

(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
2012年7月19日(19.07.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/096017 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/76 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065971
- (22) 国際出願日: 2011年7月13日(13.07.2011)
- (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 2011-005936 2011年1月14日(14.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社三徳(SANTOKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 Hyogo (JP). 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松尾 伸也(MATSUO Shinya) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 室田 忠俊(MUROTA Tadatoshi) [JP/JP];

〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内 Hyogo (JP).

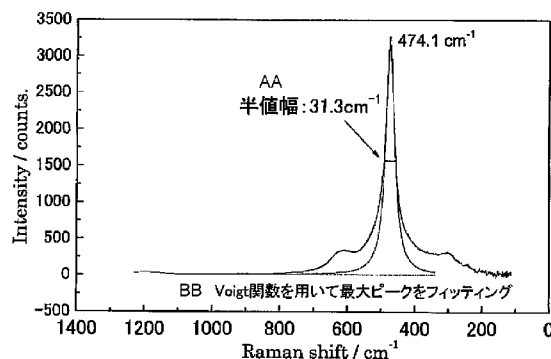
- (74) 代理人: 酒井 一, 外(SAKAI Hajime et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: CATALYSTS AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 触媒及びその製造法

[図2]



AA Half-value width
BB Maximum peak fitted using Voigt function

(57) Abstract: Provided is a catalyst which mitigates problems concerning the cost and supply of catalysts and which attains a high degree of reforming of hydrocarbons into hydrogen even after having been oxidized. The catalyst is easy to, for example, handle. Also provided are a catalyst for hydrocarbon steam reforming and a process for producing that catalyst. These catalysts are characterized in that one or more catalyst metals comprising Ni have been loaded into a composite oxide that has a composition which comprises R (R is Ce or both Ce and Pr), Zr, and oxygen and in which when the total amount of the elements other than oxygen is taken as 100 mol%, then the amount of R is 10-90 mol%, the amount of Zr is 10-90 mol%, and the amount of M (M is one or more elements other than oxygen, R, and Zr) is 0-20 mol%, and that has a specific surface area of 11-90 m²/g, the composite oxide, when analyzed by Raman spectroscopy, showing a maximum peak in the wavelength range of 200-800 cm⁻¹, the maximum peak having a half-value width of 20-72 cm⁻¹.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/096017 A1



(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 (条約第 21 条(3))

触媒に係るコスト面、供給面の問題を抑制し、かつ酸化された後も炭化水素から水素への改質率が高く、ハンドリング等が容易な触媒及び炭化水素水蒸気改質用触媒及びその製造法を提供する。本発明の触媒は、R (R : Ce又は、CeとPr) と、Zrと、酸素とを含み、酸素以外の元素の合計量を100モル%としたとき、Rを10モル%以上90モル%以下、Zrを10モル%以上90モル%以下、M (M : 酸素、R、Zr以外の元素) を0モル%以上20モル%以下となる組成を有し、比表面積が $11 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $20 \sim 72 \text{ cm}^{-1}$ である複合酸化物に、少なくともNiを含む触媒金属を担持したことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：触媒及びその製造法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒及びその製造法に関し、とりわけ水素製造用の炭化水素水蒸気改質触媒に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化を抑制するため、エネルギー変換効率の高い燃料電池の開発が活発に行われている。固体高分子型燃料電池（PEFC）は、家庭用、自動車用で一部実用化されている。PEFCは水素と空気中の酸素を燃料として発電を行うが、水素は都市ガスなどの炭化水素を水蒸気改質反応により製造している。水蒸気改質反応を効率よく行うためには触媒が必要であり、アルミナにRuを担持した触媒（非特許文献1）、Zr、Ceと、FeまたはYとの酸化物固溶体にPt、Ru、Rh、Pd等を担持した触媒（特許文献1）、Ce、Pr等を含有する酸化物にPt、Rh、Ni、Co等を担持した触媒（特許文献2）等が提案されている。

[0003] しかしながら、これらの触媒は多量の貴金属を使用するため、コストが高く、供給面で不安がある。また、触媒が酸化されると炭化水素から水素への改質率が著しく低下する等ハンドリングや運転条件の設定が煩雑となる。

また、PEFCは、アノード、カソード両極で使用するPt触媒が高コストであることが普及拡大の妨げになっている。特に、カソードでの $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ の酸素還元反応には大量のPt触媒が用いられている。そこで、Pt触媒を代替、またはその使用量を低減する触媒材料の開発が活発に行われている。

さらに自動車等の排ガス浄化用触媒は、排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を炭酸ガスと水に酸化し、窒素酸化物を窒素と水に還元する、いわゆる三元触媒が使用されている。三元触媒は、例えば、アルミナ、コーゼライト等の触媒担持体に、触媒金属であるPt、Rh又はPdとこれらの触媒作用を

