

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年5月14日 (14.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/060950 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 37/00 (2006.01) B01J 23/63 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)

(UCHIKAWA, Fumihito). 平本 純章 (HIRAMOTO, Yoshiaki). 柴山 晴彦 (SHIBAYAMA, Haruhiko). 間生 敬太 (MANYU, Keita).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070336

(22) 国際出願日: 2008年11月7日 (07.11.2008)

(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2007-290743 2007年11月8日 (08.11.2007) JP
特願2008-283480 2008年11月4日 (04.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kana-gawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内川 文博

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門 琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

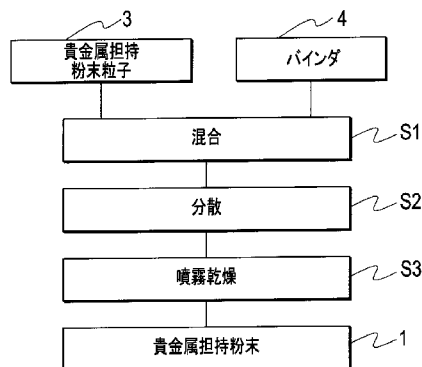
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NOBLE METAL-LOADED POWDER, NOBLE METAL-LOADED POWDER AND EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 貴金属担持粉末の製造方法、貴金属担持粉末及び排気ガス浄化用触媒

[図1]



3 NOBLE METAL-LOADED POWDER PARTICLE

4 BINDER

S1 MIXING

S2 DISPERSING

S3 SPRAY-DRYING

1 NOBLE METAL-LOADED POWDER

(57) Abstract: A noble metal-loaded powder (1) is produced by forming a slurry by mixing noble metal-loaded powder particles (3) and a binder (4) in a liquid (step S1), then dispersing the noble metal-loaded powder particles (3) in the slurry by applying vibrations to the slurry (step S2), and then spray-drying the slurry with the noble metal-loaded powder particles (3) dispersed therein (step S3). Since a noble metal-loaded powder (1) produced by such a method is adequately provided with pores for flowing an exhaust gas, it is improved in exhaust gas purification performance.

[続葉有]

WO 2009/060950 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明では、貴金属担持粉末粒子(3)とバインダー(4)とを液中で混合してスラリを形成し(ステップS1)、このスラリに振動を付加して貴金属担持粉末粒子(3)を分散させた後(ステップS2)、この貴金属担持粉末粒子(3)が分散した状態のままスラリを噴霧乾燥させることにより(ステップS3)、貴金属担持粉末(1)を製造する。このような方法で製造された貴金属担持粉末(1)には、排気ガスが流通する細孔が適切に形成されるため、排気ガス浄化性能を向上させることができる。

明 細 書

貴金属担持粉末の製造方法、貴金属担持粉末及び排気ガス浄化用触媒
技術分野

[0001] 本発明は、貴金属担持粉末の製造方法、貴金属担持粉末及び排気ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる炭化水素系化合物(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)等の有害物質を除去するために、排気ガス浄化用触媒が広く利用されるようになっている。

[0003] 排気ガス浄化用触媒は、アルミナ(Al_2O_3)等の多孔質無機材料を主成分とする担体に白金(Pt)等の貴金属粒子を担持した粉末が、モノリス状やその他の各種形状を有するセラミックス製又は金属箔製の耐火性無機担体の内壁面上にコートされ、かくして形成された触媒層が、1層又はそれ以上積層されてなる触媒である。耐火性無機担体にコートされる貴金属担持粉末は、平均粒径 $1[\mu\text{m}] \sim 20[\mu\text{m}]$ 程度の粒子であって、排気ガス中の有害ガス成分を浄化する活性中心となる貴金属を、ガス拡散性に対して無関係に粉末の表面及び内部に分散担持している。

[0004] このような排気ガス浄化用触媒に関し、コート層(触媒層)は、孔径 $0.1 \sim 20[\mu\text{m}]$ の細孔が全体の細孔容積の60%以上を占め、孔径 $10 \sim 20[\mu\text{m}]$ の細孔が全体の細孔容積の20%以上を占めるものがある(特許文献1)。

特許文献1:特開2002-191988号公報

発明の開示

[0005] 貴金属を担持した粉末は、多孔質な無機粉末粒子に貴金属粒子が担持された一次粒子又はその一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、平均粒径が $1 \sim 20[\mu\text{m}]$ 程度のものである。このような貴金属担持粉末において、排気ガス浄化の作用を有する貴金属粒子は、貴金属担持粉末の内部及び表面に存在している。ここに、貴金属担持粉末の内部には、ガス拡散に有効な細孔が非常に少ないことから、排気ガスが、細孔を通して貴金属担持粉末の内部の貴金属に達するのが困難であ

る。したがって、貴金属担持粉末に存在する貴金属のうち、粉末内部の貴金属は、有害ガス成分が効率よく到達せず、排気ガスの浄化に有効に機能していなかった。

[0006] 貴金属担持粉末の内部に、ガス拡散に有効な細孔を形成することが可能であれば、粉末内部の貴金属を、排気ガスの浄化に有効に機能させることができるが、従来は、貴金属担持粉末の内部にガス拡散に有効な細孔を形成する方法がなかった。

[0007] また、貴金属を担持する化合物担体を、平均粒径 $1[\mu\text{m}]$ 以下の粒子としてバインダーを含むスラリー中に混合すると、化合物担体粒子が再凝集してしまうため、化合物担体同士を離隔した状態で固定化することが困難であった。

[0008] 上記課題を解決するために、本発明の一つの様相である貴金属担持粉末の製造方法は、貴金属担持粉末粒子とバインダーとを液中で混合してスラリーを形成し、このスラリーに振動を付加して貴金属担持粉末粒子を分散させた後、この貴金属担持粉末粒子が分散した状態のままスラリーを噴霧乾燥させることを要旨とする。

[0009] また、本発明の別の様相である貴金属担持粉末は、複数の貴金属粉末粒子とバインダーとを備え、当該複数の貴金属担持粉末粒子の平均粒径が $1[\mu\text{m}]$ 以下であることを要旨とする。

[0010] 更に、本発明の別の様相である排気ガス浄化用触媒は、上記本発明の貴金属担持粉末の製造方法で製造された貴金属担持粉末を含むスラリーを耐火性無機担体に塗布して少なくとも1層の触媒層が形成されていることを要旨とする。

[0011] また更に、本発明の別の様相である排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機担体に少なくとも1層の触媒層を備え、この触媒層に上記本発明の貴金属担持粉末を含むことを要旨とする。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の貴金属担持粉末の製造方法の一例を説明するフロー図である

[図2]図2は、本発明の一実施形態の貴金属担持粉末の模式図である。

[図3]図3は、分散させたスラリーにおける分散後の経過時間と貴金属担持粉末粒子の分散度との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、本実施形態に係る貴金属担持粉末の製造方法に用いる製造装置の一

例の模式図である。

[図5]図5は、従来の貴金属担持粉末の模式図である。

[図6]図6は、クヌーセン拡散における細孔径とガス流通量との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、貴金属担持粉末について液滴1個当たりの乾燥時間と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフであるである。

[図8]図8は、貴金属担持粉末におけるガス拡散に有効な細孔容積比と排気ガス浄化用触媒における耐久後のHC添加率との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、スラリの分散度と耐久後の排気ガス浄化用触媒のPt結晶子径との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、スラリの分散度と耐久後の排気ガス浄化用触媒のHC転化率との関係を示すグラフである。

[図11]図11は、耐久後の排気ガス浄化用触媒のPt結晶子径と、耐久後の排気ガス浄化用触媒のHC転化率との関係を示すグラフである。

[図12]図12は、貴金属担持粉末粒子と混合されるバインダーの粒子径と、排気ガス浄化用触媒の耐久後のPt結晶子径との関係を示すグラフである。

[図13]図13は、スラリのバインダー量と耐久後のPt結晶子径との関係を示すグラフである。

[図14]図14は、実施例1と実施例10と比較例9との対比により得られたPt担持粉末粒子の粒子径と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフである。

[図15]図15は、実施例1と比較例1との対比により得られたPt担持粉末粒子の粒子径と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の貴金属担持粉末の製造方法、貴金属担持粉末及び排気ガス浄化用触媒の実施形態について説明する。

[0014] 図1は、本発明の貴金属担持粉末の製造方法の一例を説明するフロー図である。図1に示すように、本発明の実施形態に係る貴金属担持粉末の製造方法によって貴金属担持粉末1を製造するためには、まず、貴金属担持粉末粒子3とバインダー4と

を用意する。貴金属としては白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの、排気ガスを浄化する触媒作用を有する貴金属の1種又は2種以上を用いることができる。また、貴金属を担持する担体についても、アルミナなどの多孔質無機材料の1種又は2種以上を用いることができる。そして、貴金属を担体に担持させる方法についても特に限定されず、例えば含浸法などを用いることができる。

[0015] バインダーは、例えばアルミナを主成分とするものを用いることができる。

[0016] 次にこの貴金属担持粉末粒子3とこのバインダー4とを液中で混合してスラリーを形成する(ステップS1)。貴金属担持粉末粒子3は、少なくとも1種類が必要であるが、貴金属及び／又は担持粉末が異なる2種類以上の貴金属担持粉末粒子3を備えていてもよい。なお、このスラリーには、貴金属担持粉末粒子3とバインダー4の他に、Mn, Fe, Co, Ni, Y, Ba, Zr, La, Ce, Pr及びNdより選ばれる少なくとも1種類の金属の酸化物を含ませてもよい。

