(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
2009 年6 月18 日 (18.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/075022 A1

(51) 国際特許分類:
C01F 17/00 (2006.01) *C01G 25/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/073806

(22) 国際出願日: 2007 年12 月10 日 (10.12.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 別府 義久 (BEPPU, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 砂原 一夫 (SUNAHARA, Kazuo) [JP/JP]; 〒2220026 神奈川県横浜市港北区篠原町１３６２－６ Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 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, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

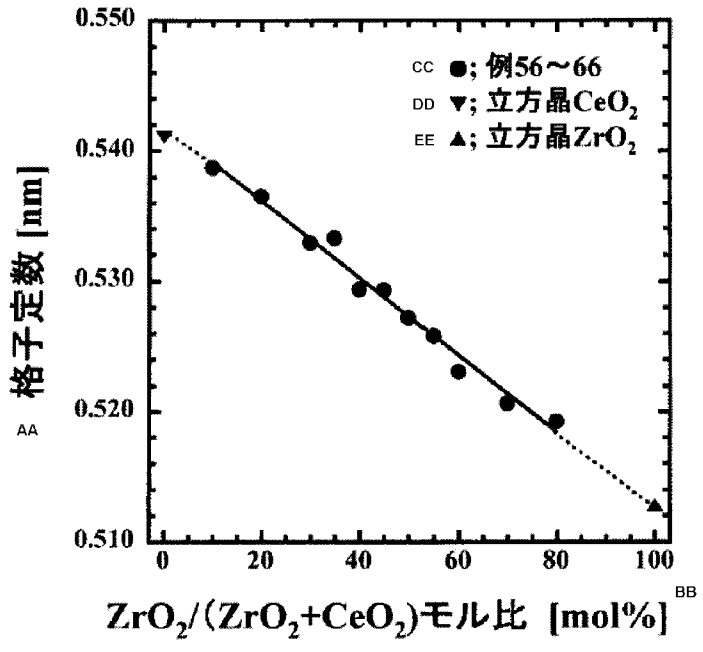
/続葉有/

WO 2009/075022 A1

(54) Title: CERIA-ZIRCONIA SOLID SOLUTION CRYSTAL FINE GRAIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子及びその製造方法

[図9]



AA LATTICE CONSTANT [nm]
BB $ZrO_2/(ZrO_2+CeO_2)$ MOLAR RATIO [mol%]
CC EXAMPLES 56 TO 66
DD CUBICAL CRYSTAL CeO_2
EE CUBICAL CRYSTAL ZrO_2

(57) **Abstract:** A process for producing ceria-zirconia solid solution crystal fine grains realizing high crystallinity, excellent uniformity in composition and grain diameter, small grain diameter and large specific surface area and excellent heat resistance; and such solid solution crystal fine grains. The process comprises the sequential steps of obtaining a melt containing, in mol% expression on oxide basis, 5 to 50% (ZrO_2+CeO_2), 10 to 60% RO (R is at least one member selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba) and 25 to 70% B_2O_3; rapidly cooling the melt into an amorphous substance; heating the amorphoussubstance at 550° to 1000°C so as to precipitate ceria-zirconia solid solution crystals in the amorphous substance; and separating any components other than ceria-zirconia solid solution crystals from the obtained precipitate to thereby obtain fine grains of ceria-zirconia solid solution crystals.

(57) 要約: 結晶性が高く、組成及び粒子径の均一性に優れ、粒子径が小さく比表面積が高く、耐熱性に優れたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法及び当該固溶体結晶微粒子の提供。 酸化物基準のモル%表示で、（ZrO_2＋CeO_2）を５～５０%、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａからなる群より選ばれる１種以上）を１０～６０%、B_2O_3を２５～７０%含む溶融物を得る工程と、前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程と、前記非晶質物質を５５０～１０００℃

/続葉有/

SL, SM, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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

で加熱して、非晶質物質中にセリアージルコニア系固溶体結晶を析出させる工程と、得られた折出物中から前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離して、前記セリアージルコニア系固溶体結晶の微粒子を得る工程と、をこの順に含む。

