

(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
2024年8月29日(29.08.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/177122 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 1/00 (2022.01) B22F 9/20 (2006.01)
B22F 1/05 (2022.01) B82Y 30/00 (2011.01)
B22F 1/07 (2022.01) C22C 5/00 (2006.01)
B22F 1/14 (2022.01) C22C 30/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006397

(22) 国際出願日: 2024年2月21日(21.02.2024)

(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 2023-026471 2023年2月22日(22.02.2023) JP
特願 2023-106367 2023年6月28日(28.06.2023) JP
特願 2023-106369 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社
(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP];

〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).

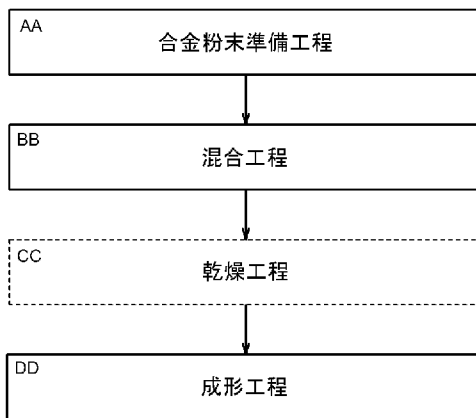
(72) 発明者: 前藤 啓介(MAETO Keisuke); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内 Kanagawa (JP). 近藤 寿恵(KONDO Yoshie); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内 Kanagawa (JP). 山田 登士(YAMADA Takashi); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内 Kanagawa (JP). 細井 拓也(HOSOI Takuya); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(54) Title: MOLDED BODY, SINTERED BODY AND PRODUCTION METHODS OF THOSE

(54) 発明の名称: 成形体、焼成体、およびそれらの製造方法

【図1】



AA Alloy powder preparation step
BB Mixing step
CC Drying step
DD Molding step

(57) Abstract: The present invention provides: a noble metal alloy molded body which has both high crystallinity and excellent composition uniformity; and a sintered body. The molded body is formed of an alloy powder and a resin. The alloy powder is a noble metal alloy powder which is formed of an alloy of five or more noble metal elements, and has an average particle diameter of 0.1 μm to 100 μm and a crystallite size of 60 nm or more. With respect to the X-ray diffraction spectrum of the alloy powder, one peak is found within the diffraction angle 2θ range of 38° to 44° .

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: 高い結晶性を備え、かつ組成の均一性に優れる貴金属合金成形体および焼成体を提供する。合金粉末および樹脂からなる成形体であって、前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、平均粒径が0.1~100 μ m、結晶子サイズが60nm以上、X線回折スペクトルにおける回折角度2 θ が38~44 $^{\circ}$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、成形体。

明 細 書

発明の名称：成形体、焼成体、およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形体、焼成体、およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 粉末冶金は、原料となる金属粉末を、必要に応じてバインダと混合した後、成形、焼成して金属製品（焼成体）を得る技術である。この粉末冶金技術によれば、製品に合わせた形状の金型を用いることにより、様々な形状の製品を製造することができる。また、粉末冶金においては、複数の金属粉末を混合して用いることにより、それらの金属の合金からなる製品を製造することもできる。その際、各金属粉末の配合割合を調整することにより、得られる製品の合金組成や、それによって決まる各種物性を変化させることも可能である。このような利点から、粉末冶金は、様々な製品の製造に利用されている。

[0003] 粉末冶金は、主に、Fe、Cu、Ni、Cr、W、Mo、Tiなどからなる製品の製造に用いられているが、貴金属合金製品の製造に用いることも提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1では、異なる成分からなる複数の原料粉末を混合し、次いで、成形、焼結することにより、Au、Ag、Cuなどの元素からなる貴金属合金焼結体を製造することが提案されている。

[0005] ここで、貴金属元素としては、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）が挙げられる。これらの元素は貴金属元素という1つのグループに属しているが、実際の物理的、化学的特性は元素ごとに異なっている。また、これら貴金属元素からなる貴金属合金は、組成によって性質が大きく変化することも知られている。そこで、粉末冶金技術を利用して、様々な貴金属合金からなる焼結体を製造することが期待される。

[0006] さらに近年では、貴金属からなるハイエントロピー合金についても研究が進められている。ハイエントロピー合金とは、定義にもよるが、狭義には5種以上の元素を概ね等原子量ずつ含み、かつ単相固溶体を形成している合金を指し、通常の合金とは大きく異なる性質を示すことから、注目を集めている。ハイエントロピー合金としては、C r、M n、F e、C o、N iなどの卑金属元素を用いたものが一般的であるが、貴金属元素のみからなるハイエントロピー合金も合成されている。

[0007] 例えば、非特許文献1では、8種の貴金属元素からなるハイエントロピー合金の粉末を、湿式還元法（液相還元法、化学的還元法ともいう）により製造している。また、この非特許文献1では、前記粉末が極めて優れた水素発生反応触媒活性を示すことを明らかにしている。

[0008] このように、多種の貴金属元素からなる多元系貴金属合金に関心が集まっている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平06-057303号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Journal of the American Chemical Society, 2022年2月, Vol . 144, No. 8, p.3365-3369

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、本発明者らが検討したところ、従来の粉末冶金技術は、上記のような多元系貴金属合金からなる製品の製造に適さないことが分かった。

[0012] 例えば、異なる成分からなる複数の粉末を混合して使用した場合、焼成によって樹脂が除去されると脆くなって崩れてしまい、焼成体の形状を保持できない場合がある。その原因は完全には明らかではないが、貴金属元素間で融点などの特性の差が大きいことが一因と考えられる。

[0013] また、焼成体の強度に問題が無い場合であっても、焼成体中の構成元素の分布に微視的な偏りが生じること、すなわち、合金組成のばらつきが生じることが分かった。合金組成にばらつきがあると、特性にもばらつきが生じてしまうため、貴金属合金の有する本来の特性を発揮させるためには、組成の均一性に優れる貴金属合金焼成体が求められる。

[0014] 特に、上述したハイエントロピー合金を製造する場合には、組成の偏りは極力低減することが望ましいと考えられる。すなわち、組成の偏りがあると、その部分においては各元素を等原子量ずつ含むという条件を満たさなくなり、ハイエントロピー合金本来の特性が得られないおそれがある。また、組成の偏りが大きいと単相固溶体を形成できなくなる場合もある。

[0015] さらに、貴金属の物性は、結晶性にも大きく依存することが知られている。そのため、上述したような貴金属合金焼成体においても、結晶性が高いことが求められる。

[0016] 本発明は、上記の問題を解決し、高い結晶性を備え、かつ組成の均一性に優れる貴金属合金の成形体および焼成体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために検討を行なった結果、原料として、異なる成分からなる複数の粉末を用いることに代えて、特定の平均粒径、結晶子サイズ、およびX線回折スペクトルにおけるピーク本数を有する貴金属合金粉末を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。本発明は前記知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は次のとおりである。

[0018] 1. 合金粉末および樹脂からなる成形体であって、

前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、

平均粒径が0.1～100μm、

結晶子サイズが60nm以上、

X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に観察さ

れるピークの本数が1である、成形体。

[0019] 2. 前記貴金属合金粉末は、前記貴金属元素のすべてについて、エネルギー分散型X線分光法により測定される含有量の変動係数CVが0.2以下である、上記1に記載の成形体。

[0020] 3. 貴金属合金の焼成体であって、

前記貴金属合金は、5種以上の貴金属元素からなる貴金属合金であり、
前記焼成体は、

結晶子サイズが60nm以上であり、かつ

X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、焼成体。

[0021] 4. 前記貴金属元素のすべてについて、エネルギー分散型X線分光法により測定される含有量の変動係数CVが0.2以下である、上記3に記載の焼成体。

[0022] 5. 合金粉末および樹脂からなる成形体の製造方法であって、

原料としての前記合金粉末を準備する合金粉末準備工程と、

前記合金粉末に前記樹脂を混合する混合工程と、

前記混合工程で混合された前記合金粉末および前記樹脂に圧力をかけて前記成形体とする成形工程とを含み、

前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、

平均粒径が $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、

結晶子サイズが60nm以上、

X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、成形体の製造方法。

[0023] 6. 前記混合工程では、前記樹脂に加えて溶剤を前記合金粉末に混合し、

前記混合工程の後、前記成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させる乾燥工程をさらに含む、上記5に記載の成形体の製造方法。

[0024] 7. 貴金属合金の焼成体の製造方法であって、

原料としての合金粉末を準備する合金粉末準備工程と、
前記合金粉末に樹脂を混合する混合工程と、
前記混合工程で混合された前記合金粉末および前記樹脂に圧力をかけて成形体とする成形工程と、
前記成形体を焼成して焼成体とする焼成工程とを含み、
前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、
平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
結晶子サイズが 60 nm 以上、
X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、焼成体の製造方法。

- [0025] 8. 前記混合工程では、前記樹脂に加えて溶剤を前記合金粉末に混合し、
前記混合工程の後、前記成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させる乾燥工程をさらに含む、上記7に記載の焼成体の製造方法。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、高い結晶性を備え、かつ組成の均一性に優れる貴金属合金の成形体および焼成体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]本発明の一実施形態における貴金属合金成形体の製造方法を示すフロー図である。
[図2]本発明の一実施形態における貴金属合金焼成体の製造方法を示すフロー図である。
[図3]原料としての貴金属合金粉末の製造方法の一例を示すフロー図である。
[図4]原料としての貴金属合金粉末の製造方法の他の例を示すフロー図である。
。
[図5]原料としての貴金属合金粉末の製造方法の他の例を示すフロー図である。
。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0029] [成形体]

本発明の一実施形態における成形体は、合金粉末および樹脂からなる成形体である。前記合金粉末は、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、下記の条件を満たす。

- ・平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$
- ・結晶子サイズが 60 nm 以上
- ・X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1

[0030] ・貴金属元素

前記貴金属合金を構成する貴金属としては、特に限定されことなく任意の貴金属元素を用いることができる。すなわち、前記貴金属合金は、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、およびOsからなる群より選択される少なくとも5種の元素からなる合金である。

[0031] なお、上記貴金属元素のうち、Osは製造過程において加熱された際に揮発しやすい性質を有している。そのため、製造しやすさの観点からは、前記貴金属合金は、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、およびRuからなる群より選択される少なくとも5種の元素からなる合金であることが好ましい。