[0017] 次に、このスラリーに振動を付加してスラリー中の貴金属担持粉末粒子3を分散させる(ステップS2)。次に、このスラリー中の貴金属担持粉末粒子3が分散した状態のまま、このスラリーを噴霧乾燥させる(ステップS3)。このようにして貴金属担持粉末粒子3とバインダー4とを備える貴金属担持粉末1が製造される。

[0018] 本発明の実施形態に係る貴金属担持粉末の製造方法に従って、スラリーを噴霧乾燥(ステップS3)によって急速乾燥させることによって、貴金属担持粉末1の内部に、ガス拡散に有効な細孔を形成できる。この細孔の形成により、粉末内部の貴金属をも排気ガスの浄化に有効に利用できるため、浄化性能を向上させた排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0019] また、噴霧乾燥(ステップS3)によるスラリーの急速乾燥の直前に、高分散処理(ステップS2)をすることによって、貴金属担持粉末粒子3同士を隔離した状態で固定化することができる。このため、高温、長時間の使用によっても触媒性能の劣化が少ない排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0020] そして、上述したスラリーの高分散処理と、急速乾燥との組み合わせにより、図2に示すような、本発明の実施形態に係る貴金属担持粉末を得ることができる。

[0021] 図2は、本発明の貴金属担持粉末の一例の模式図である。図2(a)は一つの貴金

属担持粉末を示しており、この貴金属担持粉末1は、直径が1～20[μ m]程度の粒子である。貴金属担持粉末1には、内部に通じる複数の細孔2が形成されている。この細孔2は、例えば30～100[nm]程度の細孔径を有している。貴金属担持粉末1は、平均粒径1[μ m]以下である複数の貴金属担持粉末粒子3が集合してなる二次粒子よりなっている。つまり、貴金属担持粉末1は、所定の細孔2が形成されるように貴金属担持粉末粒子3が集合した構造となっている。

[0022] 図2(a)の貴金属担持粉末1を部分的に拡大した模式図を図2(b)に示す。貴金属担持粉末1を構成する貴金属担持粉末粒子3は、平均粒径1[μ m]以下の微粒であり、各貴金属担持粉末粒子3はバインダー4により結合されている。貴金属担持粉末粒子3のそれぞれの表面上には貴金属粒子5が担持されている。図示したように、微粒の貴金属担持粉末粒子3がバインダー4により結合されて、二次粒子として貴金属担持粉末1が形成され、かつ、この貴金属担持粉末1は、この貴金属担持粉末1の内部に通じる30～100[nm]程度の細孔径の細孔2を有している。

[0023] 図2に示すような貴金属担持粉末を製造するための本発明の貴金属担持粉末の製造方法においては、振動を付加してスラリー中の貴金属担持粉末粒子の分散度を33%以上にすることが好ましい。分散度は、粒度分布測定装置を用いたスラリーの分散測定結果と、そのスラリーに含まれる粒子の平均粒子径とから、次(1)式で算出される。

[0024] [分散度] (%) = [平均粒子径] $\div$ [分散状態測定結果] $\times$ 100 ……(1)

なお、(1)式で分散状態測定結果とは、高分散処理した直後の貴金属担持粉末粒子3とバインダー4を混合したスラリーの平均粒子径であり、動的光散乱方式の粒度分布測定装置によって一般的に以下のように求められる。

[0025] 超音波分散機で高分散処理した貴金属担持粉末粒子3とバインダー4を混合したスラリーを適量サンプリングし、透明セルに充填する。混合状態の粒子の大きさが違うと異なる速度でブラウン運動するため、透明セル側面よりレーザー光を照射すると、粒子が大きさに応じた散乱光を発する。この散乱光の周波数や強度から、スラリーの平均粒子径を算出する。

[0026] スラリーの急速乾燥の直前に、分散度33%以上の状態に高分散させるような振動付加処理をすることによって、貴金属担持粉末粒子同士を隔離した状態で固定化する

ことができる。このため、貴金属担持粉末粒子間での貴金属の移行及び凝集・粒子成長が起きない。このため、貴金属表面積の低下ひいては触媒性能の劣化が少ない排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0027] 図3は、液中に貴金属担持粉末粒子を分散させたスラリーについて、分散後の経過時間と貴金属担持粉末粒子の分散度との関係について計測した結果をグラフで示す。図3に示されるように、分散直後から時間が経過するにつれて、貴金属担持粉末粒子の分散度は低くなっていく。

[0028] そして、乾燥させる直前の分散度を、特に33%以上の高分散な状態とすることにより、理想的な状態で貴金属担持粉末粒子同士が離隔する状態で構造を維持し、固定化することが可能となる。

[0029] スラリーを高分散状態にするための振動付加には、スラリー分散機を用いることができる。ここで、スラリー分散機として高速攪拌機を用いると、分散処理がバッチ処理方式となり、分散処理と急速乾燥との連続処理ができないため、生産効率が低い。それに対して、スラリー分散機として超音波分散機を用いると、高分散処理と急速乾燥との連続処理が可能であるため、高速攪拌機を用いる場合よりも生産効率が低い。したがって、本発明の貴金属担持粉末の製造方法において、振動を付加するためには、超音波分散機を用いることが特に好ましい。

[0030] 噴霧乾燥(ステップS3)は、直径1[mm]以下の液滴を1個あたり1秒以内で水分を蒸発させる条件で行うことが好ましい。スラリーを直径1[mm]以下の液滴とし、液滴1個あたり1秒以内で水分を蒸発させることによって、貴金属担持粉末の内部に、ガス拡散に有効な細孔を多く形成できる。この細孔の形成により、粉末内部の貴金属をも排気ガスの浄化に有効に利用できるため、浄化性能を向上させた排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0031] バインダーは、無機酸化物を主成分とし平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の1/10から10倍の範囲内であるものを用い、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が10:90から90:10の範囲内とすることが好ましい。貴金属担持粉末粒子と混合するバインダーに、無機酸化物を主成分とし平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の1/10から10倍の範囲内であるバインダーを用い、この貴金属担持粉末粒子とバイン

ダーとの混合比が10:90から90:10の範囲内とし、スラリの急速乾燥の直前に高分散処理をすることによって、貴金属担持粉末粒子同士を隔離した状態で固定化することができる。このため、高温、長時間の使用によっても触媒性能の劣化が少ない排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0032] バインダーの材料には、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)などがある。

[0033] 貴金属担持粉末粒子とバインダーとが混合されるスラリーには、前述したようにMn, Fe, Co, Ni, Y, Ba, Zr, La, Ce, Pr及びNdより選ばれる少なくとも1種類の金属の酸化物を含ませてもよい。なかでも、Ce含有酸化物粉末粒子を更に加えることは好ましい。Ce含有酸化物は、助触媒としての機能を果たし、かつ酸素吸放出能を有している。したがって、Ce含有酸化物を含む貴金属担持粉末粒子により製造された排気ガス浄化用触媒は、排気ガス浄化性能が向上する。なお、このCe含有酸化物粉末には、Mn, Fe, Co, Ni, Y, Ba, Zr, La, Pr及びNdより選ばれる少なくとも1種類の金属の酸化物及び／若しくは、Au, Pt, Ir, Os, Ag, Pd, Rh及びRuより選ばれる少なくとも1種類の貴金属を担持してもよい。

[0034] 次に、本発明の貴金属担持粉末について述べる。図2を用いて既に説明したように、貴金属担持粉末1は、その内部に通じる細孔2を有しているので、浄化すべき排気ガスが貴金属担持粉末1の内部にまで十分に到達することができ、よって、貴金属担持粉末1の内部に存在する貴金属粒子粉末粒子3に担持された貴金属粒子5によっても浄化されるので、排気ガス浄化性能が向上する。

[0035] 本発明の貴金属担持粉末1は、上述した本発明の貴金属担持粉末の製造方法によって製造することができる。

[0036] 貴金属担持粉末1は、貴金属担持粉末粒子の平均粒径が1[μm]以下であることが好ましい。貴金属担持粉末粒子の平均粒径が1[μm]以下であることにより、貴金属担持粉末の内部に、ガス拡散に有効な細孔を確保することができる。より好ましくは、貴金属担持粉末粒子の平均粒径は90[nm]以上550[nm]以下である。貴金属担持粉末粒子の平均粒径が90[nm]に満たない場合、550[nm]を超える場合のいずれも、ガス拡散に有効な細孔を十分に確保することが難しい。貴金属担持粉末粒

子を平均粒径90[nm]以上550[nm]以下とすることによって、貴金属担持粉末の内部に、ガス拡散に有効な細孔を多く形成できる。この細孔の形成により、粉末内部の貴金属をも排気ガスの浄化に有効に利用できるため、浄化性能をいっそう向上させた排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

[0037] 貴金属担持粉末粒子の微細化は、粉碎メディアを用いた湿式粉碎機を用いることができるが、粉碎加工に限定されるものではない。

[0038] 貴金属担持粉末1は、バインダーが、無機酸化物を主成分とし平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の1/10から10倍の範囲内であるものであり、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が10:90から90:10の範囲内であることが好ましい。