高めるためのC e等を含有する助触媒とが担持されて構成されている。このような触媒金属として用いられる貴金属は、上述の通りコスト面と供給面の問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-181473号公報

特許文献2：特開2008-229604号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：石川島播磨技報、V o l . 4 5 N o . 3、p 1 1 6 - 1 2 0
(2005-9)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、上記触媒に係るコスト面、供給面の問題を低減し、炭化水素から水素への改質率が高く、特に、酸化された後も炭化水素から水素への改質率を高くすることも可能であり、更にはハンドリング等が容易な触媒、炭化水素水蒸気改質用触媒及びその製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために、少なくともC eおよびZ rを含有し、特定の結晶性と比表面積を有する複合酸化物に少なくともN iを担持した触媒が、R u、P t、R h、P d等貴金属をまったく使用しないか、使用する場合でも少量の使用で、炭化水素から水素への改質率が高く、かつ酸化された後も高い改質率を維持することを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明によれば、R (Rは、C e、又はC eとP rの混合物を示す)と、Z rと、酸素とを含み、酸素以外の元素の合計量を100モル%としたとき、Rを10モル%以上90モル%以下、Z rを10モル%以上90モル%以下、M (Mは、酸素、R、Z r以外の元素)を0モル%以上20モル%以下となる組成を有し、比表面積が11~90m²/gであり、かつラ

マン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $20 \sim 72 \text{ cm}^{-1}$ である複合酸化物に、少なくとも Ni を含む触媒金属を担持したことを特徴とする触媒及び炭化水素水蒸気改質用触媒が提供される。

また本発明によれば、セリウムイオンの 80 モル%以上が 4 価であるセリウム溶液と、水酸化ジルコニウムとを含む混合溶液を調製する工程 (a) と、得られた混合溶液を中和して複合酸化物の前駆体を得る工程 (b) と、得られた前駆体に界面活性剤を添加して混合する工程 (c) と、得られた界面活性剤が混合された前駆体を焼成して複合酸化物を得る工程 (d) と、得られた複合酸化物に少なくとも Ni を含む触媒金属を担持する工程 (e) と、を含む上記触媒の製造法が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の触媒は、低コストで、供給面の不安がなく、炭化水素から水素への改質率が高く、特に、酸化された後も高い改質率を維持することが可能であり、炭化水素水蒸気改質用触媒として有用である。また本発明の製造法では、本発明の触媒を効率よく製造することができる。

本発明の触媒は、特に、用いる複合酸化物の比表面積を $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅を $30 \sim 45 \text{ cm}^{-1}$ の範囲とすることにより、触媒金属として貴金属を用いないか、もしくはその量を抑制した場合であっても、酸化雰囲気において常に酸化触媒能力を維持することができる。触媒金属として少なくとも Ni を担持した本発明における触媒は、酸化雰囲気下において、該 Ni が酸化され NiO となり、通常は触媒特性が発揮されない。しかし、上記複合酸化物が、上記特定の比表面積と半値幅を有することにより、従来では達成し得なかった触媒特性が発揮される。従って、このような構成を採用する本発明の触媒は、炭化水素水蒸気改質反応後も還元処理することなく炭化水素水蒸気改質用触媒としての機能を持続できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例2で製造した複合酸化物を測定して得られたラマン散乱スペクトルについてG a u s s関数を用いてバックグラウンドを評価したグラフである。

[図2]図1で評価したバックグラウンドを減算した後に、V o i g t関数を用いて最大ピークをフィッティングして、半値幅を求めたグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の触媒は、C eおよびZ r、もしくはC e、P rおよびZ rを含有する特定の組成の複合酸化物に、少なくともN iを含む触媒金属を担持したものである。

[0012] 本発明に用いる複合酸化物は、酸素以外の元素の合計量を100モル%としたとき、R（Rは、C e、又はC eとP rの混合物）を10モル%以上90モル%以下、Z rを10モル%以上90モル%以下、M（Mは、酸素、R、Z r以外の元素）を0モル%以上20モル%以下含有する。好ましくは、Rを50モル%以上80モル%以下、Z rを20モル%以上50モル%以下、M元素を0モル%以上20モル%以下含有する。

RがP rを含む場合の該P rの含有量はR中の10モル%以下が好ましく、さらに好ましくは5モル%以下である。また、工業的にはZ r塩には数モル%のH fを含有している場合があり、本発明においてH fはZ rに含めて取り扱う。

[0013] 本発明に用いる複合酸化物がMを含む場合、該Mとしては、例えば、M g、C a、S r、B aのアルカリ土類金属、S c、Y、L a、N d、T bなどの、C e、P r以外の希土類元素、T i、V、N b、T a、C r、M o、W、M n、F e、C o、N i、P d、P t、C u、A g、Z n、A l、G a、I n、G e、S n、B i等の希土類以外の遷移金属元素、F、C l等のハロゲン元素、S iの1種又は2種以上が挙げられる。