[0032] 前記合金を構成する貴金属元素の数は5以上であればよく、上限はとくに限定されない。すなわち、8種すべての貴金属元素を含んでもよい。前記貴金属元素の数は、6であってもよく、7であってもよい。

[0033] なお、上記貴金属合金粉末に含まれる各貴金属元素の割合（含有量）についてはとくに限定されず、任意の値とすることができる。例えば、先に述べたハイエントロピー合金からなる貴金属合金粉末を製造する場合には、貴金属合金粉末に含まれる各貴金属元素の割合をほぼ等しい値とすればよい。具体的には、貴金属合金粉末に含まれるすべての貴金属元素の含有量（原子%

）のうち、最大の含有量（ C_{max} ）と最小の含有量（ C_{min} ）との差（ $C_{max} - C_{min}$ ）として定義される ΔC が10.0原子%以下であることが好ましく、5.0原子%以下であることがより好ましく、3.0原子%以下であることがさらに好ましく、2.0原子%以下であることが最も好ましい。一方、前記 ΔC は低ければ低いほどよく、下限は0原子%であってよい。

[0034] ・平均粒径：0.1～100 μm

上記合金粉末の平均粒径が0.1 μm 未満であると、見掛け密度が著しく低くなる。粉末の見掛け密度が低いと、成形時の収縮（体積の減少）が極めて大きくなる。そのため、前記平均粒径は0.1 μm 以上とする。一方、前記平均粒径が100 μm より大きいと、成形体が脆くなる。そのため、前記平均粒径は100 μm 以下、好ましくは80 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下、最も好ましくは10 μm 以下とする。

[0035] なお、ここで前記貴金属合金粉末の平均粒径は、体積基準の累積粒度分布における50%粒径 D_{50} 、すなわちメジアン径を指すものと定義する。前記平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定することができる。

[0036] ・結晶子サイズが60nm以上

上記成形体に含まれる貴金属合金粉末は、高い結晶性を有しており、具体的には結晶子サイズが60nm以上、好ましくは80nm以上である。一方、前記結晶子サイズの上限についてはとくに限定されないが、典型的には140nm以下であってよく、120nm以下であってよい。

[0037] 上記結晶子サイズは、X線回折（XRD）測定によって得られた回折ピークの半値幅から求めることができる。

[0038] ・XRDスペクトルにおけるピーク本数：1

貴金属合金粉末に含まれる貴金属元素が十分に合金化していない場合、X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が38～44°の範囲に、各元素に由来する複数のピークが観察される。そこで、本発明では、前記範囲に観察

されるピークの本数を1とする。XRDスペクトルにおけるピーク本数が1本であれば、均一に合金化できているといえる。なお、ここでピーク本数をカウントする回折角度 2θ の範囲を $38\sim44^\circ$ と定めているのは、貴金属元素（Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、およびOs）のピークが当該範囲に観察されるためである。

[0039] ・EDXにより測定される含有量の変動係数CV

前記貴金属合金粉末を構成するすべての貴金属元素について、エネルギー分散型X線分光法（EDX）により測定される含有量の変動係数CVが0.2以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。なお、ここで変動係数CVが0.2以下であるとは、前記貴金属合金粉末を構成する貴金属元素それぞれの含有量の変動係数CVが0.2以下であることを意味する。後述する製造方法によれば、前記変動係数CVが0.2以下であるような、極めて均一な貴金属合金の粉末を得ることができる。一方、前記変動係数CVは低ければ低いほどよいため、下限についてもとくに限定されない。典型的には、前記変動係数CVは0.05以上であってよく、0.08以上であってよい。

[0040] EDXにより測定される含有量の変動係数CVが上記条件を満たしていれば、さらに均一に合金化できているといえる。

[0041] 上記成形体の用途はとくに限定されず、任意の用途に用いることができる。例えば、それほど高い強度が求められない用途においては、成形体をそのまま最終製品として使用することができる。また、後述する焼成体を製造するために成形体を用いてもよい。

[0042] [焼成体]

本発明の一実施形態における焼成体は、貴金属合金の焼成体であり、前記貴金属合金は下記の条件を満たす。

- ・結晶子サイズが60nm以上
- ・X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1

[0043] ・ 貴金属元素

前記貴金属合金を構成する貴金属としては、特に限定されることなく任意の貴金属元素を用いることができる。すなわち、前記貴金属合金は、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、およびOsからなる群より選択される少なくとも5種の元素からなる合金である。

[0044] なお、上記貴金属元素のうち、Osは製造過程において加熱された際に揮発しやすい性質を有している。そのため、製造しやすさの観点からは、前記貴金属合金は、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、およびRuからなる群より選択される少なくとも5種の元素からなる合金であることが好ましい。

[0045] 前記合金を構成する貴金属元素の数は5以上であればよく、上限はとくに限定されない。すなわち、8種すべての貴金属元素を含んでいてもよい。前記貴金属元素の数は、6であってもよく、7であってもよい。

[0046] なお、本発明の貴金属合金焼成体に含まれる各貴金属元素の割合（含有量）についてはとくに限定されず、任意の値とすることができる。例えば、先に述べたハイエントロピー合金からなる貴金属合金焼成体を製造する場合には、貴金属合金焼成体に含まれる各貴金属元素の割合をほぼ等しい値とすればよい。具体的には、貴金属合金焼成体に含まれるすべての貴金属元素の含有量（原子％）のうち、最大の含有量（ C_{max} ）と最小の含有量（ C_{min} ）との差（ $C_{max} - C_{min}$ ）として定義される ΔC が10.0原子％以下であることが好ましく、5.0原子％以下であることがより好ましく、3.0原子％以下であることがさらに好ましく、2.0原子％以下であることが最も好ましい。一方、前記 ΔC は低ければ低いほどよく、下限は0原子％であってよい。

[0047] ・ 結晶子サイズ：60nm以上

本発明における焼成体は、高い結晶性を有しており、具体的には結晶子サイズが60nm以上、好ましくは80nm以上である。一方、前記結晶子サイズの上限についてはとくに限定されないが、典型的には140nm以下で

あってよく、120nm以下であってよい。

[0048] 上記結晶子サイズは、X線回折（XRD）測定によって得られた回折ピークの半値幅から求めることができる。

[0049] ・XRDスペクトルにおけるピーク本数：1

焼成体に含まれる貴金属元素が十分に合金化していない場合、X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に、各元素に由来する複数のピークが観察される。そこで、本発明では、前記範囲に観察されるピークの本数を1とする。XRDスペクトルにおけるピーク本数が1本であれば、均一に合金化できているといえる。なお、ここでピーク本数をカウントする回折角度 2θ の範囲を $38\sim44^\circ$ と定めているのは、貴金属元素（Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、およびOs）のピークが当該範囲に観察されるためである。

[0050] ・EDXにより測定される含有量の変動係数CV

本発明では、前記貴金属合金を構成するすべての金属元素について、エネルギー分散型X線分光法（EDX）により測定される含有量の変動係数CVが0.2以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。なお、ここで変動係数CVが0.2以下であるとは、前記貴金属合金を構成する貴金属元素それぞれの含有量の変動係数CVが0.2以下であることを意味する。本発明によれば、前記変動係数CVが0.2以下であるような、極めて均一な貴金属合金の焼成体を得ることができる。一方、前記変動係数CVは低ければ低いほどよいと、下限についてもとくに限定されない。典型的には、前記変動係数CVは0.05以上であってよく、0.08以上であってよい。

[0051] EDXにより測定される含有量の変動係数CVが上記条件を満たしていれば、さらに均一に合金化できているといえる。

[0052] 上記焼成体の用途はとくに限定されず、任意の用途に用いることができる。例えば、貴金属合金の特性を活かし、水素吸蔵体、分子ふるい、触媒、電極、接点などの用途に用いることもできる。本発明の焼成体は、上述したよ

うに均一に合金化されているため、均一な反応場を与える。そのため、焼成体全体で反応を均一に進行させることができ、貴金属の単位使用量あたりの反応効率を高めることができる。また、結晶性が高いということは、貴金属元素が安定な状態で存在することを意味する。そのため、使用時の劣化を抑制し、優れた耐久性が得られる。

[0053] [製造方法]

次に、本発明の一実施形態における成形体および焼成体の製造方法について説明する。

[0054] 本発明の成形体および焼成体は、粉末冶金法により製造することができる。図1は、本発明の一実施形態における成形体の製造方法を示すフロー図である。また、図2は、本発明の一実施形態における焼成体の製造方法を示すフロー図である。本発明の一実施形態における成形体の製造方法は、合金粉末準備工程、混合工程、および成形工程を含んでいる。また、本発明の一実施形態における焼成体の製造方法は、前記成形体の製造方法の工程に加え、さらに焼成工程を含んでいる。

[0055] また、本発明の他の実施形態における成形体および焼成体の製造方法は、前記混合工程の後、前記成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させる乾燥工程をさらに含むことができる。以下、各工程について具体的に説明する。なお、特に言及しない事項については、一般的な粉末冶金技術に準じて行うことができる。

[0056] [合金粉末準備工程]

まず、原料としての合金粉末を準備する。前記合金粉末は、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、下記の条件を満たす必要がある。

- ・平均粒径が0.1～10 μ m、
- ・結晶子サイズが60nm以上、
- ・X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が38～44°の範囲に観察されるピークの本数が1

[0057] ・平均粒径：0.1～100 μm

上記合金粉末の平均粒径が0.1 μm 未満であると、見掛け密度が著しく低くなる。粉末の見掛け密度が低いと、成形および焼成を行った際の収縮（体積の減少）が極めて大きくなるため、成形体および焼成体の製造に適さない。そのため、前記平均粒径は0.1 μm 以上とする。一方、前記平均粒径が100 μm より大きいと、最終的に得られる焼成体が脆くなる。そのため、前記平均粒径は100 μm 以下、好ましくは80 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下、最も好ましくは10 μm 以下とする。

[0058] ・結晶子サイズ：60 nm以上

最終的に得られる焼成体の結晶子サイズを60 nm以上とするためには、合金粉末の結晶子サイズが60 nm以上である必要がある。そのため、合金粉末の結晶子サイズを60 nm以上、好ましくは80 nm以上とする。一方、前記結晶子サイズの上限についてはとくに限定されないが、典型的には140 nm以下であってよく、120 nm以下であってよい。

