

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成28年4月21日(2016.4.21)

【公開番号】特開2015-211974(P2015-211974A)

【公開日】平成27年11月26日(2015.11.26)

【年通号数】公開・登録公報2015-074

【出願番号】特願2015-164724(P2015-164724)

【国際特許分類】

B 01 J	23/42	(2006.01)
B 01 J	37/16	(2006.01)
B 01 J	37/04	(2006.01)
B 01 J	37/34	(2006.01)
B 01 J	37/02	(2006.01)
B 01 J	37/08	(2006.01)
B 01 D	53/94	(2006.01)
F 01 N	3/28	(2006.01)
F 01 N	3/10	(2006.01)

【F I】

B 01 J	23/42	A
B 01 J	37/16	Z A B
B 01 J	37/04	
B 01 J	37/34	
B 01 J	37/02	3 0 1 C
B 01 J	37/08	
B 01 D	53/94	2 2 2
B 01 D	53/94	2 4 5
B 01 D	53/94	2 8 0
F 01 N	3/28	3 0 1 P
F 01 N	3/10	A

【誤訳訂正書】

【提出日】平成28年3月8日(2016.3.8)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハニカム構造と

該ハニカム構造上のウォッシュコート層と
を含む触媒コンバータであって、

該ウォッシュコート層は、ナノ粒子とミクロンサイズの酸化物粒子とを含み、ここで、
該ナノ粒子は、ナノ支持部上にナノ活性材料を含み、該ナノ支持部上の該ナノ活性材料の
高温プラズマ凝縮により形成され、

ここで、該ナノ支持部は、該ナノ活性材料の動きを制限し、かつ該ナノ活性材料の集塊
を制限するように構成され、そして

ここで、該ナノ活性材料が集塊の阻害のためのコーティングを含まない、
触媒コンバータ。

【請求項 2】

ハニカム構造と

該ハニカム構造上のウォッシュコート層と

を含む触媒コンバータであって、

該ウォッシュコート層は、ナノ粒子とミクロンサイズの酸化物粒子とを含み、ここで、該ナノ粒子は、プラズマ生成され、

ここで、該ナノ粒子は、単一のナノ活性材料構成要素および単一のナノ支持部構成要素からなり、そして

ここで、該ナノ活性材料が集塊の阻害のためのコーティングを含まない、触媒コンバータ。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータにおけるコーディエライト基板であつて、

ここで、該コーディエライト基板は、浸漬により塗膜でコーティングされ、該塗膜はナノ粒子およびミクロンサイズの酸化物を含み、該ナノ粒子が、

a. 第 1 のナノ活性材料と第 1 のナノ支持部とを含む第 1 の型のナノ粒子と、

b. 第 2 のナノ活性材料と第 2 のナノ支持部とを含む第 2 の型のナノ粒子とを含む、

コーディエライト基板。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータにおけるコーディエライト基板であつて、

ここで、該コーディエライト基板は、浸漬により塗膜でコーティングされ、該塗膜はナノ粒子およびミクロンサイズの酸化物を含み、該ナノ粒子が、

第 1 のナノ活性材料と第 1 のナノ支持部とを含む第 1 の型のナノ粒子と、

第 2 のナノ活性材料と第 2 のナノ支持部とを含む第 2 の型のナノ粒子と、

第 3 のナノ活性材料と第 3 のナノ支持部とを含む第 3 の型のナノ粒子とを含む、コーディエライト基板。

【請求項 5】

前記ナノ活性材料は、パラジウム、ロジウム、または白金である、請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 6】

前記第 1 のナノ活性材料は、白金であり、前記第 2 のナノ活性材料は、パラジウムであり、そして前記第 3 のナノ活性材料は、ロジウムである、請求項 4 に記載のコーディエライト基板。

【請求項 7】

前記ナノ活性材料は、合金である、請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 8】

前記ナノ支持部は、アルミナである、請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 9】

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 10】

前記ハニカム構造は、コーディエライト基板である、請求項 1、2、5 および 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の触媒コンバータ。

【請求項 11】

触媒コンバータを作製する方法であって、該方法は、

少なくとも 1 つのナノ粒子を用いて分散を生成することであって、該ナノ粒子は、ナノ

支持部上にナノ活性材料を含み、該ナノ支持部上の該ナノ活性材料の高温プラズマ凝縮により形成される、ことと、

ミクロンサイズの酸化物粒子を含むウォッシュコートを得ることと
を含み、

ここで、該ナノ支持部は、該ナノ活性材料の動きを制限し、かつ該ナノ活性材料の集塊を制限するように構成され、そして

ここで、該ナノ活性材料が集塊の阻害のためのコーティングを含まない、
方法。

【請求項 1 2】

前記分散を生成することは、

a . 高温プラズマ凝縮でキャリア材料と第 1 の触媒材料とを混合し、それによって、第 1 の型のナノ粒子を生成することと、

b . 該高温プラズマ凝縮で該キャリア材料と第 2 の触媒材料とを混合し、それによって、第 2 の型のナノ粒子を生成することと、

c . 該高温プラズマ凝縮で該キャリア材料と第 3 の触媒材料とを混合し、それによって、第 3 の型のナノ粒子を生成することと、

d . 該第 1 の型のナノ粒子と、該第 2 の型のナノ粒子と、第 3 の型のナノ粒子とを一緒にして集めることと、

e . 液体と合わせることと

を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記キャリア材料は、アルミナである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 に記載の方法であって、

A) a . 前記分散と前記ウォッシュコートとを混合することと、

b . 該混合をモノリスに適用することと、

c . 該モノリスを乾燥させることと、

d . 該モノリスをか焼することと

をさらに含むか、または、

B) a . 該ウォッシュコートをモノリスに適用することと、

b . 該モノリスを乾燥させることと、

c . 該モノリスをか焼することと、

d . 該分散を該モノリスに与えることと、

e . 該モノリスを乾燥させることと、

f . 該モノリスをか焼することと

をさらに含む、

方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、

a) 三元触媒コンバータを作製する方法であって、異なる型のナノ粒子を用いることによつて前記分散を生成することをさらに含む方法であるか、または、

b) 二元触媒コンバータを作製する方法であつて、1つの型のナノ粒子を用いることによつて該分散を生成することをさらに含む方法である、

方法。

【請求項 1 6】

前記ナノ活性材料は、パラジウム、ロジウム、または白金である、請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記ナノ活性材料は、合金である、請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ナノ支持部は、アルミナである、請求項 11～15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、請求項 11～15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 の触媒材料は、白金であり、前記第 2 の触媒材料は、パラジウムであり、そして前記第 3 の触媒材料は、ロジウムである、請求項 12 に記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】自動車用途のための先進的な触媒