[0039] 本発明の貴金属担持粉末1は、Ce含有酸化物粉末粒子を更に備えることができる。Ce含有酸化物粉末粒子を更に備えることにより、排気ガス浄化用触媒の浄化特性が向上する。

[0040] 本実施形態に係る貴金属担持粉末の製造方法に用いる製造装置の一例の模式図を図4に示す。この貴金属担持粉末の製造装置は、スラリに振動を付加して高分散処理するスラリ分散機50と、このスラリ分散機により高分散化されたスラリを噴霧乾燥させる瞬間乾燥装置60とを備えている。

[0041] 図4において、貴金属担持粉末用容器10内に貴金属担持粉末粒子スラリ11が収容され、またバインダー用容器20内にバインダースラリ21が収容されている。貴金属担持粉末粒子スラリ11中の貴金属担持粉末は、貴金属を担持する工程及び微細化する工程を経て、平均粒径が1[μ m]以下になっているものである。また、バインダースラリ21中のバインダーは、前述したような、貴金属担持粉末粒子スラリ11中の貴金属担持粉末粒子の粒径に応じた粒径を有するものである。貴金属担持粉末用容器10及びバインダー用容器20はそれぞれ攪拌手段を有していて、容器に収容された貴金属担持粉末粒子スラリ11やバインダースラリ21の凝集を抑制している。

[0042] 貴金属担持粉末粒子スラリ11はポンプ30により混合機40に供給され、バインダースラリ21も同様にポンプ30により当該混合機40に供給されて、この混合機40により貴金属担持粉末粒子とバインダーとが混合されたスラリが形成される。貴金属担持粉末粒子スラリ11とバインダースラリ21との混合比は、上述した適切な範囲となるように

調節される。

- [0043] 混合機40で混合された貴金属担持粉末粒子スラリー11及びバインダースラリー21は、スラリー分散機50に導かれる。このスラリー分散機50は、好ましくは図中にスラリー分散機50として示した超音波分散機であり、スラリー中に浸漬された超音波振動子51によってスラリーに振動が付加されることにより、スラリー中の貴金属担持粉末粒子及びバインダーが均一に分散される。超音波分散機により、スラリー中の分散度を33%以上とすることができる。
- [0044] スラリー分散機50によって十分に分散している状態のスラリーは、ポンプを介して瞬間乾燥装置60に供給され、瞬間乾燥装置60により短時間で乾燥される。この瞬間乾燥装置60は、スラリーを直径1[mm]以下の液滴とし、その液滴1個当たり10[秒]以内に水分を蒸発させることができる装置である。瞬間乾燥装置60は、噴霧乾燥装置が好ましい。噴霧乾燥装置の中でも図中に瞬間乾燥装置60として示したスプレードライヤは、乾燥室上部にスラリー分散機50から導かれたスラリーを噴出するアトマイザ61を備え、アトマイザ61上部から供給されたスラリーを、所定の高温雰囲気中でアトマイザ61先端の回転ディスク62が高速回転してスラリーを微粒化噴霧することにより噴霧乾燥させる装置である。回転ディスク式アトマイザは、液滴径や乾燥室内温度の制御が特に容易で均質な粉末を得ることができるので本発明の貴金属担持粉末を製造するのに好適である。なお、アトマイザは、スラリーを微粒化噴霧することができるノズル式でもよい。このような瞬間乾燥装置60を用いて急速乾燥させることにより、貴金属担持粉末粒子とバインダーとで構成された貴金属担持粉末を形成することができる。
- [0045] スラリー分散機50が超音波分散機であり、瞬間乾燥装置60がスプレードライヤである組み合わせは、分散処理と急速乾燥との連続処理が可能であり、生産効率が高い点でも製造装置として望ましい組み合わせである。
- [0046] 本発明の貴金属担持粉末を含むスラリーを、耐火性無機担体に塗布して少なくとも1層の触媒層が形成されて本発明の排気ガス浄化用触媒が製造される。
- [0047] かかる本発明の排気ガス浄化用触媒は、本発明の貴金属担持粉末の製造方法で製造された貴金属担持粉末を含むスラリーを耐火性無機担体に塗布して少なくとも1層の触媒層が形成されているもの、又は、耐火性無機担体に少なくとも1層の触媒層を

備え、この触媒層に本発明の貴金属担持粉末を含むものである。

- [0048] 図2に示した、本発明の実施形態に係る貴金属担持粉末の優位性を明らかにするために、比較として、従来の貴金属担持粉末の模式図を図5に示す。図5に示される貴金属担持粉末100は、平均粒径1～20[μ m]程度の貴金属担持粉末100の内部のガス流通の良くない部分に貴金属粒子300が存在していると共に、貴金属担持粉末100の表面に貴金属粒子500が形成されているものである。よって、貴金属粒子300は、浄化すべき排気ガスが十分に到達しないので排気ガスの浄化に有効に機能していなかった。これに対して図2に示した本実施形態に係る貴金属担持粉末1は、貴金属担持粉末1の内部まで、ガス拡散に有効な細孔2が形成され、粉末内部の貴金属をも有効にできる。このことは、図5及び図2に図示された粉末の構造の相違から明白である。

実施例

- [0049] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

[0050] <実施例1>

Pt担持粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

- [0051] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比50:50で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の1/2のものを使用した。

- [0052] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整してスラリーを分散させ、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は次式(1)により算出した。

- [0053] [分散度](%)=[平均粒子径]÷[分散状態測定結果]×100 ……(1)

次に、Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合し、高分散処理したスラリーを、液滴状態で瞬間乾燥した。スラリーの乾燥には、瞬間乾燥装置としての噴霧乾燥装置を用い、

入口温度を350度とし、出口温度を140度となるように、印加熱量及びスラリー処理速度を調整した。ここで、液滴の平均粒径は、約10[μm]とした。

[0054] スラリーを乾燥して得られた粉末を550℃にて3時間加熱処理した。加熱処理にはマッフル炉を用いた。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末A)。

[0055] 得られた粉末の細孔分布を測定し、次式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。

[0056] [ガス拡散に有効な細孔容積比]=[30～100nm細孔容積]/[粉末容積]・……(2)

式(2)において、100[nm]未満の細孔内におけるガス拡散は、クヌーセン拡散と呼ばれ、式(3)で示される。

[0057] $q = (4/3) \cdot r \cdot \varepsilon \cdot (2RT / \pi M)^{1/2} \cdot \{(p_1 - p_2) / (l \cdot RT)\} \cdot \dots \dots (3)$

ここに、qは単位面積、単位時間あたりのガス流通量、rは細孔の半径、εは多孔度、Rは気体定数、Tは絶対温度、Mは気体の分子量、p1、p2は細孔の両側の気体の圧力、lは細孔の長さである。

[0058] クヌーセン拡散における細孔径とガス流通量との関係をグラフで表すと、図6に示したとおりになる。図6から、粉末細孔のうち30～100[nm]の細孔がガス拡散に有効であることが分かる。このため、ガス拡散に有効な細孔容積比を式(2)のように定義した。

[0059] 実施例1における、上記ガス拡散に有効な細孔容積比は、23.8%であった。

[0060] <実施例2>

実施例2は、実施例1の貴金属担持粉末を用いた排気ガス浄化用触媒の例である。

[0061] 実施例1で得られた粉末Aを98.2g、アルミナゾルを13.5g、更に水を177.6g、10%硝酸水溶液を10.8g加えたスラリーを、粉碎メディアを用いた湿式粉碎機で粉碎し、平均粒径3[μm]のスラリーとした(スラリーA)。

[0062] このスラリーAをセラミックス製ハニカム担体にコーティング、乾燥した後、400℃で1時間焼成して触媒とした(触媒A)。

[0063] この触媒Aについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Aを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0064] 耐久後の触媒Aについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0065]
$$\text{HC転化率(\%)} = \frac{[(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})]}{(\text{触媒入口HC濃度})} \times 100$$

このとき、HC転化率は44％であり、目標性能(平成17年排出ガス規制値－75％)を達成するために、本評価条件で必要な転化率(40％)以上であった。

[0066] 耐久後の触媒Aについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は12[nm]であった。

[0067] <実施例3>

実施例3は、Ceを含む貴金属担持粉末及びそれを用いた排気ガス浄化用触媒の例である。

[0068] 実施例1の2倍の担持濃度としたPt担持粉末を、平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

[0069] また、Ceを含む酸化物粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Ce含有酸化物粉末粒子とした。Ce含有酸化物粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。なお、このCe含有酸化物粉末には、Mn, Fe, Co, Ni, Y, Ba, Zr, La, Pr及びNdより選ばれる少なくとも1種類の金属の酸化物及び／若しくは、Au, Pt, Ir, Os, Ag, Pd, Rh及びRuより選ばれる少なくとも1種類の貴金属を担持してもよい。

[0070] 上記Pt担持粉末粒子及び上記Ce含有酸化物粉末粒子と、バインダーとを重量比25:25:50で混合し、固形分濃度が10％程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の10倍のものを使用した。

[0071] Pt担持粉末粒子及びCe含有酸化物粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91％とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1