[0014] 本発明に用いる複合酸化物は、比表面積が $11 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半

値幅が $20 \sim 72 \text{ cm}^{-1}$ である。好ましくは、比表面積が $12 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $30 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ であり、特に好ましくは比表面積が $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $30 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ である。また、触媒金属として貴金属を用いないか、もしくはその量を抑制した場合であっても、酸化雰囲気において常に酸化触媒能力を維持することができる点から、比表面積を $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅を $30 \sim 45 \text{ cm}^{-1}$ の範囲とすることが最も好ましい。

本発明において上記比表面積は、窒素ガス吸着によるBET法で測定した値を用いた。

[0015] 本発明において、上記ラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅は、NRS-3100（日本分光株式会社製）を使用し、測定して得られたラマン散乱スペクトルについてGauss関数を用いて評価したバックグラウンドを減算し、次いでVoigt関数を用いて最大ピークをフィッティングした後、半値幅を求めた。

具体的には後述する実施例2で製造した複合酸化物を例として、測定して得られたラマン散乱スペクトルについてGauss関数を用いて評価したバックグラウンドを減算したグラフを図1に、次いでVoigt関数を用いて最大ピークをフィッティングした後、半値幅を求めたグラフを図2に示す。

本発明に用いる複合酸化物は、触媒金属を担持し、炭化水素水蒸気改質反応を行うと、該半値幅が大きくなる傾向にあり、本発明においては触媒金属を担持する前の複合酸化物の該半値幅を求めた。該ピークは CaF_2 相もしくはその類似相に起因するもので、本発明においてはその半値幅を複合酸化物の結晶性の評価に用いている。

[0016] 本発明において、触媒の担体は、一般的には比表面積が大きい方が有利である。しかしながら、発明者らは、触媒金属を担持する複合酸化物の結晶性

が高い場合に効果的に触媒性能を発揮することを見出した。そこで本発明者らは、複合酸化物の比表面積をできるだけ高く維持しながら、結晶性が高いものを採用した。このような複合酸化物は、微視的には2種以上の酷似した CaF_2 相もしくはその類似相からなり、この酷似した複数の相の界面において、酸素が強固に取り込まれ、かつスムーズに移動し、触媒金属が還元されることで良好な触媒性能を発揮していることが想定される。2種以上の酷似した CaF_2 相もしくはその類似相は、複合酸化物が前述の組成、比表面積、結晶性を有する場合に好ましく発現し、良好な触媒性能を発揮していることが想定される。

[0017] 本発明の触媒は、触媒金属として少なくともNiが担持される。触媒金属として、Niと共にCu、Fe、Ru、Pt、Pd、又はRhから選択される1種以上の元素を含有させることができる。触媒金属の担持量は、複合酸化物中のR、Zr、Mの合計100モル%に対し、0.1～10モル%が好ましい。コスト面、供給面からは、触媒金属はNiのみ、もしくはNiとFeであることが好ましく、Ni、Fe以外の元素を含有する場合は、Ni、Feの含有量以下であることが好ましい。

[0018] 本発明の触媒は、好ましくは、酸素フロー下、室温から600℃まで1.5時間かけて昇温し、600℃で1時間保持した後のメタン水蒸気改質測定の結果、メタンの水素への改質率が40%以上、特に好ましくは80%以上を示す。本発明において、メタン水蒸気改質測定は以下の条件で行うことができる。

[0019] メタン水蒸気改質測定法は、まず触媒50.0mgを秤量し、石英ガラス製の固定床式反応管（内径11mm）内に上下を石英ガラスウールで挟んで固定する。該反応管に水素ガスを100ml/minで流し、室温から600℃まで1.5時間かけて昇温する。600℃に到達後、1時間保持して触媒を還元する。還元後、水素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の水素ガスを排出する。十分に水素ガスを排出した後、窒素ガスをキャリアガスとして、メタン：水が1：3の割合になるように窒素ガス90ml/min

、メタンガス2.5 ml/min、水蒸気7.5 ml/minを該反応管に導入し、メタンから水素への改質率の測定を開始する。測定は13分ごとに計4点、出口ガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィ分析し、その平均値を求める。これを測定(1)とする。

[0020] 測定(1)の後、該反応管内に酸素ガス100 ml/minを流し、1時間保持して触媒を酸化する。その後、酸素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の酸素ガスを排出した。十分に酸素ガスを排出した後、測定(1)と同様にメタンから水素への改質率の測定を行う。これを測定(2)とする。