【技術分野】

【0001】

(関連出願の参照)

本願は、2009年12月15日に出願され、表題が「MATERIALS PROCESSING」である米国仮特許出願第 61/284,329 号に対する優先権を主張し、この米国仮特許出願は、本明細書内に述べられているがごとく、その全体が本明細書により参考として本明細書に援用される。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

車用触媒コンバータは、例えば、自動車排気における 3 つの有害な化合物を有害の少ない化合物に変えるために触媒を用いる。3 つの有害な化合物は、未燃ガソリンの形態での炭化水素と、ガソリンの燃焼によって形成される一酸化炭素と、エンジンの熱が空気中の窒素を酸素と化合させるときに作られる窒素酸化物とを含む。触媒コンバータに用いられる 2 つの主要な構造がある - ハニカムおよびセラミックビーズである。今日のほとんどの自動車は、ハニカム構造を用いる。ハニカム構造は、排気管の前に付けられるマフラー様パッケージに収容される。触媒は、一酸化炭素を二酸化炭素に、炭化水素を二酸化炭素と水とに変えることを助け、窒素酸化物を窒素と酸素とに戻すように変えることを助ける。

【0003】

触媒コンバータに用いられる触媒を製造するさまざまな方法が、当技術分野に存在する。図 1A は、触媒を製造する第 1 の従来の方法を例示する。第 1 の方法は、1 ディッププロセスとして公知である。ステップ 105 において、ミクロンサイズの白金 (Pt) イオンは、ミクロンサイズのアルミナ (Al₂O₃) イオンに含浸させられ、結果として、微小粒子をもたらす。微小粒子は、アルミナイオンに白金原子を有する。ステップ 110 において、ウォッシュコートは、ペイントサイズのアルミナとペイントサイズのシリカ (SiO₂) とを含むミクロンサイズの酸化物と、アルミナのための特定の量の安定剤と、特定の量の促進剤とを用いて作られる。ステップ 115 において、微小粒子は、ウォッシュコートと一緒にして混合される。ステップ 120 において、円筒形のセラミックモノリスが得られる。モノリスの断面は、平方インチ当たり 300～600 のチャネルを含む。チャネルは、モノリスの前部から後部に走る二乗線形チャネルである。ステップ 125 において、モノリスは、ウォッシュコートでコーティングされる。これは、モノリスをウォッシュコートに浸すことによって達成され得る。そのようなものとしてモノリスのチャネルは、ウォッシュコートの層でコーティングされる。ステップ 130 において、モノリスは、乾燥させられる。ウォッシュコートの層は、不規則な表面を有し、不規則な表面は、平坦な表面よりはるかに大きい表面積を有する。さらに、ウォッシュコートは、乾燥させられ

た場合、多孔構造である。不規則な表面および多孔構造は、望ましい。なぜなら、それらは、およそ $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の大表面積を生み出し、従って、微小粒子が接着する、より多くの場所を生み出すからである。モノリスが乾燥すると、微小粒子は、モノリスの表面および孔に定着する。ステップ 135において、モノリスは、か焼される。か焼は、酸化物対酸化物結合によってウォッシュコートの構成要素をモノリスに接着する。触媒が形成される。図 1B は、白金原子 155 を有するウォッシュコート 150 の層でコーティングされたモノリス 140 のチャネルの顕微鏡図 145 を例示する。

【0004】

図 2A は、触媒を製造する第 2 の従来の方法を例示する。第 2 の方法は、2 ディップ ポロセスとして公知である。ステップ 205において、ウォッシュコートは、ペイントサイズのアルミナとペイントサイズのシリカとを含むミクロンサイズの酸化物と、アルミナのための特定の量の安定剤と、特定の量の促進剤とを用いて作られる。ステップ 210において、円筒形のセラミックモノリスが得られる。ステップ 215において、モノリスは、含浸などによってウォッシュコートでコーティングされる。そのようなものとして、チャネルもまた、ウォッシュコートの層でコーティングされる。典型的には、ウォッシュコートの層は、平坦な表面よりはるかに大きい表面積を有する不規則な表面を有する。図 2B は、ウォッシュコート 255 の層でコーティングされたモノリス 245 のチャネルの顕微鏡図 250 を例示する。図 2A に戻ると、ステップ 220において、モノリスは、乾燥させられる。ウォッシュコートは、乾燥させられた場合、多孔構造である。ステップ 225において、モノリスは、か焼される。か焼は、酸化物対酸化物結合によってウォッシュコートの構成要素をモノリスに接着する。ミクロンサイズのアルミナ酸化物は、次いで当技術分野において周知の方法を用いて、ミクロンサイズの白金イオンおよび他の促進剤で含浸させられる。具体的には、ステップ 230において、白金は、塩 (PtNO_3) を形成するためにニトロ化される。 PtNO_3 は、水などの溶剤において溶解され、それによって分散を生成する。ステップ 235において、モノリスは、溶液の中に浸される。ステップ 240において、モノリスは、乾燥させられる。ステップ 245において、モノリスは、か焼される。触媒が形成される。図 2C は、白金原子 260 を有するウォッシュコート 255' の層でコーティングされたモノリス 245' のチャネルの別の顕微鏡図 250' を例示する。

【0005】

図 3A は、か焼後のウォッシュコートの層の表面の顕微鏡図 305 を例示する。白金原子 310 は、アルミナの酸素原子に取り付けられる。排気ガスが触媒コンバータを通過するとき、白金原子 310 は、有害な化合物を有害の少ない化合物に変えることによって有害な化合物を減らすことを助ける。触媒コンバータに用いられる触媒を製造するこれらのさまざまな方法は、いくつかの欠点を受ける。例えば、図 3B ~ 図 3C に例示されるように、白金原子 310 は、アルミナの、白金原子 310 の接着された酸素原子に固定されず、他の利用可能な酸素原子の方に動き回ることが可能である。白金原子 310 が動くと、図 3D に示されるように、白金原子 310 は、他の白金原子と合体し始め、結果として、より大きな粒子 315、およびよりエネルギー的に有利な状態をもたらす。白金粒子が大きくなると、そのことが、白金原子の表面積が減少するので触媒に不利に影響することは理解される。古くなった触媒変換試験の場合などの高温用途において、白金原子の動きは、強められる。さらに、白金のコストは極めて高価であるので、白金の過剰な使用は望まれない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、先行技術における少なくともこれらの制限に対処する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

(発明の概要)