[0059] 上記結晶子サイズは、X線回折（XRD）測定によって得られた回折ピークの半値幅から求めることができる。

[0060] ・XRDスペクトルにおけるピーク本数：1

最終的に得られる焼成体において、X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が38～44°の範囲に観察されるピークの数をもとにするためには、合金粉末についても、回折角度 2θ が38～44°の範囲に観察されるピークの本数が1である必要がある。

[0061] ・EDXにより測定される含有量の変動係数CV

上記貴金属合金粉末を構成するすべての金属元素について、エネルギー分散型X線分光法（EDX）により測定される含有量の変動係数CVが0.2以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。ここで変動係数CVが0.2以下であるとは、貴金属合金粉末を構成する貴金属元素それぞれの含有量の変動係数CVが0.2以下であることを意味する。

前記変動係数C Vが0.2以下である粉末を合金粉末として用いることにより、最終的に得られる貴金属合金焼成体においても、変動係数C Vを0.2以下とすることができる。前記変動係数C Vは低ければ低いほどよいため、下限についてもとくに限定されない。典型的には、前記変動係数C Vは0.05以上であってよく、0.08以上であってよい。

[0062] 上記合金粉末を準備する方法はとくに限定されない。本発明の一実施形態においては、以下に記載した方法で製造した貴金属合金粉末を前記合金粉末として用いることができる。なお、ここに開示する製造方法は、焼成を1回のみ行う方法と、焼成を複数回行う方法の2つに大別することができる。前者は平均粒径が比較的小さい粉末の製造に適した方法であり、後者は平均粒径が比較的大きい粉末の製造に適した方法である。以下、それぞれの製造方法について説明する。

[0063] ・平均粒径が比較的小さい粉末の製造

図3は、本発明の一実施形態における貴金属合金粉末の製造方法を示すフロー図である。図3に示したように、本発明の一実施形態における貴金属合金粉末の製造方法は、下記(1)～(6)の工程を含んでいる。

- (1) 原料準備工程
- (2) スラリー調製工程
- (3) 混合工程
- (4) 第一焼成工程
- (5) 第一酢酸処理工程
- (6) 第一洗浄工程

[0064] この製造方法は、平均粒径が比較的小さい粉末の製造に適している。具体的には、この製造方法は、平均粒径が約10 μm 以下の粉末の製造に適しており、5 μm 以下の粉末の製造により適しており、3 μm 以下の粉末の製造にさらに適している。以下、各工程について具体的に説明する。

[0065] (1) 原料準備工程

まず、原料準備工程では、貴金属合金粉末を製造するための原料として用

いる粉末（原料粉末）を準備する。前記原料粉末は、最終的に製造される貴金属合金を構成する貴金属元素のそれぞれについて、別々に用意する。例えば、5元系合金を製造する場合、5つの原料粉末を用意すればよい。

[0066] 前記原料粉末の粒径はとくに限定されないが、最終的に得られる貴金属合金粉末をさらに均一にするという観点からは微細な原料粉末を用いることが好ましい。具体的には、使用する各原料粉末の平均粒子径を1000nm以下とすることが好ましく、500nm以下とすることがより好ましく、100nm以下とすることがさらに好ましい。一方、前記平均粒子径の下限についてもとくに限定されないが、例えば、1nm以上であってよく、5nm以上であってよく、10nm以上であってもよい。

[0067] なお、ここで前記原料粉末の平均粒子径は、当該原料粉末の比表面積から真球モデルを用いて求められる平均粒子径 d を指すものと定義する。前記平均粒子径 d (μm) は、一般的にBET径と呼ばれるものであり、具体的には、原料粉末を構成する粒子の密度 ρ (g/cm^3) とBET比表面積 s (m^2/g) から次の(1)式により算出することができる。

$$d = 6 / \rho s \quad \dots (1)$$

[0068] 前記原料粉末は、金属粉末および金属酸化物粉末のいずれであってもよい。例えば、Ptについては、Pt粉末を使用することもできるが、酸化白金(PtO_2)粉末を使用することもできる。同様に、酸化ロジウム(RhO_2 、 RhO_3)、酸化パラジウム(PdO)などの酸化物粉末も任意に使用できる。これらの酸化物粉末は、焼成の際に熱分解して貴金属源として機能する。基本的には、金属粉末と金属酸化物粉末のいずれを用いた場合でも原料としての機能に変わりはないため、粉末の入手しやすさなどに応じて選択すればよい。

[0069] ただし、Ruについては、酸化ルテニウム(RuO_2)粉末ではなく、金属ルテニウム粉末を原料として用いることが好ましい。

[0070] 例えば、本発明の一実施形態においては、前記原料粉末として、金、銀、酸化銀、白金、酸化白金、パラジウム、酸化パラジウム、ロジウム、ルテニ

ウム、酸化ロジウム、イリジウム、酸化イリジウムおよびオスミウムからなる群より選択される少なくとも5種の粉末を用いることが好ましい。

[0071] (2) スラリー調製工程

次いで、前記原料粉末と、炭酸カルシウムと、水とを混合してスラリーとするとともに、前記スラリーのpHを8.0以上とする。前記炭酸カルシウムは、焼成工程において熱分解されて少なくとも一部が酸化カルシウムとなる。炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムは、貴金属合金の粒成長を阻害する作用を有しているため。最終的に得られる貴金属合金粉末の微細化に寄与する。

[0072] 前記炭酸カルシウムの添加量はとくに限定されないが、上記の効果を高めるとする観点からは、全原料粉末に対する重量比で、0.1倍以上とすることが好ましく、0.2倍以上とすることがより好ましく、0.5倍以上とすることがさらに好ましい。一方、上限についてもとくに限定されないが、過剰に添加しても効果が飽和する。そのため、全原料粉末に対する重量比で、10倍以下とすることが好ましく、5倍以下とすることがより好ましく、2倍以下とすることがさらに好ましい。

[0073] 前記炭酸カルシウムは、任意の形態で添加できる。典型的には、炭酸カルシウム粉末を使用すればよい。炭酸カルシウム粉末を使用する場合、該炭酸カルシウム粉末の平均粒子径はとくに限定されないが、0.2～1.0 μm とすることが好ましい。なお、ここで前記炭酸カルシウムの平均粒子径は、当該炭酸カルシウムの比表面積から真球モデルを用いて求められる平均粒子径 d を指すものと定義する。前記平均粒子径 d (μm)は、一般的にBET径と呼ばれるものであり、具体的には、炭酸カルシウムを構成する粒子の密度 ρ (g/cm^3)とBET比表面積 s (m^2/g)から次の(1)式により算出することができる。

$$d = 6 / \rho s \quad \cdots (1)$$

[0074] pH: 8.0以上

上記スラリー調製工程においては、該スラリーのpHを8.0以上とする

ことが重要である。スラリーのpHが8.0未満であると、最終的に得られる貴金属合金粉末における組成の均一性が低下し、EDX測定における変動係数CVが増大する。また、スラリーのpHが8.0未満であると、XRDスペクトルにおける回折角度 2θ が $38\sim44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数を1とすることができない。

[0075] スラリーのpHを調製する方法はとくに限定されないが、例えば、pHが8.0未満である場合には、スラリーにアルカリを添加すればよい。例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、およびアンモニアからなる群より選択される少なくとも1つをスラリーに添加することによりpHを調整することができる。前記アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。また、前記アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウムが挙げられる。なお、前記スラリーのpHは、一般的なpHメータで測定すればよい。

[0076] なお、上記スラリーのpHの上限はとくに限定されない。しかし、pHを10より高くしても合金の均一化する効果が飽和する。また、pHを10より高くする場合、多量にアルカリを添加する必要がある。その結果、前記アルカリとして添加したナトリウムやカリウムなどが不純物として多量に残存する場合がある。また、前記アルカリとしてアンモニアを使用する場合、製造過程において有害なアンモニアガスが多量に発生するため危険である。そのため、前記スラリーのpHは10以下とすることが好ましい。

[0077] (3) 混合工程

混合工程では、前記スラリーを混合する。前記混合には、とくに限定されることなく任意の混合機を用いることができる。前記混合機としては、例えば、ボールミル、遊星ミル（遊星型ボールミル）、ビーズミル、アトライターなどが挙げられる。より均一に混合するという観点からは、ビーズミルまたは遊星ミルを用いることが好ましく、中でもビーズミルを用いることが好ましい。

[0078] (4) 第一焼成工程

次に、前記混合工程で混合されたスラリーを、非酸化性雰囲気中で焼成して合金粉末とする。本発明では、焼成を行うことによって合金粉末を得るため、湿式還元法を用いる場合よりも純度を高くできる。前記焼成は、とくに限定されることなく任意の装置で行うことができる。典型的には、電気炉を用いることができる。

[0079] 前記第一焼成工程は、成分の酸化を防ぐために非酸化性雰囲気中で行う。前記非酸化性雰囲気としては、とくに限定されず、非酸化性の雰囲気であれば任意のものをを用いることができる。典型的には、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、水素ガスと窒素ガス、水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気などを用いることができる。原料の酸化を確実に防止するという観点からは、水素ガスと窒素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気を用いることが好ましい。

[0080] 前記第一焼成工程における焼成温度（第一焼成温度）はとくに限定されず、粉末を焼成できる温度であれば任意の温度とすることができる。好ましい第一焼成温度は、使用する貴金属合金の組成によって決まる融点 T_M に依存する。原料粉末の拡散を促進し、結晶性をさらに高めるという観点からは、第一焼成温度 T_1 は、下記の式で定義される T_L 以上とすることが好ましい。一方、前記第一焼成温度の上限についてもとくに限定されないが、第一焼成温度が過度に高いと合金粒子同士がネッキングを起こし、粗粉が生じる場合がある。そのため、第一焼成温度 T_1 は、下記の式で定義される T_H 以下とすることが好ましい。

$$T_L (^\circ\text{C}) = T_M (K) \times 0.55 - 273.15$$

$$T_H (^\circ\text{C}) = T_M (K) \times 0.77 - 273.15$$

ここで、 T_M は、貴金属合金を構成するすべての貴金属元素の融点の加重平均とする。前記加重平均の計算には、各貴金属元素の含有量（質量％）を使用する。

[0081] 前記第一焼成工程における焼成時間はとくに限定されないが、合金の粒成長の観点からは1時間以上とすることが好ましい。一方、生産効率の観点か

らは5時間以下とすることが好ましい。

[0082] (5) 第一酢酸処理工程

次に、前記第一焼成工程で得られた焼成物を酢酸で処理する。酢酸処理を施すことにより、焼成物中に含まれているカルシウムを除去することができる。なお、酢酸以外の酸（例えば、塩酸や硝酸）を使用した場合、カルシウムだけでなく、貴金属元素も溶解してしまい、その結果、合金の均一性が低下する。これに対して酢酸であれば、濃度によらず貴金属元素を溶解してしまうおそれがない。そのため、本発明ではカルシウムの除去に酢酸を用いることが重要である。