測定(2)の後、水素ガス100 ml/minを流し、1時間保持して触媒を還元する。還元後、水素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の水素ガスを排出する。十分に水素ガスを排出した後、測定(1)と同様にメタンから水素への改質率の測定を行う。これを測定(3)とする。

測定(3)の後、窒素ガス90 ml/minを流しながら室温まで降温する。その後、酸素ガス100 ml/minを流し、室温から600℃まで1.5時間かけて昇温する。600℃に到達後、1時間保持し、触媒を酸化する。酸化後、酸素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の酸素ガスを排出する。十分に酸素ガスを排出した後、測定(1)と同様にメタンから水素への改質率の測定を行う。これを測定(4)とする。

[0021] 測定(4)の後、水素ガス100 ml/minを流し、1時間保持して触媒を還元する。還元後、水素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の水素ガスを排出する。十分に水素ガスを排出した後、測定(1)と同様にメタンから水素への改質率の測定を行う。これを測定(5)とする。

改質率は、ガスクロマトグラフィ分析のメタン(CH_4)、二酸化炭素(CO_2)、一酸化炭素(CO)の測定値を用いて下記の通り算出した。

$$\text{改質率 (\%)} = (1 - \text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})) \times 100$$

[0022] 本発明の触媒は、PEFC、排ガス浄化触媒等のPt触媒の代替用途で利用できるが、好ましくは炭化水素水蒸気改質用触媒として利用できる。

[0023] 本発明の触媒の製造法は特に限定されないが、湿式で調製した前駆体を、

熱処理して複合酸化物を得た後、含浸法で触媒金属を担持する方法等で行うことができ、例えば、本発明の製造法により得ることができる。

[0024] 本発明の製造法は、セリウムイオンの80モル%以上が4価であるセリウム溶液と、水酸化ジルコニウムを含む混合溶液を調製する工程(a)を含む。

4価であるセリウム溶液としては、例えば、硝酸第二セリウム溶液、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液を挙げることができ、特に、硝酸第二セリウム溶液の使用が好ましい。

セリウム溶液の初期濃度は、セリウムをCeO₂換算で通常5～100g/l、好ましくは10～80g/lに調整することができる。濃度が低すぎると生産性が低いため工業的に有利でない。

前記水酸化ジルコニウムの平均粒径は、通常0.5～50μm、好ましくは10～40μmである。該水酸化ジルコニウムとは、(A)水酸化ジルコニウムZr(OH)₄・nH₂O、(B)オキシ水酸化ジルコニウムZrO(OH)₂・nH₂O、(C)水和ジルコニアZrO₂・nH₂Oの総称であって、単独若しくは混合物として用いることができる。前記水酸化ジルコニウムは、通常粉体の状態で市販品から入手できるが、例えば、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニル等のジルコニウム塩水溶液にアンモニア水、アンモニアガス、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を加える公知の方法で得ることができる。

[0025] 本発明の製造法は、工程(a)で得られた混合溶液を中和して複合酸化物の前駆体を得る工程(b)を含む。

該工程(b)を行う前に、工程(a)で得られた混合溶液を、60℃以上に加熱保持することもできる。この加熱保持により、セリウム溶液から酸化セリウム水和物が生成し、水酸化ジルコニウムとコロイド状の複合塩含有溶液を形成することができる。使用する反応器としては、密閉タイプの容器、開放タイプの容器のどちらでも良い。好ましくはオートクレーブ反応器を用いることができる。加熱保持温度は、60℃以上、好ましくは60～200

℃、特に好ましくは80～180℃、最も好ましくは90～130℃である。加熱保持時間は、通常10分～48時間、好ましくは30分～36時間、より好ましくは1時間～24時間である。加熱保持の条件が十分でないと、後述する前駆体の結晶性が上がらず、最終的に得られる複合酸化物の比表面積と結晶性を所望の範囲にできない恐れがある。

Ce、Zr以外の元素を含有させる場合、この加熱保持する工程の前後で該元素の水溶液として所望の組成となるように混合することができる。また、後述する焼成工程（d）の前に前駆体に該元素の水溶液を含浸させる方法、もしくは該元素の塩、酸化物を前駆体と混合する方法で行うこともできる。

[0026] 工程（b）において中和は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、アンモニアガス又はこれらの混合物と工程（a）で得られた混合溶液を混合することで行うことができる。特に、アンモニア水に上記加熱保持後得られたコロイド状の複合塩含有溶液を添加することにより行うことができる。

中和は、上記加熱保持して得られたコロイド状の複合塩含有溶液を冷却した後に行っても良い。

該前駆体は、例えば、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で分離できる。また、必要程度に沈澱物の水洗を付加することもできる。更に、得られた前駆体を適度に乾燥する工程を付加しても良い。乾燥は、60～200℃程度で実施することができる。