一局面において、触媒コンバータは、ハニカム構造を含み、ハニカム構造は、ハニカム構造上に少なくとも1つのナノ粒子を有する。いくつかの実施形態において、少なくとも1つのナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、典型的には、ナノ支持部上にある。ナノ活性材料は、白金、パラジウム、ロジウム、または合金である。合金は、白金、パラジウム、ロジウムの性質を持つ。ナノ支持部は、アルミナである。他の実施形態において、ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【0008】

別の局面において、触媒コンバータにおけるコーディエライト基板は、第1の型のナノ粒子と、第2の型のナノ粒子と、第3の型のナノ粒子とを含む。いくつかの実施形態において、第1の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は白金であり、ナノ支持部はアルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。他の実施形態において、第2の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料はパラジウムであり、ナノ支持部はアルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。他の実施形態において、第3の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料はロジウムであり、ナノ支持部はアルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【0009】

さらに別の局面において、触媒コンバータを作製する方法は、少なくとも1つのナノ粒子を用いて分散を生成することと、ウォッシュコートを得ることとを含む。いくつかの実施形態において、少なくとも1つのナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、白金、パラジウム、ロジウム、または合金である。ナノ支持部は、アルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。他の実施形態において、生成するステップは、高温凝縮技術でキャリア材料と、異なる触媒材料とを混合し、それによって、少なくとも1つのナノ粒子を生成することと、液体と合わせることとを包含する。キャリア材料は、アルミナである。異なる触媒材料は、白金と、パラジウムと、ロジウムとを含む。典型的には、高温凝縮技術は、プラズマである。あるいは、生成するステップは、高温凝縮技術でキャリア材料と第1の触媒材料とを混合し、それによって、第1の型のナノ粒子を生成することと、高温凝縮技術でキャリア材料と第2の触媒材料とを混合し、それによって、第2の型のナノ粒子を生成することと、高温凝縮技術でキャリア材料と第3の触媒材料とを混合し、それによって、第3の型のナノ粒子を生成することと、第1の型のナノ粒子と、第2の型のナノ粒子と、第3の型のナノ粒子とを一緒にして集めることと、液体と合わせることとを包含する。キャリア材料は、アルミナである第1の触媒材料は、白金である。第2の触媒材料は、パラジウムである。第3の触媒材料は、ロジウムである。

【0010】

さらに他の実施形態において、触媒コンバータを作製する方法は、分散とウォッシュコートとを混合することと、混合をモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとをさらに含む。あるいは、触媒コンバータを作製する方法は、ウォッシュコートをモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することと、分散をモノリスに与えることと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとをさらに含む。

【0011】

さらに別の局面において、三元触媒コンバータを作製する方法は、異なる型のナノ粒子を用いることによって分散を生成することと、ウォッシュコートを得ることと、分散とウ

オッショコートとを混合することと、混合をモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとを含む。生成するステップは、高温凝縮技術を用いることを含む。いくつかの実施形態において、高温凝縮技術は、プラズマである。異なる型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、白金、パラジウム、ロジウム、または合金である。ナノ支持部は、アルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【0012】

さらに別の局面において、三元触媒コンバータを作製する方法は、異なる型のナノ粒子を用いて分散を生成することと、ウォッシュコートを得ることと、ウォッシュコートをモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することと、分散をモノリスに与えることと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとを含む。生成するステップは、高温凝縮技術を用いることを含む。いくつかの実施形態において、高温凝縮技術は、プラズマである。異なる型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、白金、パラジウム、ロジウム、または合金である。ナノ支持部は、アルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【0013】

さらに別の局面において、二元触媒コンバータを作製する方法は、同じ型のナノ粒子を用いることによって分散を生成することと、ウォッシュコートを得ることと、分散とウォッシュコートとを混合することと、混合をモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとを含む。生成するステップは、高温凝縮技術を用いることを含む。いくつかの実施形態において、高温凝縮技術は、プラズマである。同じ型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、白金である。ナノ支持部は、アルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【0014】

さらに別の局面において、二元触媒コンバータを作製する方法は、同じ型のナノ粒子を用いて分散を生成することと、ウォッシュコートを得ることと、ウォッシュコートをモノリスに適用することと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することと、分散をモノリスに与えることと、モノリスを乾燥させることと、モノリスをか焼することとを含む。生成するステップは、高温凝縮技術を用いることを含む。いくつかの実施形態において、高温凝縮技術は、プラズマである。同じ型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む。ナノ活性材料は、白金である。ナノ支持部は、アルミナである。ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、部分的に還元されたアルミナ表面は、ナノ支持部の表面上のナノ活性材料の動きを制限する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】図1A～図1Bは、触媒を製造する第1の従来の方法を例示する。

【図1B】図1A～図1Bは、触媒を製造する第1の従来の方法を例示する。

【図2A】図2A～図2Cは、触媒を製造する第2の従来の方法を例示する。

【図2B】図2A～図2Cは、触媒を製造する第2の従来の方法を例示する。

【図2C】図2A～図2Cは、触媒を製造する第2の従来の方法を例示する。

【図3A】図3A～図3Dは、第1の従来の方法および第2の従来の方法を用いて、モノリス上のウォッシュコートの層の表面上の活性を例示する。

【図3B】図3A～図3Dは、第1の従来の方法および第2の従来の方法を用いて、モノリス上のウォッシュコートの層の表面上の活性を例示する。

【図3C】図3A～図3Dは、第1の従来の方法および第2の従来の方法を用いて、モノ

リス上のウォッシュコートの層の表面上の活性を例示する。

【図3D】図3A～図3Dは、第1の従来の方法および第2の従来の方法を用いて、モノリス上のウォッシュコートの層の表面上の活性を例示する。

【図4】図4は、本発明にしたがって先進的な触媒を生成する第1の発明プロセスを例示する。

【図5】図5は、本発明にしたがって先進的な触媒を生成する第1の発明プロセスを例示する。

【図6A】図6Aは、本発明にしたがって分散を生成する第1の方法を例示する。

【図6B】図6Bは、本発明にしたがうナノ粒子を例示する。

【図7A】図7Aは、本発明にしたがって分散を生成する第2の方法を例示する。

【図7B】図7Bは、本発明にしたがう異なるナノ粒子の集まりを例示する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(発明の詳細の説明)