明 細 書

セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子及びその製造方法に関し、製造が容易で組成及び粒子径の均一性に優れ、特に好ましくは高い結晶性を有するセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法及び当該微粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車排ガス処理用三元触媒の助触媒として、酸素の放出・吸蔵能に優れたCeO_2(以下、セリアともいう。)をベースとする酸化物を用いることが知られている。ここで、三元触媒とは、内燃機関の燃焼にともない発生する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物をそれぞれ二酸化炭素、水、窒素に酸化もしくは還元して除去する機能を有するものである。また、排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)を二酸化炭素及び水に酸化して除去するための触媒として、セリア系の触媒を用いることも知られている。

このような特性を有する触媒が開発されれば、従来、触媒材料として用いられてきた希少資源である貴金属(Pt、Rh、Pd等)の使用量を削減でき、省資源化が期待できる。

[0003] このような特性を示すセリア系触媒の一つとして、近年、ランタンなどの希土類元素やジルコニウムをセリアに固溶させた固溶体(例えば、特許文献1参照)や、ZrO_2(以下、ジルコニアともいう。)にセリウムを固溶させた固溶体(例えば、非特許文献1)が提案されている。

このような固溶体を製造する方法としては、通常、含浸法や共沈法などの溶液法が用いられている。セリアにジルコニウムを固溶させた固溶体の作製を例にとって示すと、含浸法は、セリア粉末をジルコニウムを含む溶液に浸漬し、当該浸漬物を加熱処理して酸化物とすることにより行われる(例えば、特許文献1参照)。一方、共沈法は、セリウム及びジルコニウムを含む溶液を作製し、溶液のpHを制御するなどしてセリウム及びジルコニウムを含む沈殿物(共沈物)を得た後、当該共沈物を加熱処理して酸

化物とすることにより行われる(例えば、特許文献2参照)。

[0004] 含浸法においては、出発原料の粒度が生成する固溶体の粒度を支配しやすく、特に出発原料となるセリア粒子の粒度の影響を受けやすい。そのため、出発原料の粒子径が大きい場合や、不均一な場合には微粒子状で、粒子径及び化学組成が均一な粒子を得ることができない。一方、共沈法においては、出発材料の構成元素ごとに沈殿するpHが異なるため、所望の組成でセリウム及びジルコニウムを含む共沈物を得ることは難しい。それゆえ、固溶を充分に進行させるために、添加剤の選択や反応条件の制御等において複雑な操作が必須とされる。

さらには、いずれの方法においても、加熱処理が必須とされ、加熱により生成物が粒成長するため微粒子(例えば一次粒子径が200nm以下の微粒子)状のセリアージルコニア固溶体を得ることは容易ではない。また、得られる微粒子の結晶性も低い。

[0005] この問題を解決するために、セリア粉末と、ジルコニウムの化合物とを粉砕メディアの存在下において、粉砕メディア同士及び/又は粉砕メディアと粉砕装置の部材とが摩擦しあう状態で粉砕することにより、セリアージルコニア固溶体を製造する方法が特許文献3に提案されている。この方法では微粒子状のセリアージルコニア固溶体を得ることができるが、粉砕メディア同士及び/又は粉砕装置の部材中に含まれるジルコニアをセリアに固溶させる操作を必須とするため、反応に時間を要するという問題があった。

[0006] 特許文献1:特開平04－55315号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特許第3341973号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開平08－333116号公報(特許請求の範囲)

非特許文献1:粉体工学会誌(41巻3号、218－223、2004年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、上記のように触媒の高機能化が進んでおり、また、高温使用の観点から、高い比表面積を有し、かつ、耐熱性が高く、高温でも比表面積が低下しないセリアージルコニア系固溶体触媒の開発が求められている。