[0027] 本発明の製造法は、得られた前駆体に界面活性剤を添加して混合する工程（c）を含む。

前記界面活性剤としては、例えば、エトキシカルボキシレート等の陰イオン界面活性剤、アルコールエトキシレート等の非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、並びにカルボン酸及びそれらの混合物が挙げられ、特にカルボン酸の使用が好ましい。

前記カルボン酸としては、例えば、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸

、パルミチン酸等の飽和カルボン酸が好ましく挙げられ、特にラウリン酸が好ましい。

界面活性剤の添加量は、得られる複合酸化物 100 質量部あたり、通常 1 ～ 50 質量部、好ましくは 5 ～ 30 質量部である。該添加量が、上記範囲より少ないと、最終的に得られる複合酸化物の比表面積と結晶性を所望の範囲にできない恐れがある。

界面活性剤は、固形のまま、アルコール、純水等の溶媒で希釈または溶解した溶液として使用することができる。混合は公知の混合機を用いて行うことができる。

[0028] 本発明の製造法は、得られた界面活性剤が混合された前駆体を焼成して複合酸化物を得る工程（d）を含む。

工程（d）を行う前に、界面活性剤が混合された前駆体を仮焼して複合酸化物とすることもできる。仮焼温度は、通常 250 ～ 700℃、好ましくは 300 ～ 500℃で行うことができる。仮焼は空気中もしくは酸素中で行うことができる。仮焼時間は、仮焼温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常 1 ～ 10 時間の範囲で決定することができる。

仮焼後の複合酸化物は、必要な場合は、粉碎した後、工程（d）の焼成を行う。工程（d）の焼成温度は、通常 600 ～ 1200℃、好ましくは 800 ～ 1100℃、最も好ましくは 800 ～ 1050℃で行うことができる。焼成は空気中もしくは酸素中で行うことができるが、酸素中で行うことが好ましい。焼成時間は、焼成温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常 1 ～ 10 時間の範囲で決定することができる。

[0029] 得られた複合酸化物は、必要な場合は、粉碎して所望粒径とすることができる。例えば、炭化水素水蒸気改質用触媒の複合酸化物として用いる場合には、平均粒径 1 ～ 50 μm とすることが好ましい。

[0030] 本発明の製造法は、得られた複合酸化物に少なくとも Ni を含む触媒金属を担持する工程（e）を含む。

工程（e）において触媒金属の担持方法は、公知の方法で行うことができ

る。例えば、該複合酸化物に触媒金属の水溶液を含浸させた後、焼成して行うことができる。焼成温度は、通常250～800℃、好ましくは300～600℃で行うことができる。焼成は空気中もしくは酸素中に行うことができるが、酸素中に行うことが好ましい。焼成時間は、焼成温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常1～10時間の範囲で決定することができる。

本発明の触媒は、前記焼成後、そのまま触媒性能を発揮するものもあるが、必要により、還元および／または酸化を行う活性化処理を行ってもよい。

実施例

[0031] 以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

セリウムイオンの90%以上が4価の硝酸セリウム水溶液と平均粒径が30 μ mの水酸化ジルコニウムをCe75モル%、Zr25モル%の割合となるよう配合し、酸化物換算で30g/lの濃度になるように1リットルの混合溶液を調製し、1リットルのセパラブルフラスコに入れた。セパラブルフラスコに攪拌機、及びジムロート冷却管をセットし、98℃で20時間加熱保持した。加熱保持終了後、室温まで冷却し、セリウム・ジルコニウムのコロイド状の複合塩含有溶液を得た。この複合塩含有溶液を、攪拌している415mlの12.5%アンモニア水の中に50ml/minの速度で添加し、得られたゲル状の複合酸化物の前駆体を得た。これをろ過、洗浄し、ろ過ケーキを得た。得られたろ過ケーキにラウリン酸アンモニウム3gを純水に溶解した溶液を加え、混合した。次いで400℃、5時間仮焼して複合酸化物を得た。得られた複合酸化物を酸素中、800℃で3時間焼成した。得られた複合酸化物をICPにて測定したところ、Ce75モル%、Zr25モル%であった。

この複合酸化物は前述のラマン分光法で波長200～800 cm^{-1} の範囲に測定される最強ピークの半値幅が47.5 cm^{-1} 、比表面積は72.8 m^2/g であった。その後Ce、Zrの合計を100モル%とした場合にNi量が6

． 25 モル％の組成になるように複合酸化物に硝酸ニッケル水溶液を含浸させ、酸素中、500℃で3時間焼成し、触媒を得た。得られた複合酸化物をICPにて測定したところ、Ce、Zrの合計100モル％に対し、Niが6.25モル％であった。