添付の図面に例示されるように、ここで本発明の実装に参照が詳細になされる。図面は、同一縮尺ではない場合がある。同じ参照指標が、同一または類似の要素を参照するために図面および以下の詳細な説明の全体を通して用いられる。明快さの利益において、本明細書において説明される実装のありふれた特徴の必ずしもすべてが示され説明されるとは限らない。任意のそのような実際の実装の開発において、用途、安全規則および事業関連制約への準拠など開発者の特有の目標を達成するために多くの実装特有の決定がなされなければならないこと、ならびにこれらの特有の目標が実装および開発者によりさまざまに変化することは、もちろん理解される。さらに、そのような開発努力が本開示の利益を有する当業者にとって工学の日常の仕事であることは理解される。

【0017】

本発明の以下の説明は、現在公知の最良の実施形態を含む可能にする教示として提供される。化学、物理および材料科学を含むがこれらの分野に限定されない当業者は、本発明の利益ある結果をなおも得ながら、説明される実施形態に対して多くの変更がなされ得ることを認識する。本発明の所望の利益のいくつかが本発明の特徴のいくつかを選択することによって他の特徴を利用することなく得られ得ることも明らかである。したがって、当業者は、実施形態に対して多くの修正および改変が、可能であり、特定の状況において望ましくさえあり得、本発明の一部であることを認識する。したがって、以下の説明は、本発明の原理を例示するものとして提供され、本発明を限定するものではない。なぜなら、本発明の範囲は、特許請求の範囲によって定義されるからである。

【0018】

内燃機関からの有害な化合物は、一酸化炭素(CO)と、炭化水素(H_aC_b)と、窒素酸化物(NO_x)とを含む。内燃機関の2つの形式は、ディーゼルエンジンおよびガスエンジンである。触媒コンバータは、これらの有害な化合物を有害の少ない化合物に変えることによって有害な化合物を減らすように設計される。上記に考察されたように、触媒コンバータに用いられる従来の触媒は、ミクロンサイズの酸化物およびミクロンサイズの触媒材料(例えば、プラチナ)などの微小粒子を用いる。本発明の実施形態は、ディーゼルエンジンおよびガスエンジンの触媒コンバータに使用可能な先進的な触媒を生成するために、ナノサイズの酸化物およびナノサイズの触媒材料を用いる。

【0019】

用語「ナノ粒子」は、本明細書において説明されるように、概して、およそナノメートルの直径を有する粒子を包含するものと当業者によって理解される。

【0020】

(ディーゼルエンジン)

ディーゼルエンジンは、ディーゼル酸化触媒(DOC)と、分離NO_x還元技術と、ディーゼル微粒子フィルタ(DPF)とを含む。DOCは、二元触媒コンバータであり、二元触媒コンバータは、(1)COおよびO₂をCO₂に変え、(2)H_aC_bおよびO₂

をCO₂およびH₂Oに変える。DOCは、酸化剤として白金を用いる。DOCを生成する従来の方法は、ミクロンサイズの白金イオンを用いる。本発明の実施形態は、代わりにナノサイズの白金粒子を用いる。図4～図5は、本発明にしたがって先進的なDOC触媒を生成する2つの発明プロセスを例示する。分離NO_x還元技術は、還元剤として尿素を用いることによってNO_x排出を還元する。DPFは、ディーゼルエンジンの排気ガスから副粒子（例えば、非気体炭化水素）を捕獲する。

【0021】

図4は、本発明にしたがって先進的なDOC触媒を生成する第1の発明プロセス400を例示する。ステップ405において、ナノ活性材料は、プラズマ銃などの高温凝縮技術を用いることによって、ナノ支持部にピンニングされるかまたは付着され、ナノ粒子を形成する。いくつかの実施形態において、ナノ活性材料は気体の白金原子であり、ナノ支持部はアルミニウム+酸素などのアルミナの、ある形態である。簡潔さのために、本明細書において白金が考察されるが、異なる白金族金属の異なる特性を利用するために異なる白金族金属が用いられることは当業者に明らかである。ナノ活性材料は、ナノ支持部に強く取り付けられるので、ナノ活性材料の動きまたは合体/集塊は、制限されるか、防がれるか、またはその両方である。ナノ粒子は、次いで液体と化合させられ、分散を形成する。ナノ粒子および分散は、2007年12月11日に出願された米国特許出願第12/001,643号に詳細に説明される方法を用いて作られ、該特許は、参照によって本明細書に援用される。ステップ410において、ウォッシュコートが得られる。ウォッシュコートは、商業的に購入されるか、または作られる。典型的には、ウォッシュコートはスラリーである。ウォッシュコートは、アルミナと、シリカとを含むミクロンサイズの酸化物を用いることによって作られる。いくつかの実施形態において、アルミナのための特定の量の安定剤および特定の量の促進剤もまた、ウォッシュコートに追加される。典型的には、商業的に購入されたウォッシュコートと作られたウォッシュコートとの間に差はない。ステップ415において、分散はウォッシュコートと混合される。ステップ420において、円筒形のセラミックモノリスが得られる。コーディエライトは高い耐熱衝撃性を有するので、モノリスは大きな割合のコーディエライトを含む。いくつかの実施形態において、モノリスは、ハニカム構造である。モノリスの断面は、好ましくは平方インチ当たり300～600のチャネルを含む。チャネルは、好ましくは、モノリスの前部から後部に走る二乗線形チャネルである。ステップ425において、モノリスは、ウォッシュコートの層でコーティングされる。これは、モノリスをウォッシュコートに浸すことによって達成され得る。モノリスのチャネルもまた、ウォッシュコートの層でコーティングされる。ウォッシュコートは、ナノ粒子を含むので、ナノ白金粒子もまた、モノリスの表面上にある。ステップ430において、モノリスは、乾燥させられる。ステップ435において、モノリスは、か焼される。か焼は、酸化物対酸化物結合によってウォッシュコートの構成要素をモノリスに接着する。さらに、か焼は、ナノ活性材料がナノ支持部に強く取り付くことを可能にする。なぜなら、ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を有するからである。そのようなものとして、先進的なDOC触媒が形成される。

【0022】

図5は、本発明にしたがって先進的なDOC触媒を生成する第2の発明プロセス500を例示する。ステップ505において、ナノ活性材料は、プラズマ銃などの高温凝縮技術を用いることによって、ナノ支持部にピンニングされるかまたは付着され、ナノ粒子を形成する。いくつかの実施形態において、ナノ活性材料は気体の白金原子であり、ナノ支持部はアルミニウム+酸素などのアルミナの、ある形態である。ナノ活性材料は、ナノ支持部に強く取り付けられるので、ナノ活性材料の動きまたは合体/集塊は、制限されるか、防がれるか、またはその両方である。ナノ粒子は、次いで液体と化合させられ、分散を形成する。ステップ510において、ウォッシュコートが得られる。ウォッシュコートは、商業的に購入されるか、または作られる。ウォッシュコートは、アルミナと、シリカとを含むミクロンサイズの酸化物を用いることによって作られる。いくつかの実施形態において、アルミナのための特定の量の安定剤および特定の量の促進剤もまた、ウォッシュコート