)により算出した。

[0072] 高分散処理したスラリの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末B)。

[0073] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、23.8%であった。

[0074] 粉末Bを含むスラリー(スラリーB)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒B)とするまでは、実施例2と同じである。

[0075] この触媒Bについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Bを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0076] 耐久後の触媒Bについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0077]
$$\text{HC転化率(\%)} = [(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})] / (\text{触媒入口HC濃度}) \times 100$$

このとき、HC転化率は46%であり、目標性能(平成17年排出ガス規制値-75%)を達成するために、本評価条件で必要な転化率(40%)以上であった。

[0078] <実施例4>

実施例4は、実施例1及び2とはスラリの分散度が異なる例である。

[0079] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリー作成までは、実施例1と同じである。

[0080] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度50%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0081] 高分散処理したスラリの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末C)。

[0082] 粉末Cを含むスラリー(スラリーC)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒C)とするまでは、実施例2と同じである。

[0083] この触媒Cについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Cを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0084] 耐久後の触媒Cについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0085]
$$\text{HC転化率(\%)} = [(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})] / (\text{触媒入口HC濃度}) \times 100$$

このとき、HC転化率は42%であり、目標性能(平成17年排出ガス規制値-75%)を達成するために、本評価条件で必要な転化率(40%)以上であった。

[0086] <実施例5>

実施例5は、実施例1及び2とはスラリの分散度が異なる例である。

[0087] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリー作成までは、実施例1と同じである。

[0088] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度33%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に高速攪拌機を配置して攪拌羽根の回転数を目標の分散度となるように調整し、高速攪拌処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0089] 高速攪拌処理したスラリーの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末D)。

[0090] 粉末Dを含むスラリー(スラリーD)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒D)とするまでは、実施例2と同じである。

[0091] この触媒Dについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Dを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0092] 耐久後の触媒Dについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0093]
$$\text{HC転化率(\%)} = [(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})] / (\text{触媒入口HC濃度}) \times 100$$

このとき、HC転化率は40%であり、目標性能(平成17年排出ガス規制値-75%)を達成するために、本評価条件で必要な転化率(40%)以上であった。

[0094] 耐久後の触媒Dについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は15[nm]であった。

[0095] <実施例6>

実施例6は、実施例1とはスラリの乾燥時間が異なる例である。

[0096] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリー作成までは、実施例1と同じである。

[0097] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0098] 次に、Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合し、高分散処理したスラリーを、液滴1個あたり1秒以内で乾燥した。スラリーの乾燥には、瞬間乾燥装置としての噴霧乾燥装置を用い、入口温度を200度とし、出口温度を70度となるように、印加熱量及びスラリー処理速度を調整した。ここで、液滴の平均粒径は、約120[μm]とした。

[0099] スラリーを乾燥して得られた粉末を550℃にて3時間加熱処理した。加熱処理にはマッフル炉を用いた。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末E)。

[0100] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、22.0%であった。

[0101] <実施例7>

実施例7は、実施例6の貴金属担持粉末を用いた排気ガス浄化用触媒の例である。

[0102] 粉末Eを含むスラリー(スラリーE)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒E)とするまでは、実施例2と同じである。

[0103] この触媒Eについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Eを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0104] 耐久後の触媒Eについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0105]
$$\text{HC転化率(\%)} = [(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})] / (\text{触媒入口HC濃度}) \times 100$$

100

このとき、HC転化率は40%であり、目標性能(平成17年排出ガス規制値-75%)を達成するために、本評価条件で必要な転化率(40%)以上であった。

[0106] <実施例8>

実施例8は、実施例1及び2とは、バインダーの粒子径が異なる例である。

[0107] Pt担持粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

[0108] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比50:50で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の10倍のものを使用した。

[0109] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0110] 高分散処理したスラリーの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末F)。

[0111] 粉末Fを含むスラリー(スラリーF)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒F)とするまでは、実施例2と同じである。

[0112] この触媒Fについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Fを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0113] 耐久後の触媒Fについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は15[nm]であった。

[0114] <実施例9>

実施例9は、実施例1及び2とは、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が異なる例である。

[0115] Pt担持粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Pt

を担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

[0116] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比90:10で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の1/2のものを使用した。

[0117] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0118] 高分散処理したスラリーの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末G)。

[0119] 粉末Gを含むスラリー(スラリーG)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒G)とするまでは、実施例2と同じである。

[0120] この触媒Gについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Gを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0121] 耐久後の触媒Gについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は15[nm]であった。

[0122] <実施例10>

実施例10は実施例1及び2とは貴金属担持粉末粒子の粒子径が異なる例である。

[0123] Pt担持粉末を平均粒径105[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

[0124] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比50:50で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の1/2のものを使用した。

[0125] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーの高分散処理から加熱処理までは実施例1と同じである。

[0126] このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末O)。

[0127] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、22.3%であった。

[0128] <比較例1>

比較例1は、貴金属担持粉末粒子の平均粒径が大きい例である。

[0129] 実施例1の2分の1の担持濃度としたPt担持粉末を平均粒径3[μ m]となるように粉碎した。Pt担持粉末の粉碎には、粉碎メディアを用いた乾式粉碎機を用いた。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末H)。

[0130] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、10.8%であった。

[0131] <比較例2>

比較例2は、比較例1の貴金属担持粉末を排気ガス浄化用触媒とした例である。

[0132] 粉末Hを含むスラリー(スラリーH)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒H)とするまでは、実施例2と同じである。

[0133] この触媒Hについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Hを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0134] 耐久後の触媒Hについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0135]
$$\text{HC転化率(\%)} = \frac{[(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})]}{(\text{触媒入口HC濃度})} \times 100$$

このとき、HC転化率は5%であった。

[0136] 耐久後の触媒Hについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は100[nm]であった。

[0137] <比較例3>

比較例3は、スラリーを分散処理することなく、かつ、ゆっくり乾燥した例である。

[0138] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリー作成までは、実施例1と同じである。

[0139] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリを、分散処理することなく、平均粒径が約1000[μ m]の液滴1個あたり約150secに相当する速度で乾燥した。これは、エバポレータ中で減圧乾燥した後、120℃の乾燥機中で乾燥することで行った。

[0140] スラリを乾燥して得られた粉末を550℃にて3時間加熱処理した。加熱処理にはマッフル炉を用いた。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末I)。

[0141] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、20.3%であった。

[0142] <比較例4>

比較例4は比較例3の貴金属担持粉末を排気ガス浄化用触媒とした例である。

[0143] 粉末Iを含むスラリ(スラリI)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒I)とするまでは、実施例2と同じである。

[0144] この触媒Iについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Iを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0145] 耐久後の触媒Iについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0146]
$$\text{HC転化率(\%)} = \frac{[(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})]}{(\text{触媒入口HC濃度})} \times 100$$

このとき、HC転化率は10%であった。

[0147] <比較例5>

比較例5は、スラリの分散度が小さい例である。

[0148] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリ作成までは、実施例1と同じである。

[0149] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリを乾燥する直前に、スラリを分散度25%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に高速攪拌機を配置して攪拌羽根の回転数を目標の分散度となるように調整し、高速攪拌処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0150] 高速攪拌処理したスラリの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このよ

うにして、Pt担持粉末を得た(粉末J)。

[0151] 粉末Jを含むスラリー(スラリーJ)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒J)とするまでは、実施例2と同じである。

[0152] この触媒Jについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Jを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0153] 耐久後の触媒Jについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0154]
$$\text{HC転化率(\%)} = \frac{[(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})]}{(\text{触媒入口HC濃度})} \times 100$$

このとき、HC転化率は30%であった。

[0155] <比較例6>

比較例6は、スラリーの分散度が小さい例である。

[0156] Pt担持粉末粒子とバインダーとの混合スラリー作成までは、実施例1と同じである。

[0157] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを、分散処理することなく、液滴状態で瞬間乾燥した。スラリーの乾燥には、瞬間乾燥装置としての噴霧乾燥装置を用い、入口温度を350度とし、出口温度を140度となるように、印加熱量及びスラリー処理速度を調整した。ここで、液滴の平均粒径は、約10[μm]とした。

[0158] なお、スラリーを乾燥する直前に測定した、スラリーの分散度は19%であった。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0159] スラリーを乾燥して得られた粉末を550℃にて3時間加熱処理した。加熱処理にはマッフル炉を用いた。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末K)。

[0160] 粉末Kを含むスラリー(スラリーK)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒K)とするまでは、実施例2と同じである。

[0161] この触媒Kについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Kを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0162] 耐久後の触媒Kについて、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度400℃における転化率を次式に従って求めた。

[0163] $\text{HC転化率(\%)} = [(\text{触媒入口HC濃度}) - (\text{触媒出口HC濃度})] / (\text{触媒入口HC濃度}) \times 100$

このとき、HC転化率は15%であった。

[0164] 耐久後の触媒Kについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は29[nm]であった。

[0165] <比較例7>

比較例7は、バインダーの平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の20倍の例である。

[0166] Pt担持粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。

[0167] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比50:50で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の20倍のものを使用した。

[0168] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。

[0169] 高分散処理したスラリーの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末L)。

[0170] 粉末Lを含むスラリー(スラリーL)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒L)とするまでは、実施例2と同じである。