得られた触媒は、前述のメタン水蒸気改質測定を行った。改質率を表1に示す。

[0032] 実施例2

複合酸化物の焼成温度を800℃から1000℃とした以外は、実施例1と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表1に示す。

[0033] 実施例3

複合酸化物の組成をCe73.2モル％、Pr2.4モル％、Zr24.4モル％とし、触媒の組成をCe、Pr、Zrの合計100モル％に対し、Niが6.25モル％とした以外は、実施例2と同様にして複合酸化物および触媒を得た。Prは硝酸プラセオジム水溶液を使用し、硝酸セリウム水溶液と水酸化ジルコニウムの混合溶液に添加した。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表1に示す。

[0034] 実施例4

複合酸化物の焼成温度を1000℃から1100℃とした以外は、実施例3と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表1に示す。

[0035] 実施例5

複合酸化物の組成をCe50モル％、Zr50モル％とした以外は、実施例1と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。

結果を表 1 に示す。

[0036] 実施例 6

複合酸化物の焼成温度を 800℃から 1000℃とした以外は、実施例 5 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0037] 実施例 7

複合酸化物の組成を Ce 47.6 モル%、Pr 4.8 モル%、Zr 47.6 モル%とした以外は、実施例 3 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0038] 実施例 8

混合溶液を加熱せずに、アンモニア水溶液に添加して前駆体を得、複合酸化物の焼成温度を 1000℃から 800℃とした以外は、実施例 3 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0039] 実施例 9

Ce、Pr、Zr の合計を 100 モル%とした場合に Ni 量が 5.94 モル%、Pd 量が 0.31 モル%の組成になるように複合酸化物に硝酸ニッケル水溶液と硝酸パラジウム水溶液を含浸させた以外は、実施例 7 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0040] 比較例 1

複合酸化物の焼成温度を 800℃から 1000℃とした以外は、実施例 8 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果

を表 1 に示す。

[0041] 比較例 2

複合酸化物の焼成温度を 800℃から 600℃とした以外は、実施例 5 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。但し、測定(5)は省略した。結果を表 1 に示す。

[0042] 比較例 3

複合酸化物の焼成温度を 1000℃から 600℃とした以外は、実施例 7 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0043] 比較例 4

複合酸化物の焼成温度を 1000℃から 1050℃とした以外は、実施例 7 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0044] 比較例 5

複合酸化物の焼成温度を 1000℃から 1200℃とした以外は、実施例 3 と同様にして複合酸化物および触媒を得た。得られた複合酸化物のラマン分光法で測定した半値幅、比表面積、得られた触媒の改質率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0045] 比較例 6

市販の Ru を 2 質量%含有する Ru / Al₂O₃触媒の改質率を測定した。改質率の測定は、該反応管に酸素ガスを 100 ml / min で流し、室温から 600℃まで 1.5 時間かけて昇温した後、1 時間保持して触媒を酸化した。その後、酸素ガスを止め、窒素ガスを流して該反応管内の酸素ガスを排出した。十分に酸素ガスを排出した後、改質率の測定を行った。これは、前述の測定(1)を省略して測定(2)を行ったものと考えられるため、便宜上、結果

を表 1 中の測定(2)に示す。次いで、前述の測定(3)、(4)と同様に行った。これらも便宜上、結果を表 1 中のそれぞれ測定(3)、(4)に示す。

[0046] [表1]

	BET値	Raman半値幅	改質率				
			測定(1)	測定(2)	測定(3)	測定(4)	測定(5)
	m^2g^{-1}	cm^{-1}	%	%	%	%	%
実施例1	72.8	47.5	86.6	0.0	83.1	81.5	80.8
実施例2	23.0	31.3	84.7	80.8	81.7	81.3	81.6
実施例3	38.3	39.2	90.3	90.6	90.8	90.3	89.8
実施例4	14.3	49.8	91.4	0.0	90.3	89.1	88.2
実施例5	84.0	70.3	81.4	0.0	76.7	68.0	72.1
実施例6	29.6	42.2	90.7	84.4	86.6	86.3	85.8
実施例7	47.8	70.5	93.6	0.0	91.5	89.9	90.6
実施例8	44.6	51.8	64.3	0.0	51.1	48.1	35.7
実施例9	47.8	70.5	93.4	94.1	92.0	91.8	89.9
比較例1	10.6	51.2	78.3	0.0	75.8	0.0	—
比較例2	113.2	73.9	85.0	0.0	83.0	0.0	81.7
比較例3	112.3	85.2	80.8	0.0	78.6	0.0	77.8
比較例4	31.3	72.4	86.0	0.0	85.5	0.0	84.0
比較例5	3.8	65.1	78.6	0.0	77.7	0.0	76.2
比較例6	—	—	—	68.9	62.8	34.5	—