トに追加される。典型的には、商業的に購入されたウォッシュコートと作られたウォッシュコートとの間に差はない。ステップ515において、円筒形のセラミックモノリスが得られる。ステップ520において、モノリスは、浸漬などによりウォッシュコートの層でコーティングされる。そのようなものとして、モノリスのチャネルもまた、ウォッシュコートの層でコーティングされる。ステップ525において、モノリスは、乾燥させられる。ステップ530において、モノリスは、か焼される。ステップ535において、分散は、浸漬によってモノリスに適用される。ステップ540において、モノリスは、乾燥させられる。ステップ545において、モノリスは、か焼される。か焼は、酸化物対酸化物結合によってウォッシュコートの構成要素をモノリスに接着する。そのようなものとして、先進的なDOC触媒が形成される。

【0023】

ウォッシュコートがモノリスへの良好な接着を得るために、ウォッシュコートのpHレベルおよび粘性の両方とも、特定の範囲内になければならない。典型的には、pHレベルは、酸化物対酸化物結合を達成するために4~5でなければならない。pHレベルが低過ぎる場合、粘性は高すぎ、そのようなものとして、ウォッシュコートは、スラリーの代わりにペーストである。pHレベルが高すぎる場合、粘性は低すぎ、そのようなものとして、か焼後でさえ、ウォッシュコートは、モノリスに接着しない。

【0024】

先進的なDOC触媒に適用されるナノ材料の使用が説明されたが、ナノ材料の使用は、ディーゼルエンジンに用いられるDPFおよびNOx還元技術に適用されることが可能である。オートメーションスペースにおける他の触媒もまた、企図される。

【0025】

(ガスエンジン)

ガスエンジンは、酸素豊富から酸素欠乏に(例えば、酸化状態から還元状態に)循環する。そのようなものとして、ガスエンジン用の従来の触媒コンバータは、酸化触媒と、還元触媒とを含む。還元触媒は、従来の触媒コンバータにおいて第1の段階である。還元触媒は、NOx排出を還元することを助けるために白金およびロジウムを用いる。例えば、ロジウムは、COおよびNO₂をN₂およびCO₂に触媒する。酸化触媒は、従来の触媒コンバータにおいて第2の段階である。酸化触媒は、白金およびパラジウムを用いて未燃の炭化水素および一酸化炭素を酸化することによって、未燃の炭化水素および一酸化炭素を還元する。例えば、白金は、COおよびO₂をCO₂に触媒し、H_aC_bおよびO₂をCO₂およびH₂Oに触媒する。パラジウムは、H₂およびO₂をC₂Oに触媒する。酸化触媒は、一酸化炭素および炭化水素の、排気管内の残りの酸素との反応を助ける。従って、ガスエンジンは、3つの有害な化合物を還元するために三元触媒コンバータを用いる。

【0026】

上記に考察されたように、三元触媒コンバータを生成する従来の方法は、ミクロンサイズの触媒材料および支持部を用いる。さらに、従来の方法は、モノリス上においてパラジウムイオンと、ロジウムイオンと、白金イオンとを得るために複数の浸漬を用いる。なぜなら、例えばパラジウムイオンと、ロジウムイオンとを含む浸漬は、パラジウム-ロジウムの合金を生成し、このことは、特定の状態および/または用途において利益ではないからである。本発明の実施形態は、代わりに、ナノサイズの触媒材料および支持部を用いる。さらに、本発明の実施形態は、浸漬が、パラジウム-ロジウムの合金を生成することなく、パラジウムイオンと、ロジウムイオンと、白金イオンとを含むことを可能にする。なぜなら、異なるイオンは異なる個相を有するからである。

【0027】

ガスエンジン用の先進的な三元触媒を生成する方法は、上記に考察されたように、DOCを生成する方法に類似している。相違は、図4の最初のステップ405および図5の最初のステップ505にある。具体的には、分散において単に気体の白金原子を用いる代わりに、気体パラジウム原子および気体ロジウム原子もまた用いられる。

【 0 0 2 8 】

図 6 A は、本発明にしたがって分散を生成する第 1 の方法を例示する。触媒材料は、白金 615 と、パラジウム 620 と、ロジウム 625 を含む。他の触媒材料が、企図される。キャリア材料は、アルミナ 630 を含む。触媒材料 615、620、625 およびキャリア材料 630 は、プラズマ銃において混合される。触媒材料およびキャリア材料を気化させて蒸気雲を形成し、蒸気雲を急冷した後、蒸気雲はナノ粒子を凝結させる。図 6 B は、本発明にしたがうナノ粒子 600 を例示する。ナノ粒子 600 は、ナノ活性材料 610 と、ナノ支持部 605 を含む。プラズマ銃は極めて無秩序であるので、触媒材料は合金になる。そのようなものとして、ナノ活性材料 610 は合金である。白金と、パラジウムと、ロジウムとから成るナノ活性材料 610 の比率は、用いられる触媒材料の各々の初期比率に依存するので、異なる形態の合金がナノ支持部 605 に形成される。ナノ粒子 600 は、液体と化合させられて、分散を形成する。

【 0 0 2 9 】

図 7 A は、本発明にしたがって分散を生成する第 2 の方法を例示する。プラズマ銃において白金 615 と、パラジウム 620 と、ロジウム 625 と、アルミナ 630 を混合する代わりに、触媒材料の各々は、プラズマ銃においてアルミナ 630 と別々に混合される。そのようなものとして、触媒材料を気化させ、急冷した後、3 つの異なるナノ粒子が形成される。異なるナノ粒子の集まりは、液体と化合させられて、分散を形成する。3 つの異なるナノ粒子が、図 7 B に例示される。第 1 のナノ粒子 600' は、アルミナナノ支持部 605 上の白金ナノ活性材料 635 である。第 2 のナノ粒子 600" は、アルミナナノ支持部 605 上のパラジウムナノ活性材料 640 である。第 3 のナノ粒子 600' ' は、アルミナナノ支持部 605 上のロジウムナノ活性材料 645 である。ナノ活性材料のサイズは、プラズマ銃に最初に配置されたある量のナノ活性材料に基づいて制御されることが可能である。各異なる 600'、600"、600' ' の集中は、個々におよび / または集合的に制御されることが可能である。