[0171] この触媒Lについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Lを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。

[0172] 耐久後の触媒Lについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は35[nm]であった。

[0173] <比較例8>

実施例8は、貴金属担持粉末に比べてバインダーの量が少ない例である。

- [0174] Pt担持粉末を平均粒径150[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。
- [0175] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比95:5で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の1/2のものを使用した。
- [0176] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーを乾燥する直前に、スラリーを分散度91%とした。これは、瞬間乾燥装置の直前に超音波分散機を配置して高分散出力を目標の分散度となるように調整し、高分散処理後1分以内で瞬間乾燥装置に供給されるようにして行った。ここで、分散度を算出するための測定には、動的光散乱方式の粒度分布測定装置を用い、分散度は前出の式(1)により算出した。
- [0177] 高分散処理したスラリーの乾燥から加熱処理までは、実施例1と同じである。このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末M)。
- [0178] 粉末Mを含むスラリー(スラリーM)の作成から、コーティング、乾燥、焼成して触媒(触媒M)とするまでは、実施例2と同じである。
- [0179] この触媒Mについて耐久試験を行った。耐久試験は、排気量3500ccのガソリンエンジンの排気系に触媒Mを装着し、触媒入口温度を900℃とし、30時間運転した。
- [0180] 耐久後の触媒Mについて、触媒コート層から粉末を採取し、Pt(111)のXRD反射ピーク半値幅から結晶子径を算出した。このとき、結晶子径は42[nm]であった。
- [0181] <比較例9>
- 比較例9は、貴金属担持粒子の平均粒径が小さい例である。
- [0182] Pt担持粉末を平均粒径50[nm]となるように粉砕し、Pt担持粉末粒子とした。Ptを担持させる粉末の材料には、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。また、Pt担持粉末の粉砕には、粉砕メディアを用いた湿式粉砕機を用いた。
- [0183] Pt担持粉末粒子とバインダーとを重量比50:50で混合し、固形分濃度が10%程度のスラリーとした。ここで、バインダーはアルミナを主成分とし、平均粒子径がPt担持粉末粒子の1/2のものを使用した。
- [0184] Pt担持粉末粒子とバインダーとを混合したスラリーの高分散処理から加熱処理までは

実施例1と同じである。

[0185] このようにして、Pt担持粉末を得た(粉末N)。

[0186] 得られた粉末の細孔分布を測定し、前出の式(2)により粒子内部のガス拡散に有効な細孔容積比を算出した。このとき、ガス拡散に有効な細孔容積比は、20.9%であった。

[0187] 以上述べた実施例及び比較例についての特性を図7～15に示す。

[0188] 図7は、貴金属担持粉末について液滴1個当たりの乾燥時間と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフである。図7から明らかなように、液滴1個当たりの乾燥時間が短い実施例1及び実施例6は、乾燥時間が約150[sec]の比較例3と比べて、貴金属担持粉末の内部に、ガス拡散に有効な細孔をより多く形成できた。特に、液滴1個当たりの乾燥時間を1秒以内とした実施例6は、ガス拡散に有効な細孔容積比を22%以上とすることができた。また、液滴状態で瞬間乾燥した実施例1は、ガス拡散に有効な細孔容積比が23.8%と格段に向上していた。

[0189] 図8は、貴金属担持粉末におけるガス拡散に有効な細孔容積比と排気ガス浄化用触媒における耐久後のHC転化率との関係を示すグラフである。図8から明らかなように、貴金属担持粉末についてガス拡散に有効な細孔容積比の大きい方が、浄化性能が高い。本発明で目標とする耐久後のHC転化率、40%を得るために必要な、ガス拡散に有効な細孔容積比は、22%以上である。したがって、図7に示した乾燥時間と細孔容積比との関係と合わせて考慮すると、スラリーを1秒以内に急速乾燥させることが、本発明で目標の耐久後のHC転化率を得るために必要であることが分かる。

[0190] また、図8における実施例2と実施例3との比較から、貴金属担持粉末にCe含有酸化物粉末粒子を含ませることによって、浄化性能を更に向上させることができた。

[0191] 図9は、スラリーの分散度と耐久後の排気ガス浄化用触媒のPt結晶子径との関係を示すグラフである。図9から明らかなように、貴金属担持粉末粒子の分散度が高い方が、耐久後のPt結晶子径が小さい。これは、急速乾燥直前の高分散処理によって、貴金属担持粉末粒子同士を隔離した状態で固定化しているため、耐久後に貴金属の移行及び凝集・粒子成長が少ないことを示している。そして、実施例5と比較例6と

の対比により、分散度を33%以上とすることにより、比較例6よりも耐久後のPt結晶子径を格段に小さくすることができた。

[0192] 図10はスラリの分散度と耐久後の排気ガス浄化用触媒のHC転化率との関係を示すグラフである。図10から明らかなように、本発明で目標とする耐久後のHC転化率、40%を得るために必要な、貴金属担持粉末粒子の分散度は33%以上であった。そして、実施例5、4及び実施例2は、40%以上という、耐久後の排気ガス浄化用触媒のHC転化率が優れていた。

[0193] 図11は、耐久後の排気ガス浄化用触媒のPt結晶子径と、耐久後の排気ガス浄化用触媒のHC転化率との関係を示すグラフである。図11から明らかなように、本発明で目標とするHC転化率、40%を得るために必要な、耐久後のPt結晶子径は、15[nm]以下であることが分かる。

[0194] 図12は、貴金属担持粉末粒子と混合されるバインダーの粒子径と、排気ガス浄化用触媒の耐久後のPt結晶子径との関係を示すグラフである。

[0195] 上述のように本発明で目標とするHC転化率、40%を得るために必要な、耐久後のPt結晶子径は、15[nm]以下であるところ、図12から、このような耐久後のPt結晶子径が15[nm]以下とするためのバインダー粒子径は、1500[nm]以下であることが分かる。つまり、バインダー粒子径は、貴金属担持粉末粒子の10倍以下とするのが望ましいことが分かる。

[0196] 図13は、スラリのバインダー量と耐久後のPt結晶子径との関係を示すグラフである。上述のように本発明で目標とするHC転化率、40%を得るために必要な、耐久後のPt結晶子径は、15[nm]以下であるところ、図13から、耐久後のPt結晶子径が15[nm]以下とするためのバインダー量は10%以上である。つまり、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が90:10以下とするのが望ましいことが分かる。

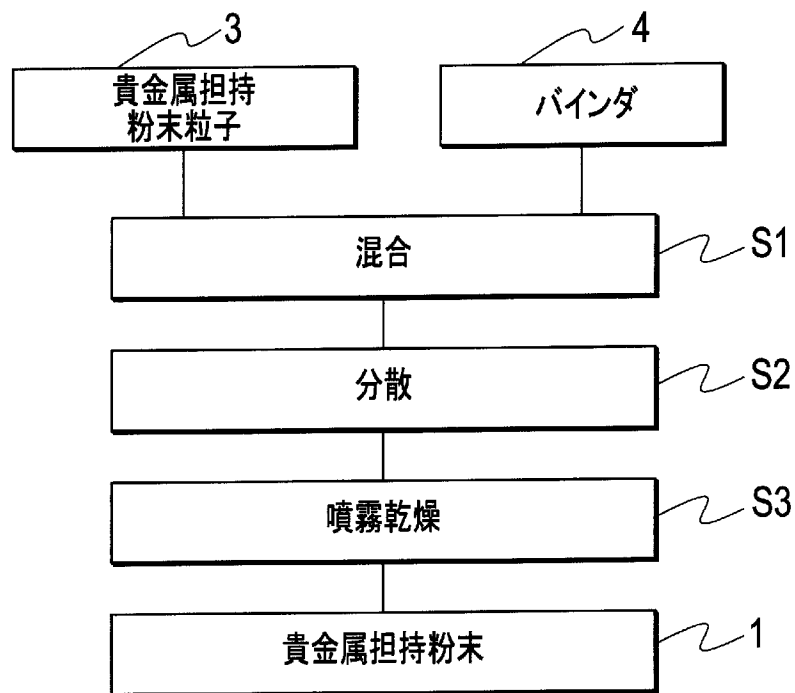
[0197] 図14は、実施例1と実施例10と比較例9との対比により得られたPt担持粉末粒子の粒子径と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフである。図14から分かるように、目標の耐久後のHC転化率、40%を得るために必要な、ガス拡散に有効な細孔容積比が22%以上となる、貴金属担持粉末粒子径は、90[nm]以上である。

- [0198] 図15は、実施例1と比較例1との対比により得られたPt担持粉末粒子の粒子径と、ガス拡散に有効な細孔容積比との関係を示すグラフである。図15から分かるように、目標の耐久後のHC転化率、40%を得るために必要な、ガス拡散に有効な細孔容積比が22%以上となる、貴金属担持粉末粒子径は、550[nm]以上である。
- [0199] また、前述した図8及び図10より、ガス拡散に有効な細孔容積を十分に有し、かつ、貴金属担持粉末粒子同士を隔離した状態で固定化することにより、粉末内部の貴金属をも排気ガスの浄化に有効に利用できるため、目標の耐久後のHC転化率を有する触媒が得られた。
- [0200] 特願2007-290743号(出願日:2007年11月8日)および特願2008-283480号(出願日:2008年11月4日)の全内容は、ここに援用される。
- [0201] 以上、本発明者らによってなされた発明を適用した実施の形態について説明したが、この実施の形態による本発明の開示の一部をなす論述及び図面により本発明は限定されることはない。すなわち、上記実施の形態に基づいて当業者等によりなされる他の実施の形態、実施例及び運用技術等は全て本発明の範疇に含まれることは勿論であることを付加しておく。