請求の範囲

- [請求項1] R (Rは、Ce、又はCeとPrの混合物を示す)と、Zrと、酸素とを含み、酸素以外の元素の合計量を100モル%としたとき、Rを10モル%以上90モル%以下、Zrを10モル%以上90モル%以下、M (Mは、酸素、R、Zr以外の元素)を0モル%以上20モル%以下となる組成を有し、比表面積が $11 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $20 \sim 72 \text{ cm}^{-1}$ である複合酸化物に、少なくともNiを含む触媒金属を担持したことを特徴とする触媒。
- [請求項2] 酸素以外の元素の合計量を100モル%としたときの複合酸化物の組成が、Rを50モル%以上80モル%以下、Zrを20モル%以上50モル%以下、Mを0モル%以上20モル%以下である請求項1記載の触媒。
- [請求項3] 複合酸化物の比表面積が $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $30 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ である請求項1又は2記載の触媒。
- [請求項4] 複合酸化物の比表面積が $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつラマン分光法で波長 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に測定される最強ピークの半値幅が $30 \sim 45 \text{ cm}^{-1}$ である請求項3記載の触媒。
- [請求項5] 複合酸化物中のR、Zr、Mの合計100モル%に対し、触媒金属を0.1～10モル%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の触媒。
- [請求項6] 触媒金属として、Niと共に、Cu、Fe、Pt、Pd又はRhから選択される1種以上の元素を含む請求項1～5のいずれかに記載の触媒。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の触媒を含む、炭化水素水蒸気改質用触媒。
- [請求項8] セリウムイオンの80モル%以上が4価であるセリウム溶液と、水

酸化ジルコニウムとを含む混合溶液を調製する工程（a）と、

得られた混合溶液を中和して複合酸化物の前駆体を得る工程（b）と、

得られた前駆体に界面活性剤を添加して混合する工程（c）と、

得られた界面活性剤が混合された前駆体を焼成して複合酸化物を得る工程（d）と、

得られた複合酸化物に少なくともNiを含む触媒金属を担持する工程（e）と、

を含む請求項1記載の触媒の製造法。

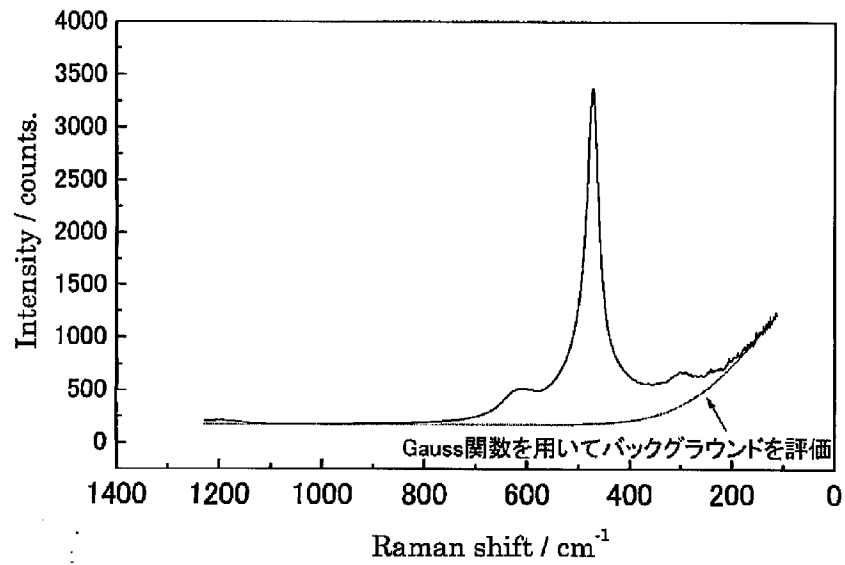
[請求項9] 工程（a）において、混合溶液が、M元素の水溶液を含む請求項8記載の触媒の製造法。

[請求項10] 工程（c）の後、工程（d）の前に、界面活性剤を添加した前駆体に、M元素の水溶液を含浸、もしくはM元素の塩または酸化物を混合する工程を含む請求項8又は9記載の触媒の製造法。