【 0 0 3 0 】

(図 6 A に例示されるような) 第 1 の方法または (図 7 A に例示されるような) 第 2 の方法のいずれかを用いて分散を生成した後、第 1 の発明プロセス 400 は、図 4 に例示されるようにステップ 410 において続行し、第 2 の発明プロセス 500 は、図 5 に例示されるようにステップ 510 において続行する。

【 0 0 3 1 】

本発明が多くの具体的な詳細に関して説明されたが、当業者は、本発明が本発明の精神から逸脱することなく他の具体的な形態で実施され得ることを認識する。したがって、当業者は、本発明が前述の例示的詳細によって限定されるべきではなく、逆に、添付の特許請求の範囲によって定義されるべきであることを理解する。

【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい実施形態によれば、例えば、以下が提供される。

(項目 1)

ハニカム構造を含む触媒コンバータであって、該ハニカム構造は、該ハニカム構造上に少なくとも 1 つのナノ粒子を有する、触媒コンバータ。

(項目 2)

前記少なくとも 1 つのナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目 1 に記載の触媒コンバータ。

(項目 3)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目 2 に記載の触媒コンバータ。

(項目 4)

前記ナノ活性材料は、パラジウムである、項目 2 に記載の触媒コンバータ。

(項目 5)

前記ナノ活性材料は、ロジウムである、項目 2 に記載の触媒コンバータ。

(項目 6)

前記ナノ活性材料は、合金である、項目2に記載の触媒コンバータ。

(項目7)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目2に記載の触媒コンバータ。

(項目8)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目2に記載の触媒コンバータ。

(項目9)

触媒コンバータにおけるコーディエライト基板であって、

a. 第1の型のナノ粒子と、

b. 第2の型のナノ粒子と、

c. 第3の型のナノ粒子と

を含む、コーディエライト基板。

(項目10)

前記第1の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目9に記載のコーディエライト基板。

(項目11)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目10に記載のコーディエライト基板。

(項目12)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目10に記載のコーディエライト基板。

(項目13)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目10に記載のコーディエライト基板。

(項目14)

前記第2の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目9に記載のコーディエライト基板。

(項目15)

前記ナノ活性材料は、パラジウムである、項目14に記載のコーディエライト基板。

(項目16)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目14に記載のコーディエライト基板。

(項目17)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目14に記載のコーディエライト基板。

(項目18)

前記第3の型のナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目9に記載のコーディエライト基板。

(項目19)

前記ナノ活性材料は、ロジウムである、項目18に記載のコーディエライト基板。

(項目20)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目18に記載のコーディエライト基板。

(項目21)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目18に記載のコーディエライト基板。

(項目22)

触媒コンバータを作製する方法であって、

a. 少なくとも1つのナノ粒子を用いて分散を生成することと、

b. ウォッシュコートを得ることと

を包含する、方法。

(項目23)

前記少なくとも1つのナノ粒子は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目22に記載の方法。

(項目24)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目23に記載の方法。

(項目25)

前記ナノ活性材料は、パラジウムである、項目23に記載の方法。

(項目26)

前記ナノ活性材料は、ロジウムである、項目23に記載の方法。

(項目27)

前記ナノ活性材料は、合金である、項目23に記載の方法。

(項目28)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目23に記載の方法。

(項目29)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目23に記載の方法。

(項目30)

前記生成することは、

a. 高温凝縮技術でキャリア材料と、異なる触媒材料とを混合し、それによって、前記少なくとも1つのナノ粒子を生成することと、

b. 液体と化合わせることと

を包含する、項目22に記載の方法。

(項目31)

前記キャリア材料は、アルミナである、項目30に記載の方法。

(項目32)

前記異なる触媒材料は、白金と、パラジウムと、ロジウムとを含む、項目30に記載の方法。

(項目33)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目30に記載の方法。

(項目34)

前記生成することは、

a. 高温凝縮技術でキャリア材料と第1の触媒材料とを混合し、それによって、第1の型のナノ粒子を生成することと、

b. 該高温凝縮技術で該キャリア材料と第2の触媒材料とを混合し、それによって、第2の型のナノ粒子を生成することと、

c. 該高温凝縮技術で該キャリア材料と第3の触媒材料とを混合し、それによって、第3の型のナノ粒子を生成することと、

d. 該第1の型のナノ粒子と、該第2の型のナノ粒子と、該第3の型のナノ粒子と一緒にして集めることと、

e. 液体と合わせることと

を包含する、項目22に記載の方法。

(項目35)

前記キャリア材料は、アルミナである、項目34に記載の方法。

(項目36)

前記第1の触媒材料は、白金である、項目34に記載の方法。

(項目37)

前記第2の触媒材料は、パラジウムである、項目34に記載の方法。

(項目38)

前記第3の触媒材料は、ロジウムである、項目34に記載の方法。

(項目49)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目34に記載の方法。

(項目50)

a. 前記分散と前記ウォッシュコートとを混合することと、

b. 該混合をモノリスに適用することと、

c. 該モノリスを乾燥させることと、

d. 該モノリスをか焼することと

をさらに包含する、項目22に記載の方法。

(項目51)

a. 前記ウォッシュコートをモノリスに適用することと、

b. 該モノリスを乾燥させることと、

c. 該モノリスをか焼することと、

d. 前記分散を該モノリスに与えることと、

e. 該モノリスを乾燥させることと、

f. 該モノリスをか焼することと

をさらに包含する、項目22に記載の方法。

(項目52)

三元触媒コンバータを作製する方法であって、

a. 異なる型のナノ粒子を用いることによって分散を生成することと、

b. ウォッシュコートを得ることと、

c. 該分散と該ウォッシュコートとを混合することと、

d. 該混合をモノリスに適用することと、

e. 該モノリスを乾燥させることと、

f. 該モノリスをか焼することと

を包含する、方法。

(項目53)

前記生成することは、高温凝縮技術を用いることを包含する、項目42に記載の方法。

(項目54)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目42に記載の方法。

(項目55)

前記異なる型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目42に記載の方法。

(項目56)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目45に記載の方法。

(項目57)

前記ナノ活性材料は、パラジウムである、項目45に記載の方法。

(項目58)

前記ナノ活性材料は、ロジウムである、項目45に記載の方法。

(項目59)

前記ナノ活性材料は、合金である、項目45に記載の方法。

(項目60)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目45に記載の方法。

(項目61)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目45に記載の方法。

(項目62)

三元触媒コンバータを作製する方法であって、

a. 異なる型のナノ粒子を用いて分散を生成することと、

- b . ウォッシュコートを得ることと、
 - c . 該ウォッシュコートをモノリスに適用することと、
 - d . 該モノリスを乾燥させることと、
 - e . 該モノリスをか焼することと、
 - f . 該分散を該モノリスに与えることと、
 - g . 該モノリスを乾燥させることと、
 - h . 該モノリスをか焼することと
- を包含する、方法。