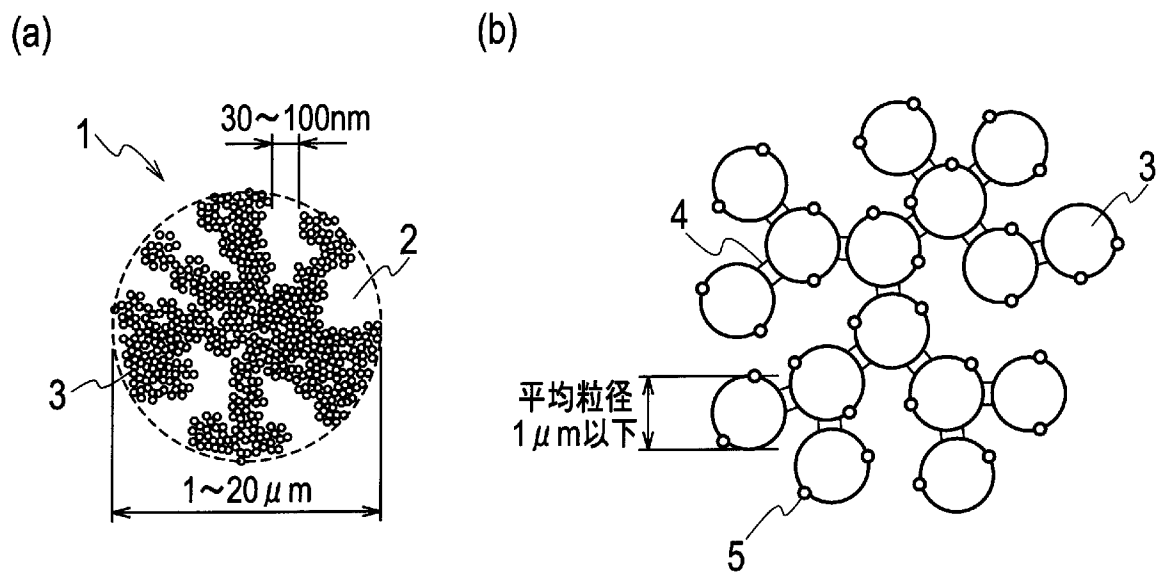
請求の範囲

- [1] 貴金属担持粉末粒子とバインダーとを液中で混合してスラリーを形成し、
このスラリーに振動を付加して貴金属担持粉末粒子を分散させた後、この貴金属担持粉末粒子が分散した状態のままスラリーを噴霧乾燥させることを特徴とする貴金属担持粉末の製造方法。
- [2] 振動を付加してスラリー中の貴金属担持粉末粒子の分散度を33%以上にすることを特徴とする請求項1に記載の貴金属担持粉末の製造方法。
- [3] 前記バインダーは、無機酸化物を主成分とし平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の1/10から10倍の範囲内であるものを用い、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が10:90から90:10の範囲内とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の貴金属担持粉末の製造方法。
- [4] 振動を付加する前のスラリーに、Ce含有酸化物粉末粒子を加えて混合することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の貴金属担持粉末の製造方法。
- [5] 複数の貴金属粉末粒子とバインダーとを備え、当該複数の貴金属担持粉末粒子の平均粒径が1[μ m]以下であることを特徴とする貴金属担持粉末。
- [6] 前記複数の貴金属担持粉末粒子の平均粒径が90[nm]以上550[nm]以下であることを特徴とする請求項5に記載の貴金属担持粉末。
- [7] 前記バインダーは、無機酸化物を主成分とし平均粒子径が貴金属担持粉末粒子の1/10から10倍の範囲内であるものであり、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの混合比が10:90から90:10の範囲内であることを特徴とする請求項5又は6に記載の貴金属担持粉末。
- [8] Ce含有酸化物粉末粒子を更に備えることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の貴金属担持粉末。
- [9] 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法で製造された貴金属担持粉末を含むスラリーを耐火性無機担体に塗布して少なくとも1層の触媒層が形成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- [10] 耐火性無機担体に少なくとも1層の触媒層を備え、この触媒層に請求項5～8のいずれか1項に記載の貴金属担持粉末を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

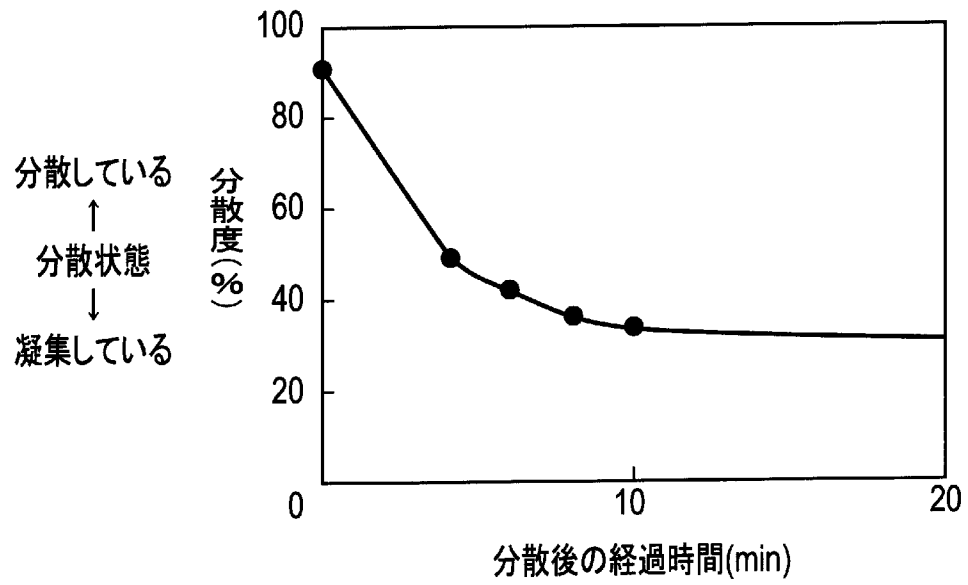
[図1]



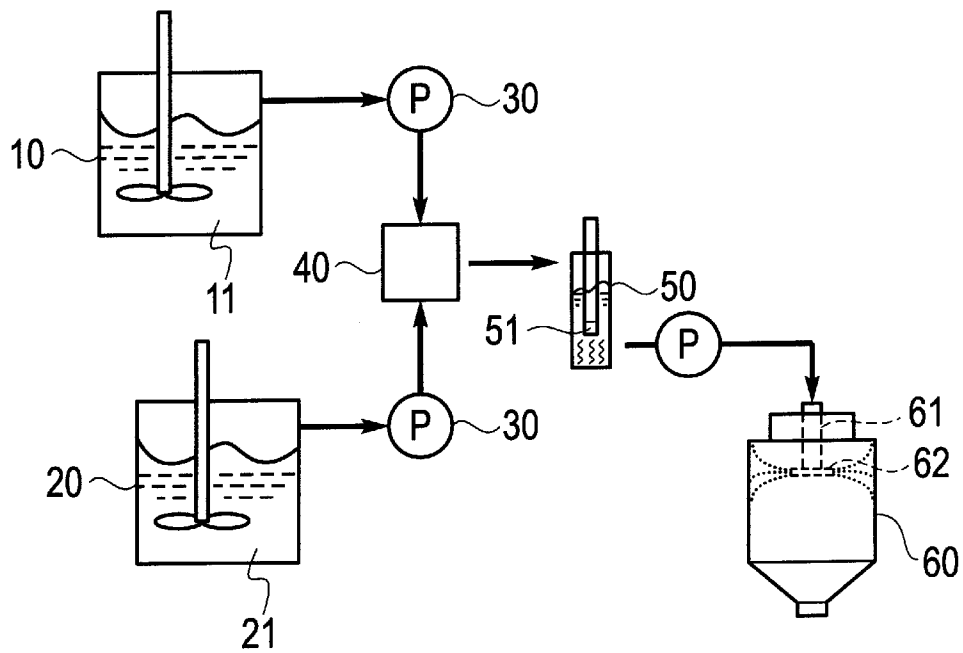
[図2]



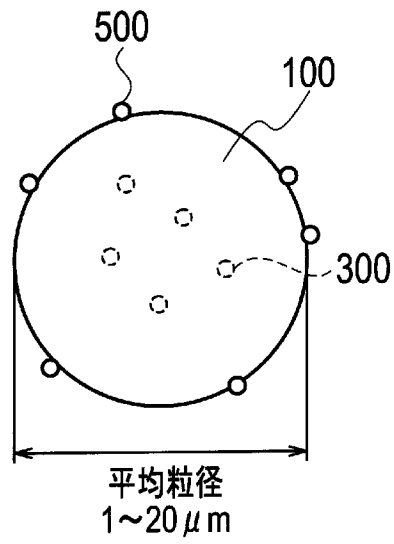
[図3]