[0083] 前記酢酸処理の方法はとくに限定されないが、典型的には、焼成物を酢酸水溶液中で攪拌し、該焼成物に含まれるカルシウムを溶解させればよい。前記酢酸処理は、1回以上の任意の回数行うことができる。不純物として残存するカルシウムの量をできる限り低減するという観点からは、前記酢酸処理を2回以上行うことが好ましく、3回以上行うことがより好ましい。酢酸処理を複数回行う場合、各回ごとに新たな酢酸水溶液を使用すればよい。

[0084] 前記酢酸処理の際には、予め調整した酢酸水溶液に焼成物を入れてもよいが、まず先に焼成物を純水中に入れ、次いで、前記純水中に酢酸を加えてもよい。

[0085] 以下、好適な酢酸処理方法の具体例を記載する。

[0086] まず、焼成物を純水中に入れて攪拌する。これにより、焼成物に含まれている酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化する。次いで、さらに酢酸を加えて攪拌し、前記水酸化カルシウムを溶解させる。その後、攪拌を止めて静置し、粉末を沈降させ、上澄み液を除去する。以上が1回の酢酸処理となる。その後さらに純水と酢酸を加えて攪拌、静置、上澄み除去を2回繰り返す。

[0087] (6) 第一洗浄工程

次に、上記酢酸処理後の焼成物（合金粉末）を水洗、乾燥する（洗浄工程）。水洗することにより、酸や、酸に溶解した状態のカルシウムを除去する

。

[0088] 前記水洗には、純水を用いることが好ましい。水洗を行う方法はとくに限定されないが、例えば、上記酢酸処理において上澄み液を除去した後、純水を入れて攪拌することにより洗浄できる。攪拌を止めた後は静置して粉末を沈降させ、上澄み液を除去する。前記水洗は2回以上繰り返すことが好ましく、3回以上繰り返すことがより好ましい。水洗後は、ろ過して水分と粉末を分離し、得られた粉末を次の乾燥に供することが好ましい。

[0089] 前記乾燥は、水分を除去できる方法であれば任意の方法で行うことができる。自然乾燥でもよいが、効率的に水分を除去するためには加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥する場合、加熱温度はとくに限定されないが、50℃以上とすることが好ましく、80℃以上とすることがより好ましい。100℃以上であってもよい。一方、前記加熱温度の上限は特に限定されないが、典型的には200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。乾燥時間もとくに限定されず、乾燥させる粉末の量に応じて任意の時間とすることができ。十分に乾燥させるという観点からは、1時間以上とすることが好ましく、5時間以上とすることがより好ましい。10時間以上であってもよい。一方、前記加熱時間の上限は特に限定されないが、典型的には100時間以下であることが好ましく、50時間以下であることがより好ましい。

[0090] なお、上記乾燥の後、得られた貴金属合金粉末を、さらに篩に掛けることが好ましい。これにより、上記洗浄の過程で凝集した粒子同士を解することができる。

[0091] 以上の手順により、比較的小さい粒径（例えば、平均粒径が10 μm以下）の貴金属合金粉末を得ることができる。

[0092] ・平均粒径が比較的大きい粉末の製造

次に、本発明の他の実施形態における貴金属合金粉末の製造方法について説明する。本実施形態の製造方法は、最大100 μmの平均粒径を有する比較的大きい粉末の製造に適した方法である。具体的には、この製造方法は、

平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 超の粉末の製造に適しており、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 超の粉末の製造により適している。

[0093] 本実施形態の製造方法では焼成が複数回行われる。本実施形態の製造方法は、さらに、焼成を2回行う方法と、焼成を3回行う方法の2つに大別することができる。以下、それぞれの方法について説明する。

[0094] (焼成を2回行う場合) 図4は、焼成を2回行う場合の製造方法を示すフロー図である。図4に示したように、本発明の一実施形態における貴金属合金粉末の製造方法は、図3に示した実施形態における工程(1)～(6)に加え、さらに(7)第二焼成工程を含んでいる。

[0095] なお、ここでは、説明のために、原料準備工程から第一洗浄工程までを「前工程」、第一焼成工程から後の工程を「後工程」と便宜的に呼ぶこととする。また、第一洗浄工程の後、第一焼成工程の前に、さらに粒度調整工程を有していてもよい。粒度調整工程を実施する場合、図4、図5に示すように該粒度調整工程は後工程に含めることとする。

[0096] 本実施形態では、まず、前工程において、結晶性が高く、かつ組成の均一性に優れる粉末を製造する。しかし、この段階で得られる粉末は、平均粒径が概ね $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である比較的小さい粒子(一次粒子)で構成されている。そして、前記一次粒子は、互いに凝集して、略球状の凝集体(二次粒子)を形成しており、前記二次粒子は、数十～百 μm オーダーの粒径を備えている。そこで、当該粉末に対してさらに後工程の処理を行うことにより、高い結晶性と組成の均一性を保ちつつ、平均粒径をさらに大きくすることができる。

[0097] ・粒度調整工程

後工程においては、次の第一焼成工程に先立って、前記第一洗浄工程後の合金粉末の粒度を調整してもよい(粒度調整工程)。粒度調整を行うことにより、より容易に所望の粒度の貴金属合金粉末を得ることができる。最終的に得られる貴金属合金粉末の粒径は、粒度調整後の粉末(すなわち、次の第

一焼成工程に供する粉末)の粒径とほぼ等しくなる。したがって、粒度調整工程においては、最終的に得たい貴金属合金粉末の粒径に合わせて粒度を調整すればよい。

[0098] 粒度を調整する方法はとくに限定されないが、典型的には、合金粉末を篩にかければよい。前記篩としては、とくに限定されず任意のものを用いることができる。なお、篩を通過した粉末(篩下)と篩を通過しなかった粉末(篩上)のいずれを用いることもできる。また、合金粉末を2回以上篩にかけて粒度を調整してもよい。例えば、まず合金粉末を篩にかけて、ふるいを通過した粉末を回収する。これにより、合金粉末中の粗大粒を除去する。次いで、回収した粉末を更により細かい開口を有する篩にかけて、篩上に残った粉末を回収する。これにより、過度に細かい粉末を除去する。このように異なる開口を有する2つの篩にかけることにより、希望の粒度の粉末を得ることができる。

[0099] 合金粉末を篩にかける場合、粒度を調整する効果に加え、粉末粒子を球状化させる効果も得ることができる。これは、凝集体である合金粉末が篩上で振動、転がり、摩擦などの機械的な力を受けることで粒子表面の凹凸が減少するためだと考えられる。前記球状化効果は、篩下および篩上のいずれにおいても得られるが、篩上においてより顕著となる。そのため、球状化効果を高めるという観点からは、粒度調整工程において少なくとも1回、合金粉末を篩にかけ、前記篩を通過しなかった粉末(篩上)を用いることが好ましい。

[0100] ・第二焼成工程

次に、合金粉末に2回目の焼成を施す(第二焼成工程)。なお、粒度調整を行わない場合には、前記第一洗浄工程後の合金粉末を焼成すればよく、粒度調整を行った場合には、粒度調整後の合金粉末を焼成すればよい。前記第二焼成前の二次粒子は脆く、物理的な接触や衝撃で容易に解れてしまう。そこで、第二焼成を行うことにより、二次粒子を形成している一次粒子同士をネッキングし、粒子の状態を固定する。

[0101] なお、後述するように第三焼成工程では二次粒子同士のネッキングを阻害するために炭酸カルシウムを使用するが、上述した通り、第二焼成前の二次粒子は脆いため、第二焼成よりも前に炭酸カルシウムと混合すると、二次粒子の凝集が解れてしまい、粒度の制御が困難となる。そこで、第二焼成を行って二次粒子の構造を安定化した後に炭酸カルシウムと混合することで、粒度を適切に制御することが可能となる。

[0102] 前記第二焼成を行う際の温度（第二焼成温度）は、とくに限定されず、一次粒子間の焼結が起こる温度であれば任意の温度とすることができる。好ましい第二焼成温度は、使用する貴金属合金の組成によって決まる融点 T_M に依存する。そのため、第二焼成温度 T_2 は、下記の式で定義される T_L 以上、 T_H 以下とすることが好ましい。

$$T_L (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.45 - 273.15$$

$$T_H (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.60 - 273.15$$

ここで、 T_M は、貴金属合金を構成するすべての貴金属元素の融点の加重平均とする。前記加重平均の計算には、各貴金属元素の含有量（質量％）を使用する。

[0103] また、前記第二焼成を行う時間（第二焼成時間）についても、とくに限定されないが、5時間以下とすることが好ましく、2時間以下とすることがより好ましい。また、前記第二焼成時間は、30分以上とすることが好ましく、40分以上とすることがより好ましく、50分以上とすることがさらに好ましい。

[0104] 前記第二焼成工程は、成分の酸化を防ぐために非酸化性雰囲気中で行う。前記非酸化性雰囲気としては、とくに限定されず、非酸化性の雰囲気であれば任意のものをを用いることができる。典型的には、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、水素ガスと窒素ガス、水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気などを用いることができる。原料の酸化を確実に防止するという観点からは、水素ガスと窒素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気を用いることが好ましい。

[0105] (焼成を3回行う場合)

図5は、焼成を3回行う場合の製造方法を示すフロー図である。図5に示したように、本発明の一実施形態における貴金属合金粉末の製造方法は、図4に示した実施形態における工程(1)～(7)に加え、さらに(8)第三焼成工程、(9)第二酢酸処理工程、および(10)第二洗浄工程を含んでいる。以下、(8)～(10)の各工程について説明する。なお、本実施形態においても図4の場合と同様、第一洗浄工程の後、第二焼成工程の前に、任意に粒度調整工程を実施することができる。

[0106] ・第三焼成工程

前記第二焼成後の合金粉末を、さらに非酸化性雰囲気中で焼成する(第三焼成工程)。このように前工程で得られた合金粉末に対して2段階で焼成を行うことにより、二次粒子を構成する一次粒子同士をより強固に結合させるとともに、粒子の球状度をさらに高めることができる。前記第三焼成は、とくに限定されることなく任意の装置で行うことができる。典型的には、電気炉を用いることができる。