(項目 5 3)

前記生成することは、高温凝縮技術を用いることを包含する、項目 5 2 に記載の方法。

(項目 5 4)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目 5 3 に記載の方法。

(項目 5 5)

前記異なる型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目 5 2 に記載の方法。

(項目 5 6)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目 5 5 に記載の方法。

(項目 5 7)

前記ナノ活性材料は、パラジウムである、項目 5 4 に記載の方法。

(項目 5 8)

前記ナノ活性材料は、ロジウムである、項目 5 5 に記載の方法。

(項目 5 9)

前記ナノ活性材料は、合金である、項目 5 5 に記載の方法。

(項目 6 0)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目 5 5 に記載の方法。

(項目 6 1)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目 5 5 に記載の方法。

(項目 6 2)

二元触媒コンバータを作製する方法であって、

- a . 同じ型のナノ粒子を用いることによって分散を生成することと、
 - b . ウォッシュコートを得ることと、
 - c . 該分散と該ウォッシュコートとを混合することと、
 - d . 該混合をモノリスに適用することと、
 - e . 該モノリスを乾燥させることと、
 - f . 該モノリスをか焼することと
- を包含する、方法。

(項目 6 3)

前記生成することは、高温凝縮技術を用いることを包含する、項目 6 2 に記載の方法。

(項目 6 4)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目 6 3 に記載の方法。

(項目 6 5)

前記同じ型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目 6 2 に記載の方法。

(項目 6 6)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目 6 5 に記載の方法。

(項目 6 7)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目 6 5 に記載の方法。

(項目 6 8)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目65に記載の方法。

(項目69)

二元触媒コンバータを作製する方法であつて、
a. 同じ型のナノ粒子を用いて分散を生成することと、
b. ウォッシュコートを得ることと、
c. 該ウォッシュコートをモノリスに適用することと、
d. 該モノリスを乾燥させることと、
e. 該モノリスをか焼することと、
f. 該分散を該モノリスに与えることと、
g. 該モノリスを乾燥させることと、
h. 該モノリスをか焼することと
を包含する、方法。

(項目70)

前記生成することは、高温凝縮技術を用いることを包含する、項目69に記載の方法。

(項目71)

前記高温凝縮技術は、プラズマである、項目70に記載の方法。

(項目72)

前記同じ型のナノ粒子の各々は、ナノ活性材料と、ナノ支持部とを含む、項目69に記載の方法。

(項目73)

前記ナノ活性材料は、白金である、項目72に記載の方法。

(項目74)

前記ナノ支持部は、アルミナである、項目71に記載の方法。

(項目75)

前記ナノ支持部は、部分的に還元されたアルミナ表面を含み、該部分的に還元されたアルミナ表面は、該ナノ支持部の表面上の前記ナノ活性材料の動きを制限するように構成される、項目72に記載の方法。

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】図面

【訂正対象項目名】全図

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図 1 A】

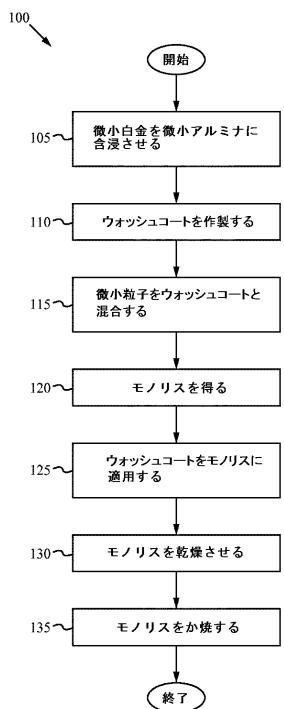


Fig. 1A (先行技術)

【図 1 B】

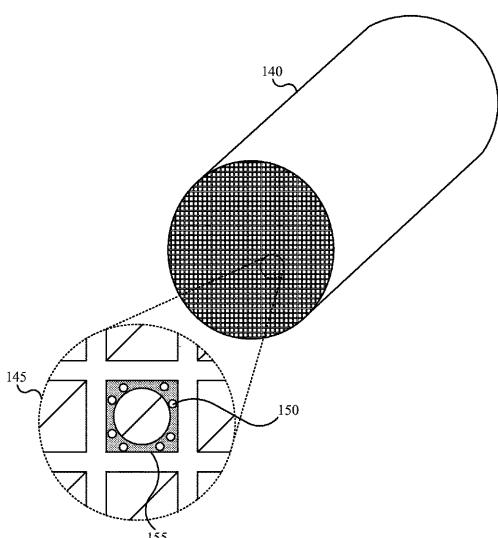


Fig. 1B (先行技術)

【図 2 A】

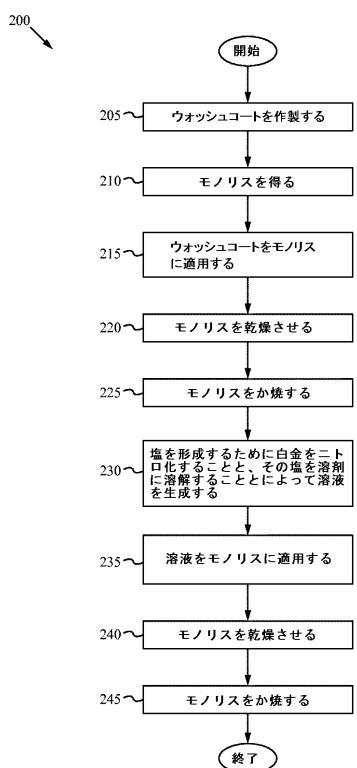


Fig. 2A (先行技術)

【図 2 B】

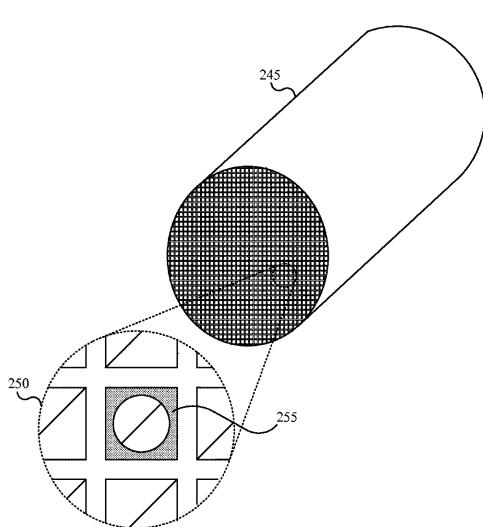


Fig. 2B (先行技術)