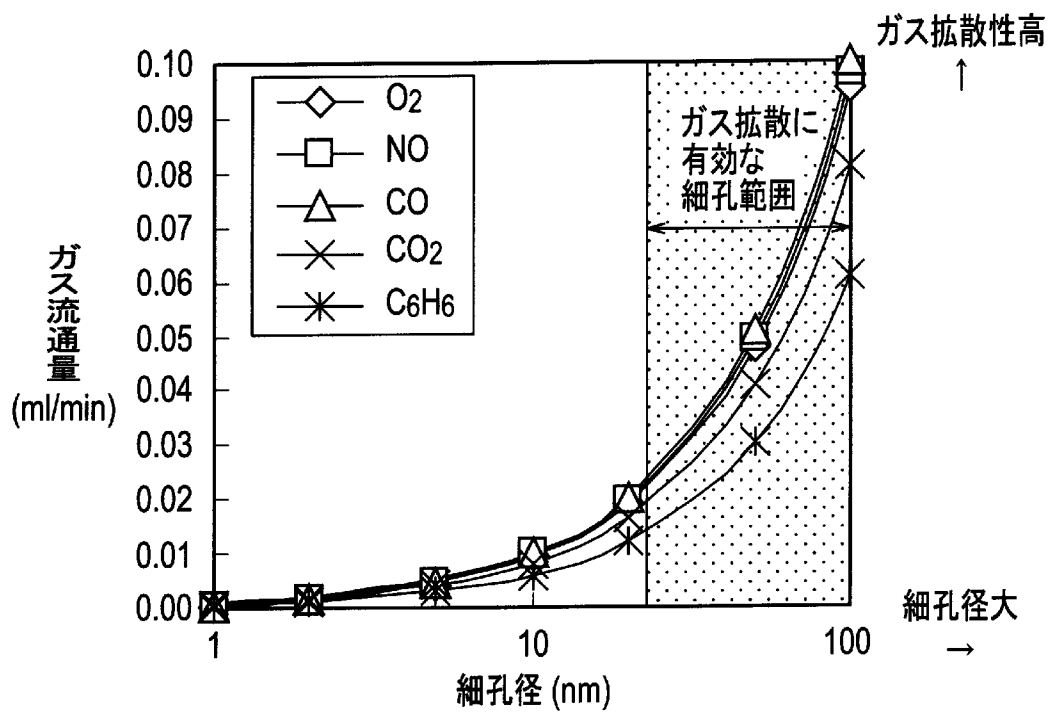
[図4]



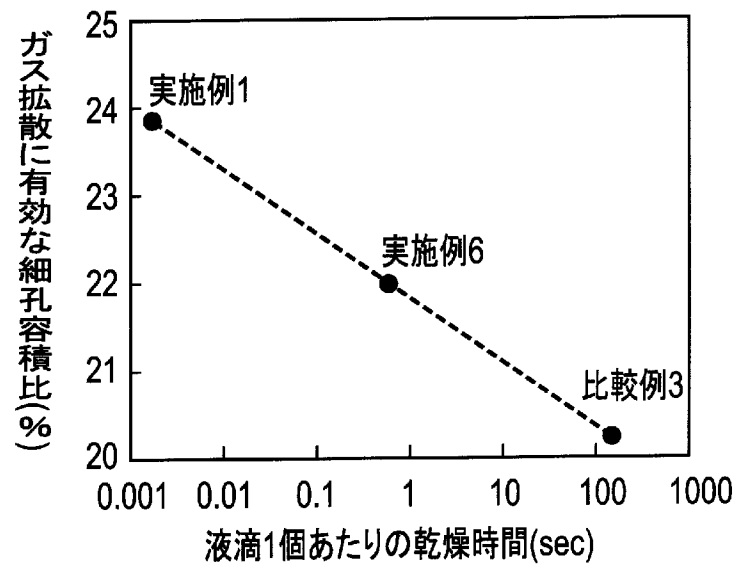
[図5]



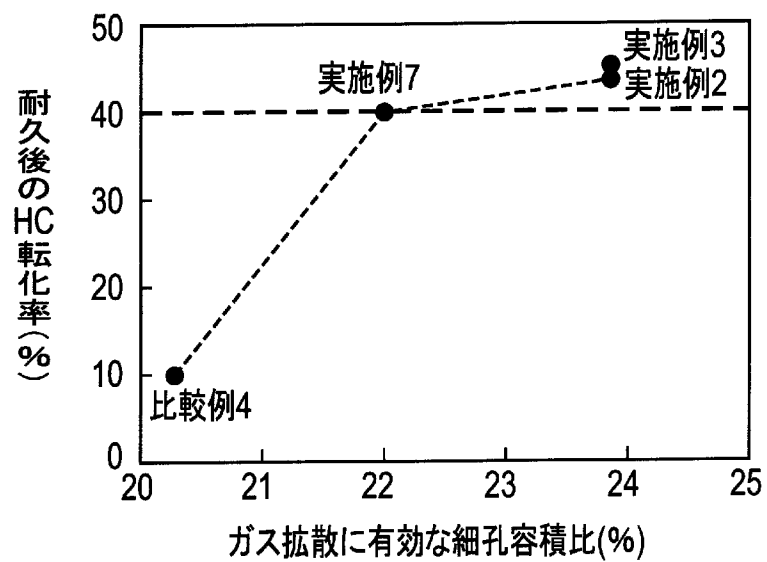
[図6]



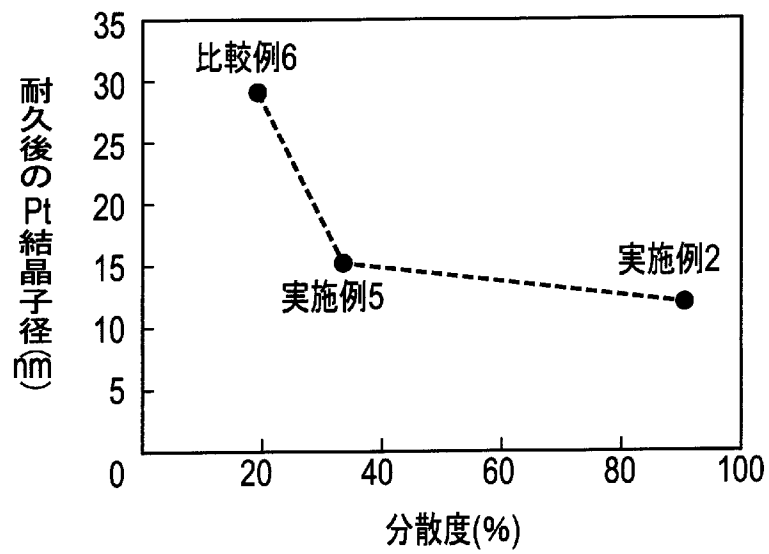
[図7]



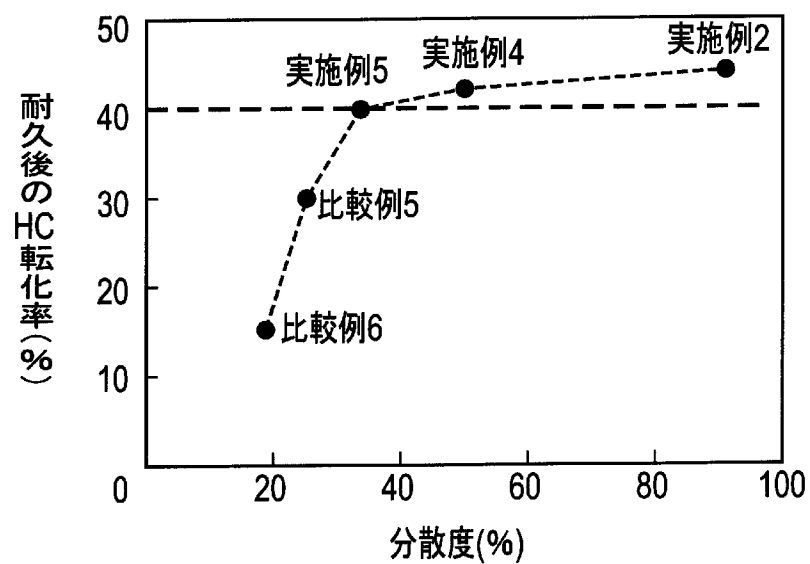
[図8]



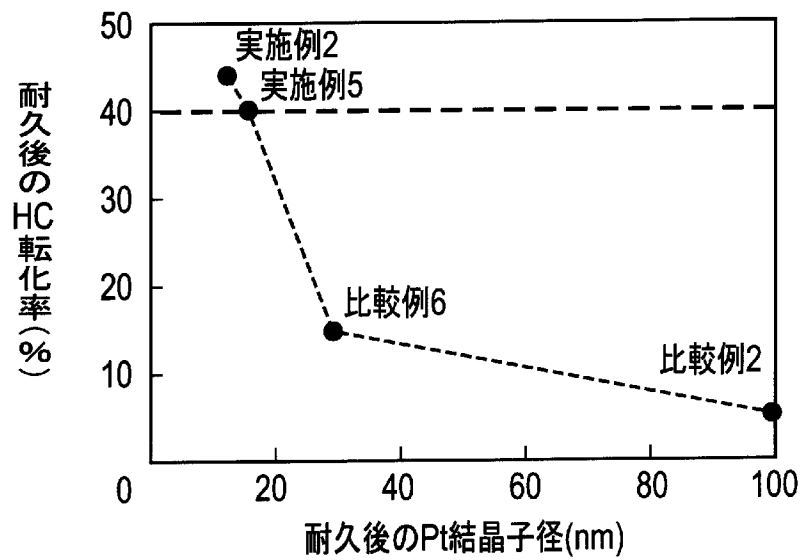
[図9]



