒子径1  $\mu$  mのニッケル粉末を27 g用いた。平均纖維径12  $\mu$  m、平均纖維長3 mmのカーボン纖維を36 g用いた。平均粒子径100  $\mu$  mの樹脂粉末（密度0.02 g / cm<sup>3</sup>）を30 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3のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は12  $\mu$  mであり、平均纖維長は3 mmであった。

50

$\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 3 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン繊維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機繊維」の平均繊維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均繊維長は 3 mm であった。

【0172】

(実施例 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  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 225 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 (密度 3.17  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 201 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 28 g 用いた。平均繊維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長 3 mm のカーボン繊維を 29 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 4 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン繊維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機繊維」の平均繊維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均繊維長は 3 mm であった。

【0173】

(実施例 5)

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  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 201 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 (密度 3.17  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 258 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 29 g 用いた。平均繊維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長 3 mm のカーボン繊維を 16 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 5 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン繊維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機繊維」の平均繊維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均繊維長は 3 mm であった。

【0174】

(実施例 6)

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  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 262 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 (密度 3.17  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 116 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均繊維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長 1 mm のカーボン繊維を 49 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 6 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン繊維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機繊維」の平均繊維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均繊維長は 1 mm であった。

【0175】

(実施例 7)

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  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 262 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 (密度 3.17  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) を 116 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均繊維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長 0.5 mm のカーボン繊維を 49 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 g 用いた。これらの材料を、ミ

10

20

30

40

50

キサーで混練し、接合材を調製した。実施例 7 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12 μm であり、平均纖維長は 0.5 mm であった。

【0176】

(実施例 8)

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 262 g 用いた。平均粒子径 43 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 116 g 用いた。平均粒子径 1 μm のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12 μm、平均纖維長 0.3 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 8 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12 μm であり、平均纖維長は 0.3 mm であった。

【0177】

(実施例 9)

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 262 g 用いた。平均粒子径 43 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 116 g 用いた。平均粒子径 1 μm のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12 μm、平均纖維長 0.1 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 9 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12 μm であり、平均纖維長は 0.1 mm であった。

【0178】

(実施例 10)

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 171 g 用いた。平均粒子径 43 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 242 g 用いた。平均粒子径 1 μm のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12 μm、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 10 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12 μm であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0179】

(実施例 11)

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 185 g 用いた。平均粒子径 43 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 222 g 用いた。平均粒子径 1 μm のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12 μm、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 11 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖

10

20

40

50

維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0180】

(実施例 12)

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 g /  $\text{cm}^3$ ）を 224 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17 g /  $\text{cm}^3$ ）を 169 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度 0.02 g /  $\text{cm}^3$ ）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 12 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0181】

(実施例 13)

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 g /  $\text{cm}^3$ ）を 308 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17 g /  $\text{cm}^3$ ）を 53 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 26 g 用いた。平均纖維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 49 g 用いた。平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度 0.02 g /  $\text{cm}^3$ ）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 13 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0182】

(実施例 14)

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 g /  $\text{cm}^3$ ）を 248 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17 g /  $\text{cm}^3$ ）を 142 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 8 g 用いた。平均纖維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 50 g 用いた。平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度 0.02 g /  $\text{cm}^3$ ）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 14 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0183】

(実施例 15)

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 g /  $\text{cm}^3$ ）を 240 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17 g /  $\text{cm}^3$ ）を 137 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 47 g 用いた。平均纖維径 12  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 48 g 用いた。平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  の樹脂粉末（密度 0.02 g /  $\text{cm}^3$ ）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 15 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 12  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

【0184】

10

20

30

40

50

## (実施例 16)

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 259 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g/cm}^3$ ）を 116 g 用いた。平均粒子径 3  $\mu\text{m}$  のジルコニウム粉末を 3.4 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.9 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 16 においては、接合材の焼成後、接合層に金属珪化物としてジルコニウムシリサイド（ $\text{ZrSi}_2$ ）が生成した。このジルコニウムシリサイド（ $\text{ZrSi}_2$ ）の密度は 5.2  $\text{g/cm}^3$  であった。実施例 16 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。  
10