【図 2 C】

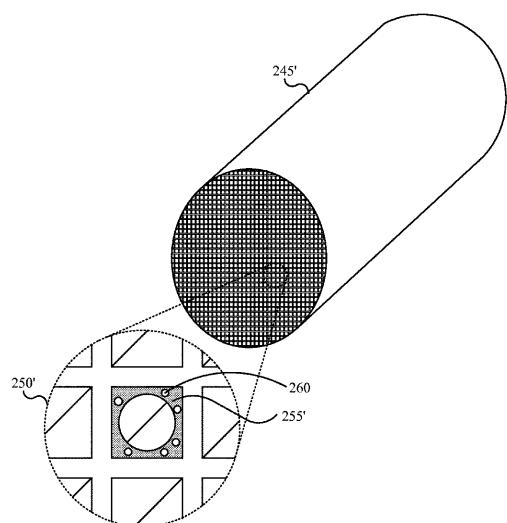


Fig. 2C (先行技術)

【図 3 A】

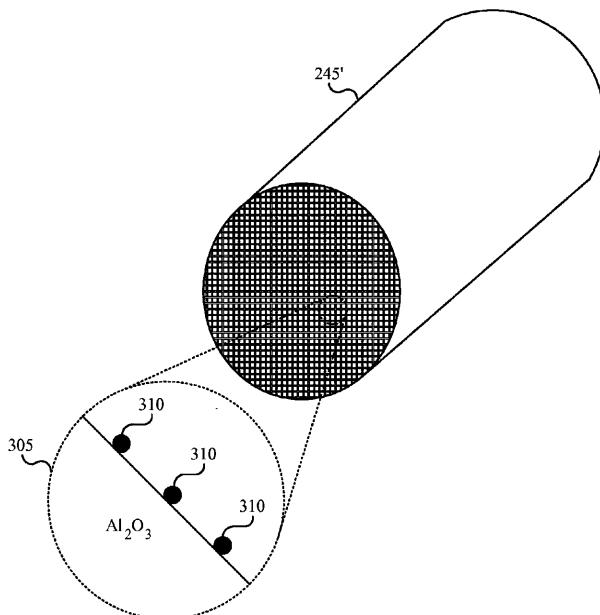


Fig. 3A

【図 3 B】

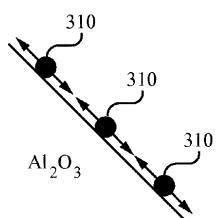


Fig. 3B

【図 3 D】

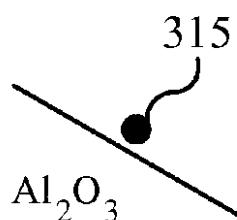


Fig. 3D

【図 3 C】

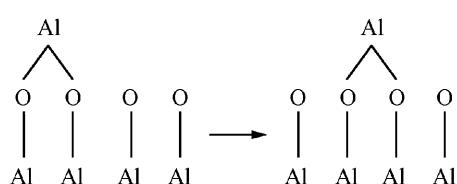


Fig. 3C

【図4】

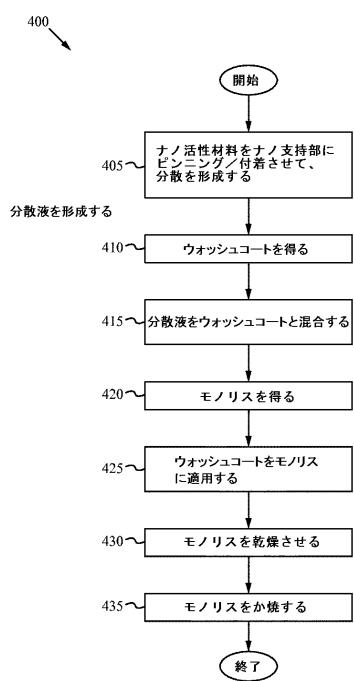


Fig. 4

【図5】

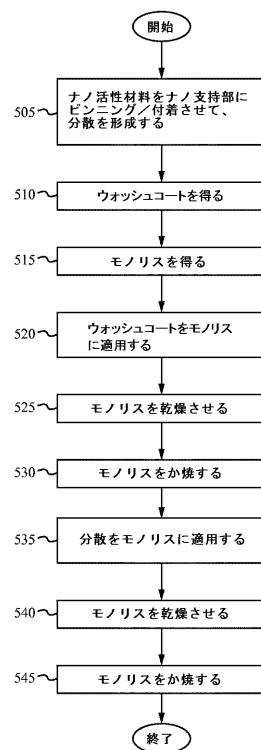


Fig. 5

【図6A】

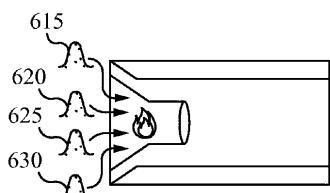


Fig. 6A

【図6B】

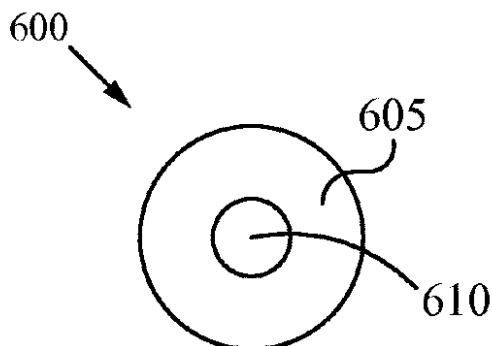


Fig. 6B

【図7A】

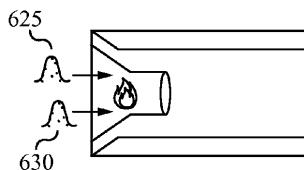
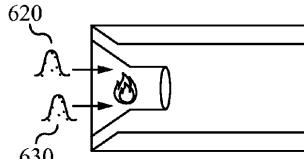
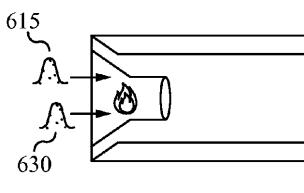
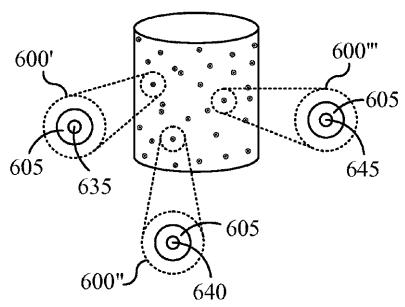


Fig. 7A

【図 7B】

**Fig. 7B**