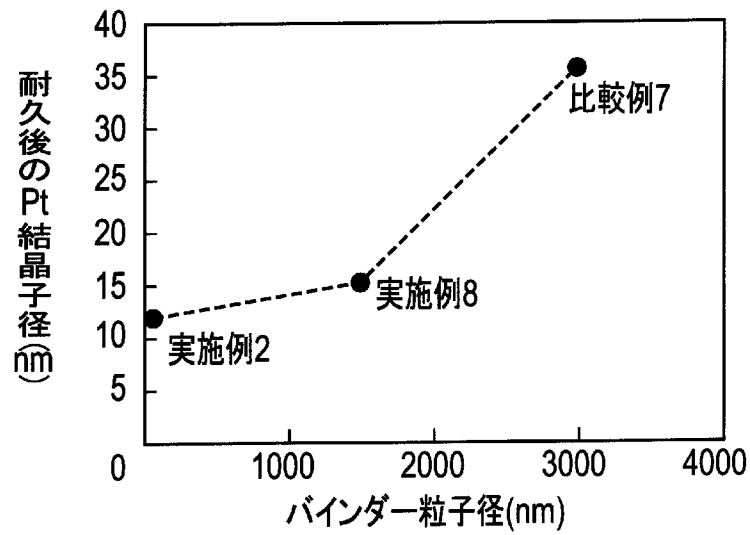
[図10]



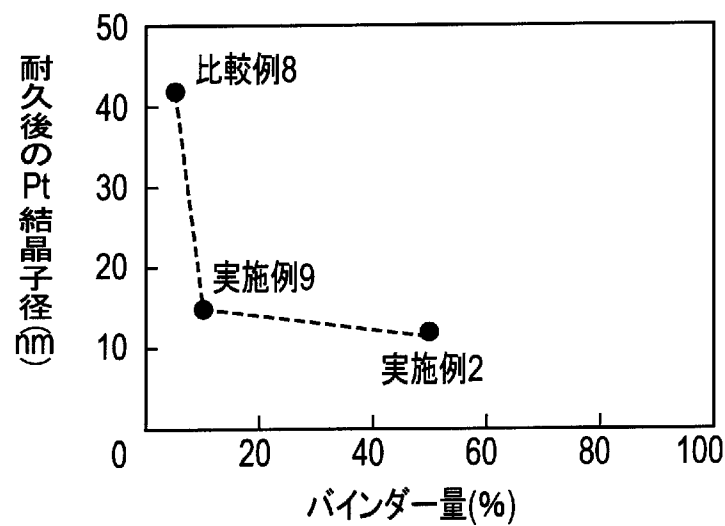
[図11]



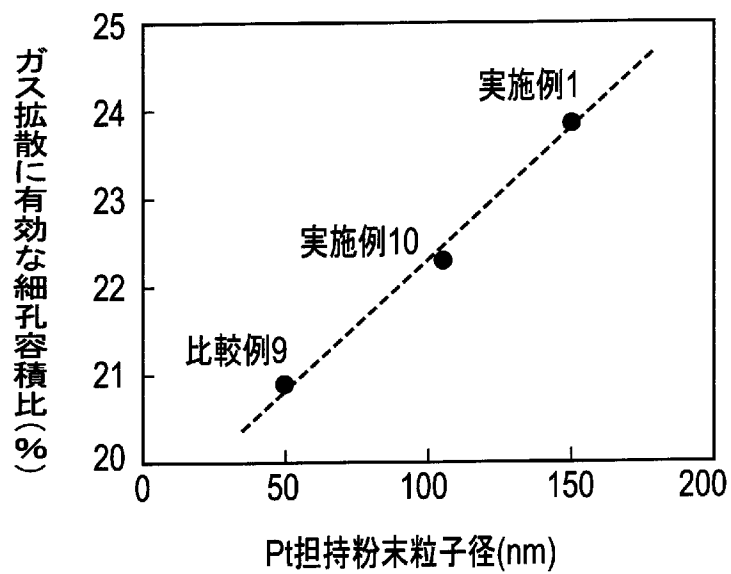
[図12]



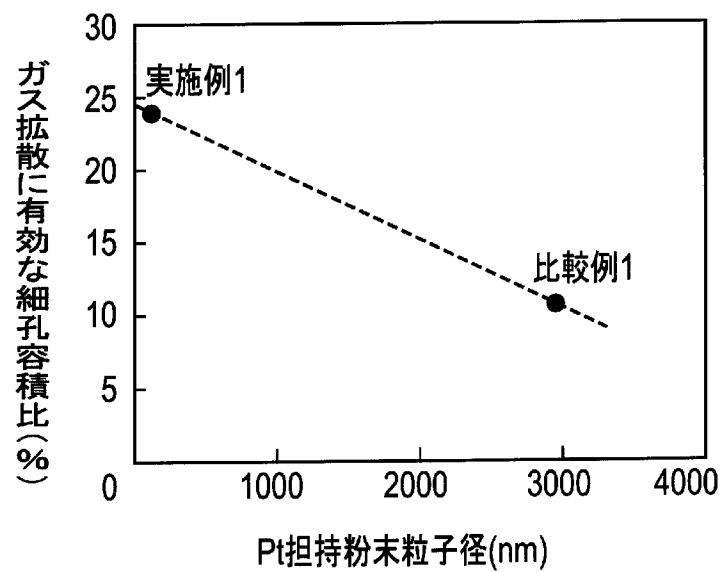
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/00(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)n

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)

B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94, F01N3/00-3/38

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
X Y A	JP 01-148342 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 09 June, 1989 (09.06.89), Claims; page 1, right column, lines 2 to 9; examples (Family: none)	5-7 8,10 1-4,9
Y A	JP 2000-126603 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0031] to [0033], [0037] to [0039], [0057] to [0059]; examples (Family: none)	8,10 1-4,9
A	JP 2000-262906 A (Akio KOMATSU), 26 September, 2000 (26.09.00), (Family: none)	1-4,9



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

"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

08 January, 2009 (08.01.09)

Date of mailing of the international search report

20 January, 2009 (20.01.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070336

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-331444 A (N.E. Chemcat Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), (Family: none)	1-4, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070336

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-4 and 9 are related to a method for producing a noble metal-loaded powder or an exhaust gas purification catalyst using a noble metal-loaded powder produced by the method. The "special technical feature" of these inventions is in that "after dispersing noble metal-loaded powder particles into a slurry, which is obtained by mixing the noble metal-loaded powder particles and a binder in a liquid, by applying vibrations to the slurry, the slurry is spray-dried with the noble metal-loaded powder particles dispersed therein".

Meanwhile, the inventions of claims 5-8 and 10 are related to a noble metal-loaded powder (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070336

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

or an exhaust gas purification catalyst using the noble metal-loaded powder. The "special technical feature" of these inventions is in that "the noble metal-loaded powder comprises a plurality of kinds of noble metal-loaded powder particles and a binder, and the plurality of kinds of noble metal-loaded powder particles have an average particle diameter of not more than 1 μm ".

Since there is no technical relationship between these two groups of inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, these two groups of inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J37/00(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)n			
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（I P C）） Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94, F01N3/00-3/38			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 01-148342 A（三菱化成株式会社）1989.06.09, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第2-9行, 実施例 （ファミリーなし）	5-7 8, 10 1-4, 9	
Y A	JP 2000-126603 A（日産自動車株式会社）2000.05.09, 請求項1, 段落【0001】、【0031】 - 【0033】、【0037】 - 【0039】、 【0057】 - 【0059】、実施例 （ファミリーなし）	8, 10 1-4, 9	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 8 . 0 1 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 2 0 . 0 1 . 2 0 0 9	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4 G 3 8 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-262906 A (小松晃雄) 2000.09.26, (ファミリーなし)	1-4, 9
A	JP 2004-331444 A (エヌ・イーケムキャット株式会社) 2004.11.25, (ファミリーなし)	1-4, 9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4,9に係る発明は、貴金属担持粉末の製造方法、及び該製造方法で製造された貴金属担持粉末を用いた排気ガス浄化用触媒に関するものであり、該製造方法において、貴金属担持粉末粒子とバインダーとの液中混合スラリーに振動を付加して貴金属担持粉末粒子を分散させた後、この貴金属担持粉末粒子が分散した状態のままスラリーを噴霧乾燥させる点に「特別な技術的特徴」を有する。

一方、請求の範囲5-8,10に係る発明は、貴金属担持粉末、及び該貴金属担持粉末を用いた排気ガス浄化用触媒に関するものであり、複数の貴金属粉末粒子とバインダーとを備え、当該複数の貴金属担持粉末粒子の平均粒径が1 μ m以下である点に「特別な技術的特徴」を有する。

そして、両発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にならないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。