## 【0185】

## (実施例 17)

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 224 g 用いた。平均粒子径 5.6  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g/cm}^3$ ）を 169 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.6 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.9 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 17 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。  
20

## 【0186】

## (実施例 18)

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 224 g 用いた。平均粒子径 8.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g/cm}^3$ ）を 169 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.6 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.9 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 18 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。  
30

## 【0187】

## (実施例 19)

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 262 g 用いた。平均粒子径 1.2  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g/cm}^3$ ）を 116 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.6 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.9 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 19 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。  
40

## 【0188】

## (実施例 20)

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  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 178 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 213 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.5 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.7 g 用いた。平均粒子径 2  $\mu\text{m}$  のコーデライト粉末（密度 2.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 1.9 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 30 g、メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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、接合材にコーデライト粉末を含有させたため、接合材を焼成して得られた接合層にも、コーデライト粉末に由来する酸化物が含まれていた。即ち、実施例 20 においては、接合層に、「纖維状でない酸化物」として、コーデライトが含まれていた。表 1 の「纖維状でない酸化物」の「種類」欄に、接合層に含まれる纖維状でない酸化物の種類を示す。表 1 においては、上述したコーデライトである酸化物を、「MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>」と記す。また、表 1 の「纖維状でない酸化物」の「量（体積部）」欄に、接合層に含まれる珪素、炭化珪素、無機纖維、及び金属珪化物の合計体積を 100 体積部とした場合の、「纖維状でない酸化物」の体積比率（体積部）を示す。実施例 20 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

## 【0189】

## (実施例 21)

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  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 172 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 206 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.4 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.6 g 用いた。平均粒子径 2  $\mu\text{m}$  のコーデライト粉末（密度 2.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 3.7 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 21 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

## 【0190】

## (実施例 22)

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  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 262 g 用いた。平均粒子径 4.3  $\mu\text{m}$  の不純物の種類および量の異なる複数銘柄を混合した炭化珪素粉末（密度 3.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 116 g 用いた。平均粒子径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を 2.6 g 用いた。平均纖維径 1.2  $\mu\text{m}$ 、平均纖維長 3 mm のカーボン纖維を 4.9 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 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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 22 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン纖維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機纖維」の平均纖維径は 1.2  $\mu\text{m}$  であり、平均纖維長は 3 mm であった。

## 【0191】

## (比較例 1)

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  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を 66 g 用

10

20

30

40

50

いた。平均粒子径 4.3 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 135 g 用いた。平均粒子径 2 μm のコーデュライト粉末（密度 2.65 g / cm<sup>3</sup>）を 9 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 10 g 用いた。メチルセルロースを 1 g、グリセリンを 20 g、水を 110 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。

#### 【0192】

##### （比較例 2）

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 84 g 用いた。平均粒子径 4.3 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 91 g 用いた。  
10 平均粒子径 2 μm のコーデュライト粉末（密度 2.65 g / cm<sup>3</sup>）を 4 g 用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> = 80 / 20（質量比）のアルミナ繊維（密度 3.28 g / cm<sup>3</sup>）を 24 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 10 g 用いた。メチルセルロースを 1 g、グリセリンを 20 g、水を 110 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。比較例 2 のハニカム構造体の接合層に含まれる「無機繊維」の平均繊維径は 8 μm であり、平均繊維長は 210 μm であった。

#### 【0193】

##### （比較例 3）

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 μm の珪素粉末（密度 2.33 g / cm<sup>3</sup>）を 190 g 用いた。平均粒子径 4.3 μm の炭化珪素粉末（密度 3.17 g / cm<sup>3</sup>）を 228 g 用いた。平均繊維径 1.2 μm、平均繊維長 3 mm のカーボン繊維を 50 g 用いた。平均粒子径 100 μm の樹脂粉末（密度 0.02 g / cm<sup>3</sup>）を 30 g 用いた。メチルセルロースを 2.5 g、グリセリンを 50 g、ポリオキシエチレンフェニルエーテルを 5 g、水を 250 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。比較例 3 のハニカム構造体の接合層に含まれる「カーボン繊維が珪化することにより形成された - SiC からなる導電性無機繊維」の平均繊維径は 1.2 μm であり、平均繊維長は 3 mm であった。