なかでも、立方晶の結晶構造を有するセリアージルコニア固溶体は、結晶構造が安定であるため酸素の移動が容易であり、正方晶や単斜晶の結晶構造を有するセリアージルコニア固溶体よりも酸素の放出・吸蔵能に優れることが知られている(例えば、特許文献2参照)。そのため、立方晶のセリアージルコニア固溶体を選択的に製造する方法の開発も望まれている。

そのため本発明は、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法に関し、粒子径が小さくかつ粒子径の均一性に優れ、セリウム及びジルコニウムが所望の組成で固溶した、結晶性の高いセリアージルコニア固溶体結晶微粒子を容易に製造できる製造方法、及び当該セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下を要旨とするものである。

(1)酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2+CeO_2)を5～50%、RO(RはMg、Ca、Sr及びBaからなる群より選ばれる1種以上である)を10～60%、B_2O_3を25～70%含む溶融物を得る工程と、前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程と、前記非晶質物質を550～1000℃で加熱して、非晶質物質中にセリアージルコニア系固溶体結晶を析出させる工程と、得られた折出物中から前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離して、前記セリアージルコニア系固溶体結晶の微粒子を得る工程と、をこの順に含むことを特徴とする、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(2)前記溶融物の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2+CeO_2)=3～97%である、前記(1)に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(3)前記溶融物の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、RO／(RO+B_2O_3)=10～70%(但し、RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる1種以上である。)である、前記(1)又は(2)に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(4)前記溶融物の化学組成において、RとしてCaを含む、前記(1)～(3)のいずれ

か1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(5)前記溶融物の化学組成において、RがCaである、前記(1)～(4)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(6)前記非晶質物質がフレーク状又はファイバー状である、前記(1)～(5)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(7)前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離する工程で酸を用いる、前記(1)～(6)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(8)前記セリアージルコニア系固溶体結晶が立方晶の結晶構造を有する、前記(1)～(7)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(9)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)＝1～99%である、前記(1)～(8)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(10)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、RO／(CeO_2＋ZrO_2＋RO＋B_2O_3)＝0．01～20%である、請求項1～9のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(11)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の平均一次粒子径が5～200nmである、前記(1)～(10)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(12)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の比表面積が20m^2／g以上である、前記(1)～(11)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

(13)酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2＋CeO_2)を70～99．9%、RO(RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる1種以上である。)を0．01～20%及びB_2O_3を0．01～10%含んでなる、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(14)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)＝1～99%である、前記(13)に記載のセリア

ージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(15)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、RとしてCaを含む、前記(13)又は(14)に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(16)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、RがCaである、前記(13)～(15)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(17)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が立方晶の結晶構造を有する、前記(13)～(16)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(18)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の平均一次粒子径が5～200nmである、前記(13)～(17)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

(19)前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の比表面積が20m^2／g以上である、前記(13)～(18)のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、粒子径が小さく、所望の組成でジルコニウム及びセリウムが固溶した、結晶性の高い固溶体結晶微粒子を容易に製造できる。

該微粒子は、粒子径が小さく、高比表面積である。また、耐熱性にも優れており、高温で使用しても粒子径、比表面積の変化が少ない。そのため、該微粒子は、酸化還元触媒、自動車排ガス処理用の三元触媒の助触媒用材料、燃料電池用材料及び研磨用材料として長期にわたって使用できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]例8で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図2]例56～58及び例60で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図3]例62及び例64～66で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図4]例67～70で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図5]例71～74で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図6]例75～78で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図7]例79～82で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図8]例83、例84及び例89で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン図

[図9]例56～66で得られた立方晶セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の格子定数と、溶融物のZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)モル比との関係を示す図

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の製造方法は、所定の組成の溶融物を得る工程(以下「溶融工程」という。)と、前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程(以下「急冷工程」という。)と、前記非晶質物質を加熱して、非晶質物質中にセリアージルコニア系固溶体結晶を析出させる工程(以下「結晶化工程」という。)と、得られた折出物中から前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離して、前記セリアージルコニア系固溶体結晶の微粒子を得る工程(以下「分離工程」という。)と、をこの順に含むことを特徴とする。