[0107] 上記第三焼成工程においては、二次粒子同士が結合して粗大な粒子となることを防ぐために、焼結抑制材である炭酸カルシウムと混合した状態で焼成を行う。前記炭酸カルシウムの添加量や形態はとくに限定されないが、上述した第一焼成工程と同様とすることができる。

[0108] 前記第三焼成工程は、成分の酸化を防ぐために非酸化性雰囲気中で行う。前記非酸化性雰囲気としては、とくに限定されず、非酸化性の雰囲気であれば任意のものを用いることができる。典型的には、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、水素ガスと窒素ガス、水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気などを用いることができる。原料の酸化を確実に防止するという観点からは、水素ガスと窒素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気を用いることが好ましい。

[0109] 前記第三焼成工程における焼成温度(第三焼成温度)はとくに限定されず、粉末を焼成できる温度であれば任意の温度とすることができる。好ましい

第三焼成温度は、使用する貴金属合金の組成によって決まる融点 T_M に依存する。第三焼成温度 T_3 は、下記の式で定義される T_L 以上とすることが好ましい。一方、前記第三焼成温度の上限についてもとくに限定されないが、第三焼成温度が過度に高いと合金粒子同士がネッキングを起こし、粗粉が生じる場合がある。そのため、第三焼成温度 T_3 は、下記の式で定義される T_H 以下とすることが好ましい。

$$T_L (^\circ\text{C}) = T_M (K) \times 0.55 - 273.15$$

$$T_H (^\circ\text{C}) = T_M (K) \times 0.77 - 273.15$$

ここで、 T_M は、貴金属合金を構成するすべての貴金属元素の融点の加重平均とする。前記加重平均の計算には、各貴金属元素の含有量（質量％）を使用する。

[0110] また、前記第二焼成工程における焼成時間はとくに限定されないが、1時間以上とすることが好ましい。一方、生産効率の観点からは5時間以下とすることが好ましい。

[0111] ・第二酢酸処理工程

次に、上記第三焼成工程後の合金粉末（焼成物）を酢酸で処理する（第二酢酸処理工程）。酢酸処理を施すことにより、焼成物中に含まれているカルシウムを除去することができる。なお、酢酸以外の酸（例えば、塩酸や硝酸）を使用した場合、カルシウムだけでなく、貴金属元素も溶解してしまい、その結果、合金の均一性が低下する。これに対して酢酸であれば、濃度によらず貴金属元素を溶解してしまうおそれがない。そのため、本発明ではカルシウムの除去に酢酸を用いることが重要である。

[0112] 第二酢酸処理工程の条件はとくに限定されないが、上述した第一酢酸処理工程と同様とすることができる。

[0113] ・第二洗浄工程

前記第一酢酸処理後の合金粉末を水洗、乾燥する（第二洗浄工程）。水洗することにより、酢酸や、前記酢酸に溶解した状態のカルシウムを除去することができる。前記第二洗浄処理工程の条件はとくに限定されないが、上述

した第一洗浄工程と同様とすることができる。

[0114] 以上の処理により、上述した条件を満たす貴金属合金粉末を得ることができる。

[0115] [混合工程]

次に、上記合金粉末準備工程で準備された原料としての合金粉末を、樹脂と混合する（混合工程）。

[0116] 前記樹脂としては、とくに限定されることなく任意の樹脂を使用することができる。例えば、前記樹脂は、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6等の公知のポリアミド、アクリロニトリル・スチレン（AS）樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS）樹脂、アクリロニトリル・エチレン・スチレン（AES）樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリビニルブチラール、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、エチルセルロース、酢酸セルロース、フッ素系樹脂、ポリオレフィンエラストマー、飽和ポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1つであってよい。複数の樹脂を併用することもできる。中でも、前記樹脂として、エチルセルロースを用いることが好ましい。

[0117] また、本発明の一実施形態においては、前記混合工程において、前記樹脂に加えて溶剤を前記合金粉末に混合することができる。前記溶剤としては、とくに限定されることなく任意の溶剤を使用することができるが、沸点が300℃以下であることが好ましい。前記溶剤としては、通常、有機溶剤を用いればよい。例えば、前記溶剤としては、アセテート、エーテル、炭化水素などを用いることができる。より具体的には、ジブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テキサノールから選択される少なくとも1つを用いることが好ましく、テキサノールを用いることがより好ましい。

[0118] 前記混合は、とくに限定されず、任意の方法で行うことができる。溶剤を

使用しない場合には、任意の混合手段を用いて貴金属合金粉末と樹脂とを混合することができる。また、溶剤を使用する場合にも、任意の混合手段を用いて貴金属合金粉末、樹脂、および溶剤を混合することができる。前記混合手段としては、例えば、ボールミル、遊星ミル（遊星型ボールミル）、ビーズミル、アトライター、乳鉢などが挙げられる。より均一に混合するという観点からは、ビーズミルまたは遊星ミルを用いることが好ましく、中でもビーズミルを用いることが好ましい。

[0119] 溶剤を使用する場合、溶剤中に貴金属合金粉末を均一に分散させるという観点からは、各成分を混合した後、混練することが好ましい。前記混練は、例えば、サンドミル、ロールミル、ボールミル、コロイドミル、ジェットミル、ビーズミル、ニーダー、ホモジナイザー、プロペラレスミキサーなど、各種の装置を用いて行うことができる。中でも、ロールミルを用いることが好ましい。前記ロールミルとしては、例えば、2本ロールミル、3本ロールミルなどを用いることができ、3本ロールミルを用いることが好ましい。

[0120] [乾燥工程]

上記混合工程において溶剤を使用した場合には、該混合工程の後、次の成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させることが好ましい（乾燥工程）。乾燥を行う方法はとくに限定されないが、通常は、混合工程で得られた溶剤を含むペーストを加熱することにより溶剤を蒸発させればよい。その際、蒸発を促進するために、樹脂などの基材の表面にペーストを塗り広げ、その状態で加熱を行うことが好ましい。前記基材としては、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを用いることができる。また、加熱温度は使用する溶剤に応じて調整すればよいが、例えば、120～200℃程度とすることができる。また、加熱方法についてもとくに限定されず、任意の方法で加熱することができる。例えば、ペーストを塗布した基材をホットプレートで加熱してもよく、また、乾燥機を用いて加熱してもよい。

[0121] なお、乾燥を行って溶剤を除去した場合、貴金属合金粉末と樹脂とが固化した状態となる場合がある。そのような場合には、次の成形工程に先だって

、粉碎して粉末状とすればよい。前記粉碎の方法はとくに限定されず、任意の方法を用いることができる。例えば、ボールミル、遊星ミル（遊星型ボールミル）、ビーズミル、アトライター、乳鉢などを用いて粉碎すればよい。粉碎を行う場合、過度に細かく粉碎する必要はなく、次の成形工程で用いる金型に収まるサイズまで粉碎すればよい。

[0122] [成形工程]

次に、混合された合金粉末と樹脂に圧力をかけて成形体（圧粉体ともいう）とする（成形工程）。成形を行う方法はとくに限定されないが、通常の粉末冶金と同様、粉末を金型に充填し、成形圧力を印加すればよい。

[0123] 成形圧力を印加する方法はとくに限定されないが、典型的には、プレス機を用いることができる。前記プレス機としては、とくに限定されず任意のプレス機を用いることができる。例えば、前記プレス機は、ツイストプレス機であってよい。

[0124] 成形圧力についてもとくに限定されないが、成形体の強度を確保するという観点からは、1000N以上とすることが好ましく、1500N以上とすることがより好ましく、2000N以上とすることがさらに好ましい。成形圧力の上限はとくに限定されないが、1000N以下であってよく、5000N以下であってもよい。また、成形圧力を印加した状態で30秒以上保持することが好ましく、60秒以上保持することがさらに好ましい。

[0125] 以上の手順により、本発明の一実施形態における成形体を製造することができる。

[0126] [焼成工程]

焼成体を製造する場合には、図2に示したように、上記成形工程で得られた成形体をさらに焼成して焼成体とする（焼成工程）。焼成を行うことにより、バインダとして添加していた樹脂が分解除去されるとともに、貴金属合金の粒子同士が接合されて焼成体となる。焼成を行う際の条件はとくに限定されず、使用する貴金属合金粉末および樹脂に応じて調整すればよい。

[0127] 例えば、焼成温度が低すぎると樹脂の分解や粉末同士の接合が十分に進行

しない。そのため、焼成温度は好ましくは500℃以上、より好ましくは800℃以上、さらに好ましくは1000℃以上とする。なお、高い強度が求められる場合などには、さらに高温で焼成を行って粉末同士を十分に焼結させることが望ましい。その場合、焼成温度は1000℃以上とすることが好ましく、1200℃以上とすることがより好ましく、1400℃以上とすることがさらに好ましい。このような高温での焼成で得られる焼成体を、焼結体と呼ぶ場合がある。一方、過度に焼成温度を高くしても効果が飽和するため、焼成温度は1800℃以下とすることが好ましく、1700℃以下とすることがより好ましく、1600℃以下とすることがさらに好ましい。なお、焼結を進行させる必要が無い場合には、より低温での焼成で十分である。その場合、焼成温度は1500℃以下であることが好ましく、1400℃以下であることがより好ましく、1300℃以下であることがさらに好ましい。

[0128] 前記焼成温度までの昇温は、任意の速度で行うことができる。例えば、昇温を開始してから前記焼成温度に到達するまでの時間（昇温時間）は、30～240分であってよく、60～180分であってよい。

[0129] 前記焼成温度に到達した後は、当該温度に保持することが好ましい。焼成温度に保持する時間はとくに限定されないが、例えば、1～5時間であってよく、2～4であってもよい。

[0130] 前記焼成工程は、成分の酸化を防ぐために非酸化性雰囲気中で行うことが好ましい。前記非酸化性雰囲気としては、とくに限定されず、非酸化性の雰囲気であれば任意のものをを用いることができる。典型的には、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、水素ガスと窒素ガス、水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気などを用いることができる。原料の酸化を確実に防止するという観点からは、水素ガスと窒素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスからなる雰囲気を用いることが好ましい。