#### 【0194】

また、実施例 1 ~ 22、比較例 1 ~ 3 ハニカム構造体について、以下の方法で、接合層の気孔率（%）、接合層の体積抵抗率（cm）、耐破壊性（μm）、強度（MPa）、抵抗上昇率（%）、及び中空繊維割合（%）について測定を行った。結果を、表 3 に示す。

#### 【0195】

##### （接合層の気孔率（%））

接合層が形成されている部分を樹脂に埋設し、ハニカム構造体のセルの延びる方向に直交する方向の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮像した。撮像した断面画像より、接合層の気孔率を計測した。

#### 【0196】

##### （接合層の体積抵抗率（cm））

ハニカム構造体から、図 10 に示すように、接合層 72 の一部を切出し、接合層 72 の体積抵抗率を測定するための体積抵抗率測定用試料 81 を作製する。体積抵抗率測定用試料 81 の大きさは、縦 16 mm、横 16 mm、高さは任意（接合層 72 が隔壁 71 で挟まれていればよい）の四角柱とする。この体積抵抗率測定用試料 81 を用いて、二端子法により、接合層 72 の体積抵抗率を測定する。図 10 は、接合層の体積抵抗率の測定方法を説明するための模式図である。図 10 において、符号 91 は、電流計を示し、符号 92 は、電圧計を示す。ここで、接合層の体積抵抗率（cm）は、下記式（1）により求めることができる。また、図 10 において、「t0」は、隔壁 71 の厚みを示す。また、「t1」は、接合層 72 の厚みを示す。

#### 【0197】

10

20

30

40

50

$$= (R_1 - R_0) \times W / t_1 \quad \dots \quad (1)$$

(ここで、式(1)において、 $\square$ は、接合層の体積抵抗率( $\text{cm}^{-1}$ )を示す。 $R_1$ は、図10における測定により求められる抵抗値( $\square$ )を示す。 $R_0$ は、図10の隔壁71のみの抵抗値( $\square$ )を示す。ただし、隔壁71のみの抵抗値( $\square$ )は、接合層72の両面に配設された隔壁71の厚みが、それぞれ同じ値(即ち、厚み $t_0$ )とし、隔壁71の2枚分の厚み(即ち、厚みが「 $2 \times t_0$ 」)の場合の抵抗値とする。 $W$ は、図10に示す体積抵抗率測定用試料81の断面積を示す。図10の体積抵抗率測定用試料81の断面積は、 $16\text{mm} \times 16\text{mm} = 256\text{mm}^2$ である。 $t_1$ は、接合層の厚みを示す。

#### 【0198】

(耐破壊性( $\mu\text{m}$ ))

10

ハニカム構造体から接合層の一部を切り出し、切出した試料を用いて曲げ試験を行い、その試験結果から耐破壊性( $\mu\text{m}$ )を求める。具体的には、まず、ハニカム構造体から、図11に示すように、接合層73の一部を切り出し、接合層73の耐破壊性を測定するための曲げ試験用試料82を作製する。曲げ試験用試料82の大きさは、縦60mm以上、横20mm、高さ10mmの四角柱とする。この曲げ試験用試料82を用いて、図11に示すように、4点曲げ試験を行う。4点曲げ試験においては、2つの内側支点83, 83の間隔 $L_2$ は、20mmとする。2つの外側支点84, 84の間隔 $L_1$ は、60mmとする。そして、この4点曲げ試験から、図12に示すようなグラフを作成する。図12に示すグラフは、横軸が、曲げ試験用試料の変位量( $\mu\text{m}$ )であり、縦軸が、曲げ試験用試料に掛かる曲げ応力( $\text{MPa}$ )である。図12に示すように、変位量 - 曲げ応力曲線のピークの頂点(曲げ応力の最大値)から、変位量 - 曲げ応力曲線のピークの裾野(変位量が大きい側の裾野)までの変位量( $\mu\text{m}$ )が、「耐破壊性( $\mu\text{m}$ )」である。ここで、図11は、接合層の曲げ試験の試験方法を説明するための模式図である。図12は、4点曲げ試験の測定結果の一例を示すグラフである。