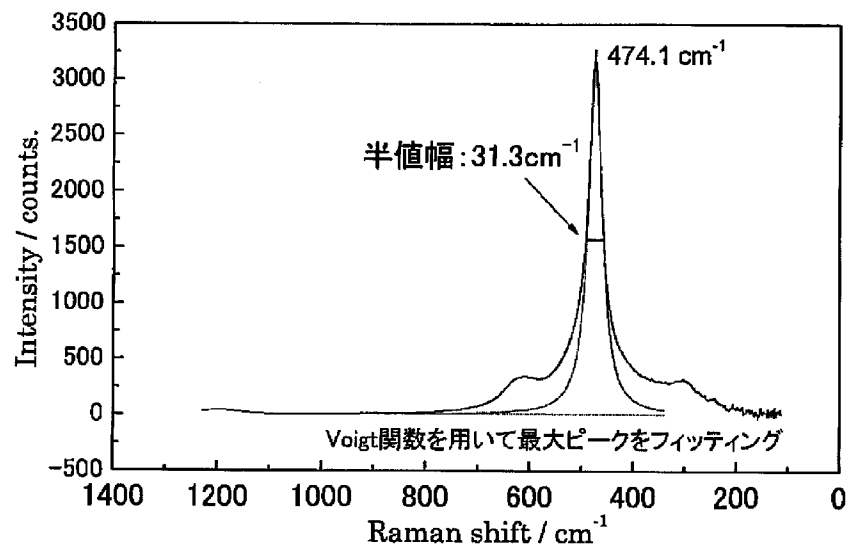
[請求項11] 工程（d）において、焼成を800～1100℃で行う請求項8～10のいずれかに記載の触媒の製造法。

[請求項12] 工程（b）の前に工程（a）で得られた混合溶液を加熱保持する工程を含む請求項8～11のいずれかに記載の触媒の製造法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/76(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, H01M8/06(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)

B01J23/76, B01J23/89, B01J35/10, H01M8/06

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), Science Direct

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	Jixiang CHEN, et al., Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts for CH ₄ -CO ₂ reforming, Fuel, 2008.10, Volume 87, Issues 13-14, pages 2901-2907	1-6 7 8-12
Y	Lei CAO, et al., Autothermal reforming of methane over Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ catalyst: Effects of the crystal structure of the supports, Fuel Processing Technology, 2010.03, Volume 91, Issue 3, Pages 306-312	7
A	JP 2008-150237 A (Toyota Motor Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), entire text (Family: none)	1-12



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

04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report

18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065971

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 2001-524918 A (Rhodia Rare Earths Inc.), 04 December 2001 (04.12.2001), entire text & US 6133194 A & EP 971855 A & WO 1998/045212 A1 & AU 6876098 A & NO 994794 A & BR 9807930 A & CA 2285228 A & CN 1255105 A	1-12
A	JP 2010-530343 A (Anan Kasei Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), entire text & US 2010/0329954 A1 & EP 2160357 A & WO 2008/156219 A1 & FR 2917646 A & CA 2691299 A & CN 101687661 A & KR 10-2010-0022501 A	1-12
A	Lei CAO, et al., Correlation between catalytic selectivity and oxygen storage capacity inautothermal reforming of methane overRh/ Ce _{0.45} Zr _{0.45} RE _{0.1} catalysts (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), Catalysis Communications, 2009. 03.30, Volume 10, Issue 8, Pages 1192-1195	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065971

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 invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-7

Document 1: Jixiang CHEN, et al., Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming, Fuel, 2008.10, Volume 87, Issues 13-14, pages 2901-2907

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/76(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, H01M8/06(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. B01J23/76, B01J23/89, B01J35/10, H01M8/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
Science Direct

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
X	Jixiang CHEN, et al., Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ catalysts for CH ₄ -CO ₂ reforming, Fuel, 2008.10, Volume 87, Issues 13-14, pages 2901-2907	1-6
Y		7
A		8-12
Y	Lei CAO, et al., Autothermal reforming of methane over Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ catalyst: Effects of the crystal structure of the supports, Fuel Processing Technology, 2010.03, Volume 91, Issue 3, Pages 306-312	7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

西山 義之

4 G

4 7 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 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 請求項の番号
A	JP 2008-150237 A (トヨタ自動車株式会社) 2008.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-524918 A (ローディア レアー アースズ インコーポレイティド) 2001.12.04, 全文 & US 6133194 A & EP 971855 A & WO 1998/045212 A1 & AU 6876098 A & NO 994794 A & BR 9807930 A & CA 2285228 A & CN 1255105 A	1-12
A	JP 2010-530343 A (阿南化成株式会社) 2010.09.09, 全文 & US 2010/0329954 A1 & EP 2160357 A & WO 2008/156219 A1 & FR 2917646 A & CA 2691299 A & CN 101687661 A & KR 10-2010-0022501 A	1-12
A	Lei CAO, et al., Correlation between catalytic selectivity and oxygen storage capacity in autothermal reforming of methane over Rh/Ce _{0.45} Zr _{0.45} RE _{0.1} catalysts (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), Catalysis Communications, 2009.03.30, Volume 10, Issue 8, Pages 1192-1195	1-12

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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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ころの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1～7

文献1 : Jixiang CHEN, et al., Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming, Fuel, 2008.10, Volume 87, Issues 13-14, pages 2901-2907

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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。