[0131] 前記焼成は、任意の加熱装置を用いて行うことがで、例えば、電気炉を使用することができる。前記電気炉としては、炉内の雰囲気を制御する手段を

備えた電気炉を用いることが好ましい。

実施例

[0132] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。

[0133] <貴金属合金粉末の製造>

まず、実施例で使用するために、Ru、Rh、Pd、Ir、およびPtからなる5元系貴金属合金粉末を以下の手順で作成した。

[0134] (粉末No. 1)

まず、比較的小さい平均粒径を有する粉末No. 1を、図3に示した手順に従って作成した。具体的な条件を以下に説明する。

[0135] [前工程]

原料粉末として、Pt、Pd、IrO₂、Ru、Rhの粉末を用意した。前記粉末のうち、Pt、Pd、およびRhの粉末としては、それぞれPtブラック、Pdブラック、Rhブラックを使用した。また、Ru粉末は、RuO₂粉末を還元することにより調製した。

[0136] 前記原料粉末を、炭酸カルシウム粉末および水（純粋）と混合してスラリーとした。その際、必要に応じてpH調整用のアルカリを添加して、前記スラリーのpHを9.0とした。

[0137] 次いで、前記スラリーを遊星ボールミルで混合した。混合条件は、回転数：200rpm、混合時間：6時間とした。また、混合容器としてはポリアミドポットを、メディアとしては直径10mmのポリアミドボールを使用した。

[0138] 前記混合後のスラリーを、N₂-H₂雰囲気中で焼成して合金粉末とした。具体的には、まず、前記スラリーを乾燥機で130℃にて乾燥して水分を除き、混合粉を得た。次いで、前記混合粉をるつぽに入れて焼成した。前記焼成は、雰囲気式昇温電気炉を用いて行った。焼成時の雰囲気は3% H₂/97% N₂ガス雰囲気とし、焼成温度：1300℃、焼成時間：5時間とした。

[0139] 次いで、前記焼成工程で得た合金粉末に対して酢酸処理を施した後、純水

で洗浄し、乾燥した。

[0140] (酢酸処理)

前記酢酸処理は、以下の手順で3回実施した。まず、焼成物（合金粉末）を純水中に入れて攪拌した。これにより、焼成物に含まれている酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化する。次いで、さらに酢酸を加えて攪拌し、前記水酸化カルシウムを溶解させた。その後、攪拌を止めて静置し、粉末を沈降させ、上澄み液を除去した。以上が1回の酢酸処理となる。その後さらに純水と酢酸を加えて攪拌、静置、上澄み除去を2回繰り返した。

[0141] 次いで、純水による洗浄を、以下の手順で3回行った。まず、3回目の酢酸処理において上澄み液を除去した後、純水を入れて攪拌した。攪拌を止めた後は静置して粉末を沈降させ、上澄み液を除去した。以上の洗浄を3回繰り返した。

[0142] (乾燥)

上記洗浄の後、ろ過して水分と粉末を分離し、得られた粉末を乾燥した。前記乾燥は、130℃で12時間行った。

[0143] 上記乾燥の後の粉末を篩にかけ、凝集した粉末を解砕した。前記篩としては、目開き125 μm のステンレス鋼製の試験篩を使用した。なお、篩上に残留する粒子はなく、すべて篩を通過した。

[0144] (粉末No. 2)

次に、比較的小さい平均粒径を有する粉末No. 2を、図5に示した手順に従って作成した。具体的には、上記粉末No. 1に対して、さらに以下の条件で後工程を施した。

[0145] (粒度調整工程)

上記前工程で得られた合金粉末に対して粒度調整を行った。具体的には、前記合金粉末を目開き53 μm の篩にかけ、篩を通過した粉末を、さらに目開き38 μm の篩にかけた。前記篩としては、ステンレス製の試験篩を使用した。

[0146] (第二焼成工程)

次に、上記粒度調整工程後の合金粉末を、非酸化性雰囲気中で第二焼成した。前記第二焼成は、前記合金粉末をるつぼに入れて、雰囲気式昇温電気炉を用いて行った。焼成時の雰囲気は100%N₂ガス雰囲気とし、第二焼成温度：1000℃、第二焼成時間：1時間とした。

[0147] (第二焼成工程)

次に、上記第二焼成工程後の粉末を、さらに炭酸カルシウムと混合した状態で第三焼成した。具体的には、まず、前記第二焼成工程後の粉末を炭酸カルシウム粉末と混合して混合粉とした。その際、前記炭酸カルシウムの添加量は、前記粉末に対する体積比で5倍とした。前記混合は、粉末混合機にて1分間実施した。次いで、前記混合粉をるつぼに入れて、非酸化性雰囲気中で焼成した。前記焼成は、雰囲気式昇温電気炉を用いて行った。焼成時の雰囲気は100%N₂ガス雰囲気とし、第三焼成温度：1300℃、第三焼成時間：5時間とした。

[0148] (第二酢酸処理工程)

次いで、前記焼成工程で得た合金粉末に対して第二酢酸処理を施した。前記第二酢酸処理は、第一酢酸処理工程と同様に以下の手順で3回実施した。まず、焼成物（合金粉末）を純水中に入れて攪拌した。これにより、焼成物に含まれている酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化する。次いで、さらに酢酸を加えて攪拌し、前記水酸化カルシウムを溶解させた。その後、攪拌を止めて静置し、粉末を沈降させ、上澄み液を除去した。以上が1回の酢酸処理となる。その後さらに純水と酢酸を加えて攪拌、静置、上澄み除去を2回繰り返した。

[0149] (第二洗浄工程)

次いで、第一洗浄工程と同様に純水による洗浄を、以下の手順で3回行った。まず、3回目の酢酸処理において上澄み液を除去した後、純水を入れて攪拌した。攪拌を止めた後は静置して粉末を沈降させ、上澄み液を除去した。以上の洗浄を3回繰り返した。上記洗浄の後、ろ過して水分と粉末を分離し、得られた粉末を乾燥した。前記乾燥は、130℃で12時間行った。

[0150] 次に、得られた貴金属合金粉末のそれぞれについて、以下の手順で平均粒径、結晶子サイズ、XRDスペクトルにおけるピーク本数を測定した。測定結果を表1に示す。

[0151] (平均粒径)

得られた貴金属合金粉末の平均粒径を、マイクロトラック製レーザー回折式粒度分布計MT-3000を用いて測定した。具体的には、該粒度分布計内を循環するヘキサメタリン酸Na水溶液中に合金粉末を入れ、超音波で1分間分散させた後、粒度分布を測定した。得られた体積基準の50%粒径(D50)を貴金属合金粉末の平均粒径とした。

[0152] (結晶子サイズ)

得られた貴金属合金粉末の結晶子サイズを、リガク製 X線回折装置Ultima IVにより測定した。前記測定に際しては、測定対象の粉末を、粉末測定用ガラスセルに充填してサンプルとした。測定条件は、ターゲット：Cu、管電圧：40kV、管電流：40mA、走査範囲：10~100°、サンプリング間隔：0.02°、スキャンスピード：30°/minとした。X線測定により得られた回折ピークの半値幅から、Scherrer式より結晶子サイズを求めた。

[0153] (XRDスペクトルにおけるピーク本数)

上記結晶子サイズの測定で得られたXRDスペクトルにおいて、回折角度 2θ が38~44°の範囲に観察されるピークの本数を求めた。なお、ピーク本数のカウントに当たっては、XRDピークをガウスフィッティングによりピーク分離し、ピーク幅0.1°以上かつピーク強度が最大ピークの1/100以上であるものをピークとみなした。

[0154]

[表1]

粉末No.	貴金属合金粉末							
	測定結果							
	平均粒径 (μm)	結晶子サイズ (nm)	XRD ピーク本数	EDX 変動係数				
				Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
1	1	76.47	1	0.103	0.143	0.138	0.120	0.141
2	40	61.86	1	0.103	0.080	0.095	0.150	0.096

[0155] ＜成形体の製造＞

次に、得られた貴金属合金粉末を用い、図 1 に示した手順で成形体を製造した。

[0156] 具体的には、まず、上記貴金属合金粉末、樹脂、および溶剤のそれぞれを、最終的なペーストにおける含有量が貴金属合金粉末：80質量%、樹脂：1.8質量%、溶剤：18.2質量%となるように秤量し、混合してペースト状とした。前記樹脂としてはエチルセルロースを、前記溶剤としてはテキサノールを、それぞれ使用した。

[0157] 次に、得られたペーストを、さらに3本ロールミルを用いて混練し、各成分を十分に分散させた（混合工程）。

[0158] 次に、スクリーン印刷法により上記ペーストをアルミナ基板上に膜状に塗布した。次いで、120℃で乾燥を行い、塗布されたペースト中に含まれる溶剤を揮発させて薄膜とした（乾燥工程）。得られた薄膜を基材から剥離し、るつぼで粉碎して、貴金属合金粉末と樹脂とが十分均一に混合された状態の合金粉末－樹脂混合粉を得た。

[0159] 次に、前記合金粉末－樹脂混合粉に圧力をかけて成形体（圧粉体）を作成した（成形工程）。具体的には、前記合金粉末－樹脂混合粉を金型に投入し、プレス機を用いて圧力をかけた。成形圧力は500MPa、加圧時間は1分間とした。

[0160] ＜焼成体の製造＞

さらに、前記成形工程で得られた成形体を焼成して焼成体を得た。焼成温度は表2に示したとおりとした。焼成時の雰囲気は、3% H_2 －97% N_2 ガス雰囲気とし、焼成時間は5時間とした。

[0161] なお、比較のため、上記合金粉末に代えて混合粉を用いて成形体および焼成体を作製した。前記混合粉としては、Ru粉、Rh粉、Pd粉、Ir粉、およびPt粉を、各貴金属元素が等原子量となるように混合した混合粉を用いた。その他の条件は上述した実施例と同様とした。

[0162] 得られた成形体と焼成体（以下、サンプルという）のそれぞれについて、

以下の手順で結晶子サイズ、XRDスペクトルにおけるピーク本数、EDXにおける変動係数CVを測定した。測定結果を表2に示す。

[0163] (平均粒径)

得られたサンプルのうち、成形体に含まれる合金粉末の平均粒径を、マイクロトラックベル製レーザー回折式粒度分布計MT-3000を用いて測定した。具体的には、該粒度分布計内を循環するヘキサメタリン酸Na水溶液中に合金粉末を入れ、超音波で1分間分散させた後、粒度分布を測定した。得られた体積基準の50%粒径(D50)を貴金属合金粉末の平均粒径とした。なお、成形体における平均粒径は、原料として使用した貴金属合金粉末の平均粒径と同じであった。焼成体については平均粒径を測定していない。これは、焼成体では粒子同士が焼結されて粒子形態を維持していないためである。