20

#### 【0199】

(強度( $\text{MPa}$ ))

ハニカム構造体から接合層の一部を切り出し、切出した試料を用いて曲げ試験を行い、その試験結果から強度( $\text{MPa}$ )を求める。なお、曲げ試験の測定方法は、耐破壊性( $\mu\text{m}$ )における曲げ試験と同じ方法によって行う。4点曲げ試験から、図12に示すようなグラフを作成する。変位量 - 曲げ応力曲線のピークの頂点(曲げ応力の最大値)( $\text{MPa}$ )が、「接合層の強度( $\text{MPa}$ )」である。

30

#### 【0200】

(抵抗上昇率(%))

上記耐破壊性の評価の曲げ試験時において、曲げ試験用試料の電気抵抗値(以下、単に「抵抗値」ともいう)を測定する。具体的には、図13に示すように、接合層73の一部を切り出し、接合層73の耐破壊性を測定するための曲げ試験用試料82を作製する。曲げ試験用試料82は、耐破壊性の評価の曲げ試験に使用するものと同じものである。この曲げ試験用試料82を用いて、4点曲げ試験を行いながら、曲げ試験における下面(引張応力がかかる部分)で、接合層73を挟んだ部分の抵抗値( $\square$ )を測定する。なお、図13においては、曲げ試験用試料82の抵抗値( $\square$ )の測定箇所が異なること以外は、図11に示す曲げ試験の試験方法と同じ方法によって曲げ試験を行っている。ここで、図13は、抵抗上昇率の測定方法を説明するための模式図である。図13において、符号91は、電流計を示し、符号92は、電圧計を示す。図13において、図11に示す要素と同じものについては、同一の符号を付して説明を省略する。そして、抵抗上昇率(%)は、曲げ試験の前の曲げ試験用試料の抵抗値( $\square$ )を「 $R_2$ 」、曲げ試験時において、破断する直前の曲げ試験用試料の抵抗値( $\square$ )を「 $R_3$ 」とした場合に、下記式(2)により算出される値である。即ち、抵抗上昇率(%)は、抵抗値 $R_2$ に対する、「抵抗値 $R_2$ ( $\square$ )と抵抗値 $R_3$ ( $\square$ )と差の値」の百分率(%)である。

40

$$\text{抵抗上昇率(%)} = (R_3 - R_2) / R_2 \times 100 \quad \dots \quad (2)$$

#### 【0201】

50

## (中空纖維割合(%) )

50本の無機纖維の断面を、200倍の倍率で撮像して、50本の無機纖維中の、中空な無機纖維の本数をカウントした。そして、50本中の無機纖維に対する、中空な無機纖維の本数の比率(百分率)を、「中空纖維割合(%)」とした。

## 【0202】

【表3】

	気孔率(%)	体積抵抗率(Ω cm)	耐破断性(μm)	強度(MPa)	抵抗上昇率(%)	中空纖維割合(%)
実施例1	70	26	80	1.2	0.0%	4%
実施例2	71	27	85	0.8	0.0%	8%
実施例3	68	23	70	1.9	0.1%	4%
実施例4	66	22	55	2.6	0.7%	4%
実施例5	60	19	10	4.2	3.1%	2%
実施例6	64	20	55	2.6	0.5%	6%
実施例7	62	18	40	3.1	1.3%	6%
実施例8	61	17	30	3.4	2.0%	6%
実施例9	60	17	5	3.7	3.2%	8%
実施例10	78	48	105	0.6	0.0%	6%
実施例11	77	42	95	0.8	0.0%	4%
実施例12	74	32	90	0.9	0.0%	4%
実施例13	66	22	70	1.5	0.0%	2%
実施例14	67	30	75	1.0	0.9%	14%
実施例15	72	27	90	1.1	0.0%	2%
実施例16	69	29	70	1.0	1.8%	22%
実施例17	75	48	90	0.6	0.0%	4%
実施例18	77	83	95	0.4	0.0%	4%
実施例19	68	19	75	2.6	0.0%	6%
実施例20	74	34	85	1.0	0.2%	6%
実施例21	71	30	75	1.3	0.5%	10%
実施例22	70	96	80	1.2	0.0%	4%
比較例1	65	12	0	3.0	—	—
比較例2	68	20	100	2.4	3.8%	0%
比較例3	68	89	15	1.0	3.7%	100%

## 【0203】

また、表4に、各実施例及び比較例にて使用した珪素(珪素粉末)中の不純物の量を示す。尚、表4においては、珪素の原子数に対する、不純物の原子数の比率(at%)を示す。

## 【0204】

【表4】

10

20

30

40

## 珪素中の不純物量

Fe	0.22at%
Al	0.31at%
Ca	0.04at%
Ti	0.02at%
P	0.004at%
B	0.005at%

## 【0205】

50

## (結果)

表3に示すように、実施例1～22のハニカム構造体は、接合層の体積抵抗率が低く、耐破壊性(μm)及び強度(MPa)も良好なものであった。また、比較例2及び3と比較して、抵抗上昇率(%)が極めて小さいものであった。即ち、接合層に曲げ応力が生じた場合でも、接合層の電気抵抗値が上昇し難く、良好な導電性を維持できることが分かった。なお、実施例1～22、及び比較例1～3のハニカム構造体は、ハニカムセグメントの400における体積抵抗率が40cmであった。

## 【0206】

以下、各実施例及び比較例ごとに、表3に示す結果について考察する。

(1) 実施例1は、上述したように、接合層の体積抵抗率が低く、耐破壊性(μm)及び強度(MPa)も良好なものであった。また、曲げ試験時における、抵抗上昇率(%)は0.0%であった。10

(2) 実施例2は、実施例1に対して導電性無機纖維を6%増やして、炭化珪素を8%減らした結果、耐破断性は向上したが、強度が低下した。また、接合層を作製するための接合材の粘性が高くなかった。また、炭化珪素が少ないために、接合層の抵抗調整域が狭かった。

(3) 実施例3は、実施例1に対して導電性無機纖維を10%減らした結果、耐破断性が低下したが、抵抗上昇率は殆ど変化しなかった。

(4) 実施例4は、実施例3に対して導電性無機纖維を5%減らした結果、耐破断性は低下し、更に抵抗上昇率が大きくなかった。20

(5) 実施例5は、実施例4に対して導電性無機纖維を8%減らした結果、大きく耐破断性が低下した。また抵抗上昇率も大きくなかった。

(6) 実施例6は、実施例1に対して導電性無機纖維の平均纖維長を短くした結果、耐破断性は低下し、抵抗上昇率も大きくなかった。

(7) 実施例7は、実施例6に対して、導電性無機纖維の平均纖維長を短くした結果、更に耐破断性が低下し、抵抗上昇率も大きくなかった。

(8) 実施例8は、実施例7に対して、導電性無機纖維の平均纖維長を更に短くした結果、耐破断性は低下し、抵抗上昇率も大きくなかった。

(9) 実施例9は、実施例8に対して、導電性無機纖維の平均纖維長を短くした結果、大きく耐破断性が低下した。また抵抗上昇率も大きくなかった。30

## 【0207】

(10) 実施例10は、実施例11に対して、珪素の量を減らした結果、耐破断性は向上したが、強度が低くなかった。

(11) 実施例11は、実施例12に対して、珪素の量を減らした結果、耐破断性は向上したが、強度が低くなかった。

(12) 実施例12は、実施例1に対して、珪素の量を減らした結果、耐破断性は向上したが、強度が低くなかった。

(13) 実施例13は、実施例1に対して、珪素の量を増やした結果、強度が高くなかったが、耐破断性が低下した。

(14) 実施例14は、実施例1に対して、ニッケルシリサイドの量を減らした結果、接合材中での「Si + C - SiC」の反応率が低下した(中空纖維割合が増加した)。したがって、カーボン纖維から生成される - SiCからなる導電性無機纖維の纖維量が減少した。このため、接合層の抵抗上昇率が大きくなった。40