[0164] (XRDスペクトルにおけるピーク本数)

得られたサンプルのXRDスペクトルを、リガク製 X線回折装置Ultima IVにより測定した。測定条件は、ターゲット：Cu、管電圧：40 kV、管電流：40 mA、走査範囲：10～100°、サンプリング間隔：0.02°、スキャンスピード：30°/minとした。得られたXRDスペクトルにおいて、回折角度2θが38～44°の範囲に観察されるピークの本数を求めた。なお、ピーク本数のカウントに当たっては、XRDピークをガウスフィッティングによりピーク分離し、ピーク幅0.1°以上かつピーク強度が最大ピークの1/100以上であるものをピークとみなした。

[0165] (結晶子サイズ)

得られた貴金属合金粉末の結晶子サイズを、リガク製 X線回折装置Ultima IVにより測定した。前記測定に際しては、測定対象の粉末を、粉末測定用ガラスセルに充填してサンプルとした。測定条件は、ターゲット：Cu、管電圧：40 kV、管電流：40 mA、走査範囲：10～100°、サンプリング間隔：0.02°、スキャンスピード：30°/minとした。X線測定により得られた回折ピークの半値幅から、Scherrer式より結晶子サ

イズを求めた。

[0166] ただし、混合粉を用いて作製した比較例のサンプルでは、結晶子サイズを算出する際に用いるXRDスペクトルのピークが複数観察された。したがって、結晶子サイズを一義的に決めることができないため、表2には結晶子サイズを示さなかった。

[0167] (EDXにおける変動係数CV)

得られたサンプルに含まれる各貴金属元素の含有量の変動係数CVを、エネルギー分散型X線分光法の測定結果から算出した。測定には、日本電子製の走査型電子顕微鏡(SEM)－エネルギー分散型X線分析装置(EDX)JSM-6010LAを使用した。測定は、アルミナ基板上とその上に形成した膜を試料台にカーボンテープで固定して行った。測定条件は、倍率：3000倍、加速電圧：20kVとした。前記条件で、無作為に選択した30点でEDX定量測定を行い、各貴金属元素の含有量を求めた。得られた含有量の平均値および標準偏差から、変動係数CVを算出した。

[0168]

[表2]

成形体および焼成体												
No.	使用した粉末	種別	焼成温度 (°C)	測定結果								備考
				平均粒径 (μm)	結晶子サイズ (nm)	XRD ピーク本数	EDX 変動係数					
							Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	
1	粉末No.1	成形体	-	1	76.47	1	0.103	0.143	0.138	0.120	0.141	発明例
2	粉末No.1	焼成体	1000	-	67.10	1	0.069	0.071	0.094	0.108	0.090	発明例
3	粉末No.1	焼成体	1300	-	123.29	1	0.033	0.026	0.034	0.034	0.023	発明例
4	粉末No.2	成形体	-	40	61.86	1	0.103	0.080	0.095	0.150	0.096	発明例
5	粉末No.2	焼成体	1000	-	63.01	1	0.156	0.109	0.106	0.154	0.095	発明例
6	粉末No.2	焼成体	1300	-	115.44	1	0.056	0.065	0.067	0.039	0.059	発明例
7	混合粉	成形体	-	-	-	7	0.224	0.192	0.301	0.772	0.222	比較例
8	混合粉	焼成体	1000	-	-	6	1.249	0.399	0.240	1.234	0.213	比較例
9	混合粉	焼成体	1300	-	-	7	1.692	0.549	0.211	0.956	0.308	比較例

[0169] 表2に示した結果から分かるように、本発明の成形体および焼成体は、XRDスペクトルにおけるピーク数が1であり、かつ、EDXにおける変動係数CVが、5つすべての貴金属元素について0.2以下であった。このことから、貴金属合金元素が完全に合金化しており、かつ、組成の均一性が極めて高いことが分かる。これに対して混合粉を用いた比較例では、合金化が十分に進んでおらず、また、組成が不均一であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 合金粉末および樹脂からなる成形体であって、
前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、
平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
結晶子サイズが 60 nm 以上、
X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、成形体。
- [請求項2] 前記貴金属合金粉末は、前記貴金属元素のすべてについて、エネルギー分散型X線分光法により測定される含有量の変動係数 CV が 0.2 以下である、請求項1に記載の成形体。
- [請求項3] 貴金属合金の焼成体であって、
前記貴金属合金は、5種以上の貴金属元素からなる貴金属合金であり、
前記焼成体は、
結晶子サイズが 60 nm 以上であり、かつ
X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に観察されるピークの本数が1である、焼成体。
- [請求項4] 前記貴金属元素のすべてについて、エネルギー分散型X線分光法により測定される含有量の変動係数 CV が 0.2 以下である、請求項3に記載の焼成体。
- [請求項5] 合金粉末および樹脂からなる成形体の製造方法であって、
原料としての前記合金粉末を準備する合金粉末準備工程と、
前記合金粉末に前記樹脂を混合する混合工程と、
前記混合工程で混合された前記合金粉末および前記樹脂に圧力をかけて前記成形体とする成形工程とを含み、
前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、

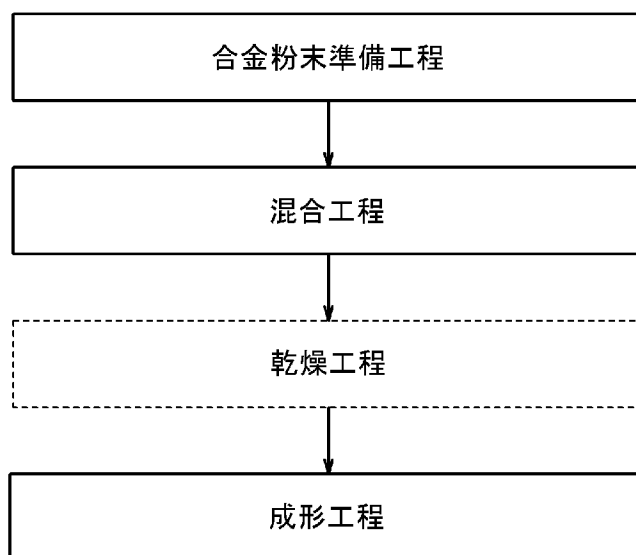
平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
結晶子サイズが 60 nm 以上、
X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に
観察されるピークの本数が1である、成形体の製造方法。

[請求項6] 前記混合工程では、前記樹脂に加えて溶剤を前記合金粉末に混合し
、
前記混合工程の後、前記成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させる乾燥工程をさらに含む、請求項5に記載の成形体の製造方法。

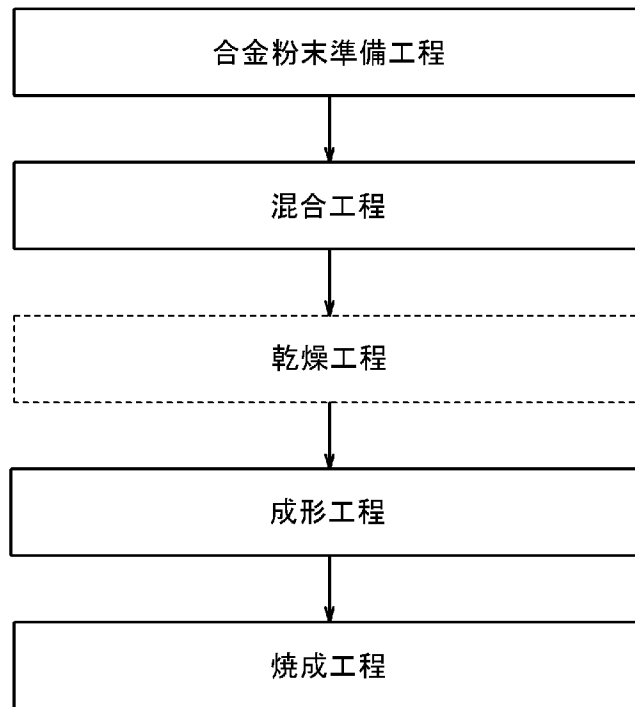
[請求項7] 貴金属合金の焼成体の製造方法であって、
原料としての合金粉末を準備する合金粉末準備工程と、
前記合金粉末に樹脂を混合する混合工程と、
前記混合工程で混合された前記合金粉末および前記樹脂に圧力をかけて成形体とする成形工程と、
前記成形体を焼成して焼成体とする焼成工程とを含み、
前記合金粉末が、5種以上の貴金属元素の合金からなる貴金属合金粉末であり、かつ、
平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
結晶子サイズが 60 nm 以上、
X線回折スペクトルにおける回折角度 2θ が $38 \sim 44^\circ$ の範囲に
観察されるピークの本数が1である、焼成体の製造方法。

[請求項8] 前記混合工程では、前記樹脂に加えて溶剤を前記合金粉末に混合し
、
前記混合工程の後、前記成形工程の前に、前記溶剤を蒸発させる乾燥工程をさらに含む、請求項7に記載の焼成体の製造方法。

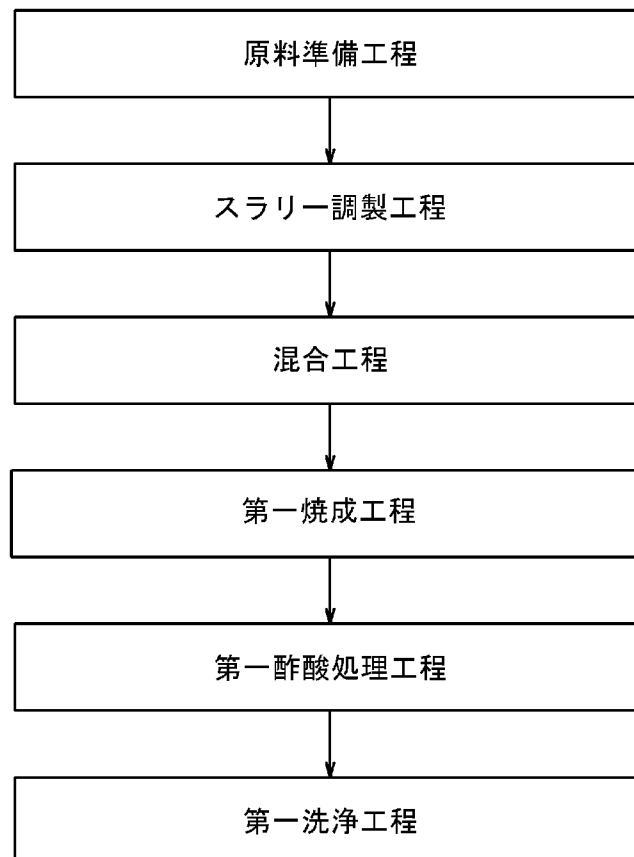
[図1]