(15) 実施例15は、実施例12に対して、ニッケルシリサイドの量を増やした結果、大きな特性変化はなかったが、熱膨張率が大きくなかった。

(16) 実施例16は、実施例1に対して、ニッケルシリサイドをジルコニアシリサイドに変更した結果、接合材中での「Si + C - SiC」の反応率が低下した(中空纖維割合が増加した)。したがって、カーボン纖維から生成される - SiCからなる導電性無機纖維の纖維量が減少した。このため、接合層の抵抗上昇率が大きくなった。

## 【0208】

10

20

30

40

50

(17) 実施例17は、実施例1に対して、炭化珪素の平均粒子径を大きくした結果、強度が低下した。

(18) 実施例18は、実施例17に対して、炭化珪素の平均粒子径を大きくした結果、強度が低下した。

(19) 実施例19は、実施例1に対して、炭化珪素の平均粒子径を小さくした結果、強度が高くなつた。

(20) 実施例20は、実施例11に対して、纖維状でない酸化物を添加した結果、強度が高くなつた。

(21) 実施例21は、実施例20に対して、纖維状でない酸化物の量を増やした結果、強度が高くなつた。

(22) 実施例22は、実施例1に対して、不純物の種類及び量の異なる炭化珪素を混合した結果、体積抵抗率が高くなつた。

(23) 比較例1は、無機纖維を添加しなかつた結果、耐破断性を示さなかつた。

(24) 比較例2は、アルミナ纖維を添加した結果、耐破断性は示したが、抵抗上昇率が大きかつた。

(25) 比較例3は、実施例11に対して、金属珪化物を含まないものとすると、接合材中での「Si + C SiC」の反応率が大幅に低下した(中空纖維割合が大幅に増加した)ため、体積抵抗率、耐破断性、抵抗上昇率が全て悪化した。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0209】

本発明のハニカム構造体は、自動車の排ガスを浄化する排ガス浄化装置用の触媒担体として好適に利用することができる。

#### 【符号の説明】

#### 【0210】

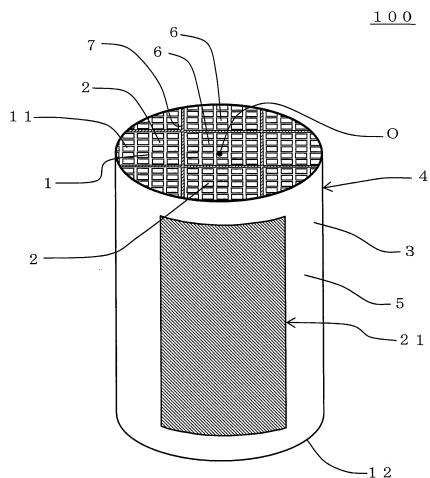
1, 41, :隔壁、2, 42:セル、3:外周壁、4, 44:ハニカムセグメント接合体、5, 45:側面、6, 46:ハニカムセグメント、7, 47, 71, 72:接合層、7A:両端接触線状部、7B:非接触横断線状部、7C:非接触縦断線状部、7D:片端接触線状部、11, 51:第一端面、12, 52:第二端面、21, 61:電極部、81:体積抵抗率測定用試料、82:曲げ試験用試料、83:内側支点、84:外側支点、91:電流計、92:電圧計、100, 200, 300, 400:ハニカム構造体、A:端部、B:端部、O:中心、:中心角、:中心角の0.5倍の角度。

10

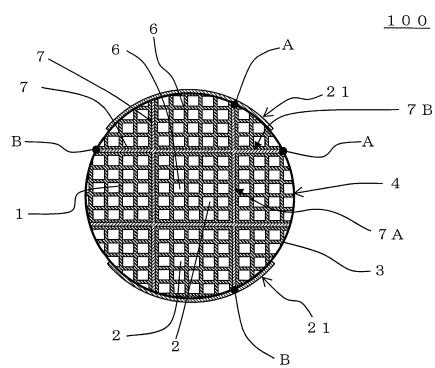
20

30

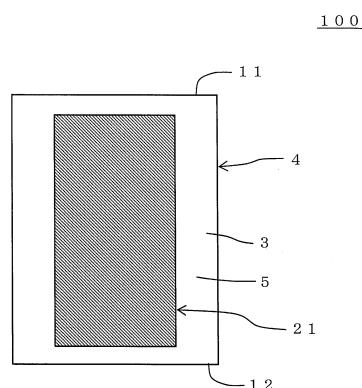
【図1】



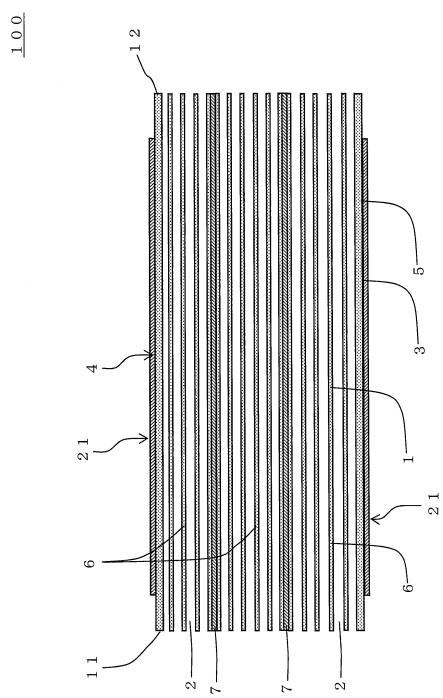
【図2】



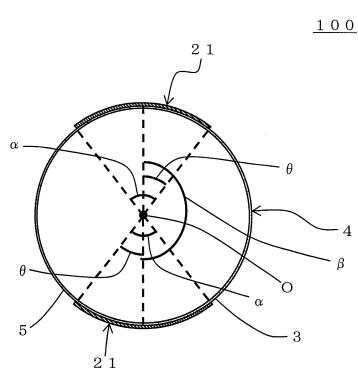
【図3】



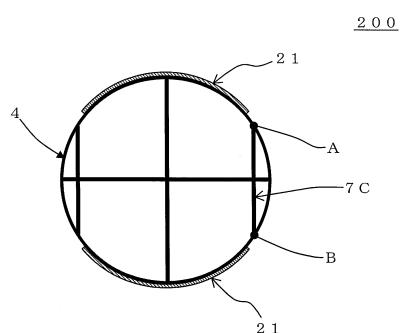
【図4】



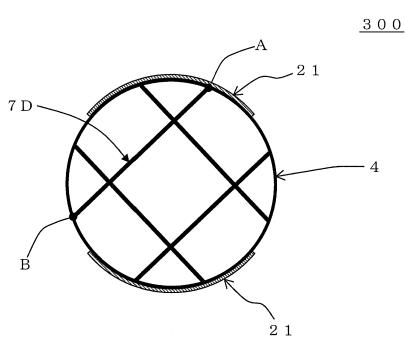
【図5】



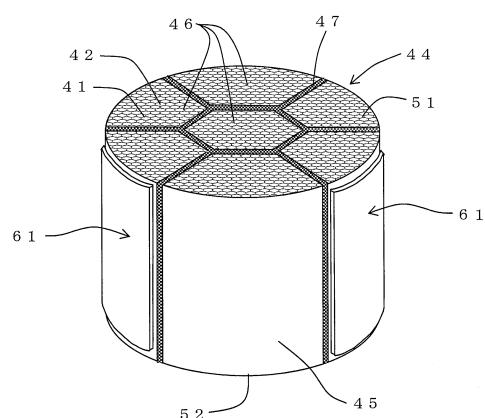
【図6】



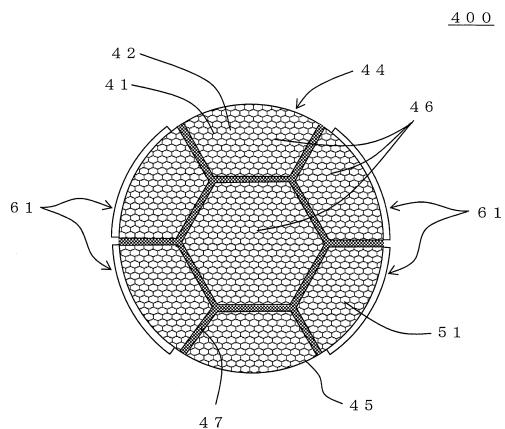
【図7】



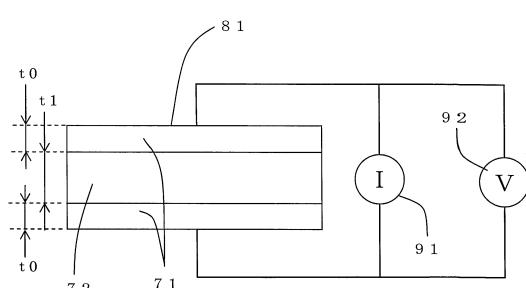
【図8】



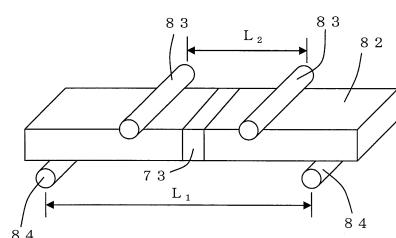
【図9】



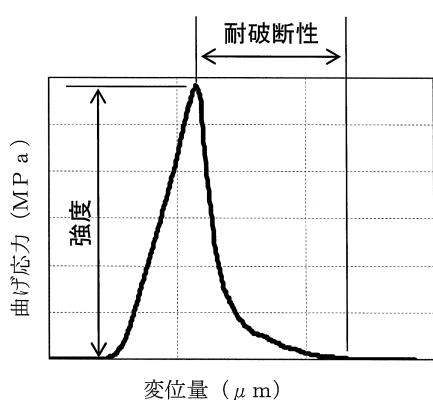
【図10】



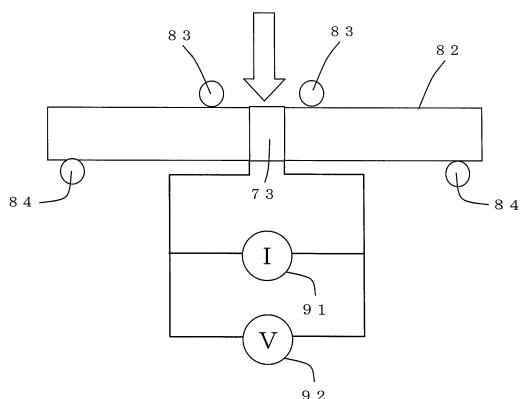
【図11】



【図12】



【図13】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 J 35/04 3 0 1 M  
B 0 1 J 35/04 3 0 1 F

(72)発明者 小林 博治

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

(72)発明者 日高 憲一

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

(72)発明者 小島 みゆき

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

(72)発明者 小林 義政

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

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 1 0 5 5 6 7 ( WO , A 1 )

特開 2 0 0 2 - 2 7 3 1 2 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 0 6 0 2 7 9 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 2 3 5 3 3 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 4 B 3 7 / 0 0 - 3 7 / 0 4

C 0 4 B 3 8 / 0 0 - 3 8 / 1 0

B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 9 6

B 0 1 J 3 5 / 0 2 - 3 5 / 1 0

F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8