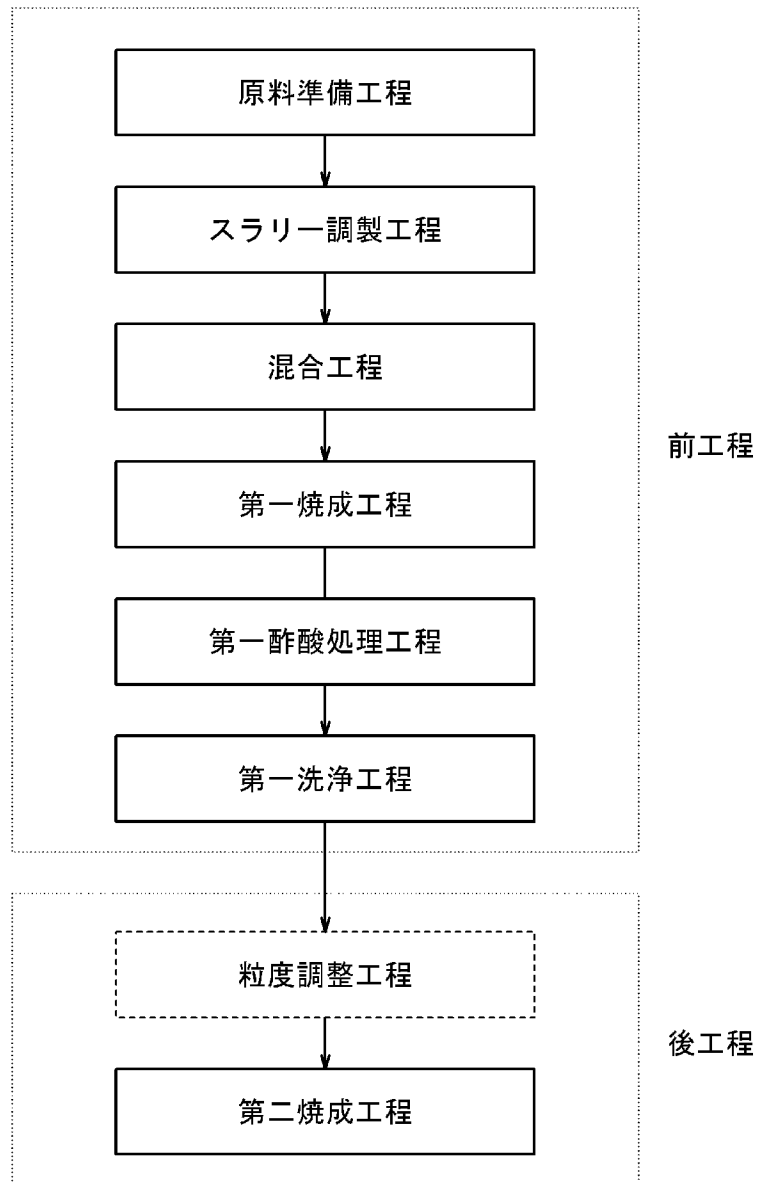
[図2]



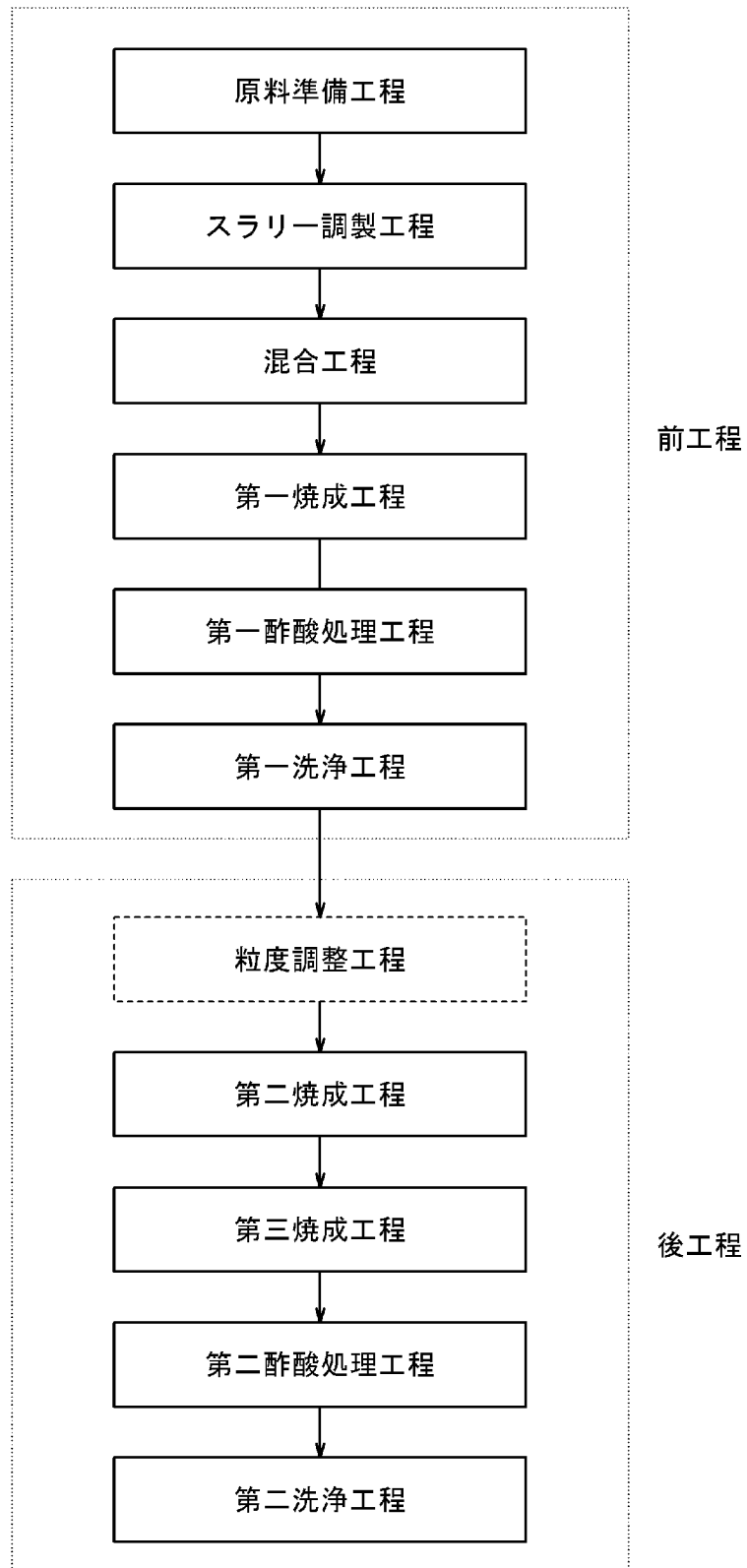
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/00(2022.01)i; **B22F 1/05**(2022.01)i; **B22F 1/07**(2022.01)i; **B22F 1/14**(2022.01)i; **B22F 9/20**(2006.01)i;
B82Y 30/00(2011.01)i; **C22C 5/00**(2006.01)i; **C22C 30/00**(2006.01)i
FI: B22F1/00 K; C22C5/00; B22F1/05; B22F1/07; B82Y30/00; B22F9/20 Z; C22C30/00; B22F1/14 400

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)

B22F1/00; B22F1/05; B22F1/07; B22F1/14; B22F9/20; B82Y30/00; C22C5/00; C22C30/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2021/020377 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 04 February 2021 (2021-02-04) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2018/154292 A1 (SWANSEA UNIVERSITY) 30 August 2018 (2018-08-30) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2022/132883 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 23 June 2022 (2022-06-23) entire text, all drawings	1-8
A	JP 8-325602 A (TANAKA KIKINZOKU INTERNATL KK) 10 December 1996 (1996-12-10) entire text, all drawings	1-8
A	JP 10-102106 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 21 April 1998 (1998-04-21) entire text, all drawings	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/006397

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/020377	A1	04 February 2021	US	2022/0258231	A1	
				EP	4005701	A1	
				TW	202108240	A	
WO	2018/154292	A1	30 August 2018	(Family: none)			
WO	2022/132883	A1	23 June 2022	EP	4263090	A1	
				KR	10-2023-0118986	A	
JP	8-325602	A	10 December 1996	(Family: none)			
JP	10-102106	A	21 April 1998	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/05(2022.01)i; B22F 1/07(2022.01)i; B22F 1/14(2022.01)i; B22F 9/20(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; C22C 5/00(2006.01)i; C22C 30/00(2006.01)i FI: B22F1/00 K; C22C5/00; B22F1/05; B22F1/07; B82Y30/00; B22F9/20 Z; C22C30/00; B22F1/14 400		
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）） B22F1/00; B22F1/05; B22F1/07; B22F1/14; B22F9/20; B82Y30/00; C22C5/00; C22C30/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2021/020377 A1 (国立大学法人京都大学) 04.02.2021 (2021-02-04) 全文・全図	1-8
A	WO 2018/154292 A1 (SWANSEA UNIVERSITY) 30.08.2018 (2018-08-30) 全文・全図	1-8
A	WO 2022/132883 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 23.06.2022 (2022-06-23) 全文・全図	1-8
A	JP 8-325602 A (田中貴金属インターナショナル株式会社) 10.12.1996 (1996-12-10) 全文・全図	1-8
A	JP 10-102106 A (田中貴金属工業株式会社) 21.04.1998 (1998-04-21) 全文・全図	1-8
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 24.04.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 池ノ谷 秀行 4K 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006397

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/020377	A1	04.02.2021	US	2022/0258231	A1	
				EP	4005701	A1	
				TW	202108240	A	
WO	2018/154292	A1	30.08.2018	(ファミリーなし)			
WO	2022/132883	A1	23.06.2022	EP	4263090	A1	
				KR	10-2023-0118986	A	
JP	8-325602	A	10.12.1996	(ファミリーなし)			
JP	10-102106	A	21.04.1998	(ファミリーなし)			