[0012] [溶融工程]

溶融工程では、酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2＋CeO_2)を5～50%、RO(RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる1種以上をいう。)を10～60%、B_2O_3を25～70%含む溶融物を得る。

上記の組成域の溶融物は、適度な粘性を有するうえ、続く急冷工程において、該溶融物が結晶化することなくガラス化し、非晶質物質を得られるため好ましい。

溶融物中の(ZrO_2＋CeO_2)の含有割合が50%を超える場合、ROの含有割合が10%未満である場合、又はB_2O_3の含有割合が25%未満の場合には、溶融が不完全

になったり、溶融物が急冷工程において結晶化しやすく、ガラス化して非晶質物質とすることが困難である。そのため、所望の組成のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子を得がたくなり好ましくない。

[0013] 一方、溶融物中の(ZrO_2+CeO_2)の含有割合が5%未満の場合、ROが60%を超える場合、又はB_2O_3が70%を超える場合には、後に続く結晶化工程において、セリアージルコニア系固溶体結晶が充分に析出しないおそれがあるため好ましくない。

ここで、本発明において、酸化物基準のモル%とは、特に限定しない限り、該金属の酸化物が最大の酸化物となる分子を基準とするモル百分率で、原料の仕込み量から計算されるものである。つまり、原料の仕込み量から、各原料に由来する各元素(Zr、Ce、R、B)の量を求め、各元素の量を、当該元素の酸化数が最大となる酸化物(ZrO_2、CeO_2、RO、B_2O_3)の量に換算し、それらの合計に対する各酸化物の割合(モル%)を算出することにより、酸化物基準のモル%が求められる。

なかでも、溶融物中の(ZrO_2+CeO_2)の含有割合が15～35%、ROの含有割合が15～60%、B_2O_3の含有割合が30～60%の範囲であると、所望の組成のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が得られやすくなり、かつ、その収率を高くできるため好ましい。

[0014] また、溶融物中のZrO_2、CeO_2、RO及びB_2O_3の含有割合がそれぞれ5～20%、5～30%、15～60%及び30～60%であると、適度な粘性を有する溶融物が得られやすく、粒子径の小さい微粒子が得られやすい。また、所望の組成を有するセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が得られやすく、さらに、溶融原料に対し得られるセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の収量を高くできるという利点もある。

また、溶融物中のZrO_2の含有割合が、ZrO_2とCeO_2との合計に対し3～97モル%の範囲であると、所望の組成のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が得られやすくなるため好ましく、20～80モル%の範囲がより好ましい。

加えて、溶融物中のROの含有割合が、ROとB_2O_3との合計に対し10～70モル%の範囲であると、溶融物がガラス化しやすくなり、かつセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が得られやすくなるため好ましく、20～65モル%の範囲がより好ましい。

溶融物は、原料として、Zr源となる化合物、Ce源となる化合物、R源となる化合物及

びB源となる化合物を用い、これらの原料を、得られる溶融物の組成が上記組成となる所定の比率で混合して得た混合物を、酸素存在下で加熱することにより得ることができる。

この混合物の組成は、原則として、当該混合物から得られる溶融物の組成と理論上対応するものである。ただし、該混合物中には、溶融処理中に揮発等により失われやすい成分、例えばB等が存在するため、得られる溶融物の組成は、各原料の仕込み量から計算される酸化物基準のモル%と若干相違する場合がある。

[0015] まず、Zr源としては酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム($Zr(OH)_4$)及びセリア、マグネシア、カルシア安定化ジルコニア($(Ce、Ca、Mg)_xZr_{1-x}O_2$)[$0<x\leqq0.2$]からなる群より選ばれる1種以上を用いると好ましい。一方、塩化ジルコニウム($ZrCl_4\cdot nH_2O$)、硝酸ジルコニウム($Zr(NO_3)_4\cdot nH_2O$)、硫酸ジルコニウム($Zr(SO_4)_2\cdot nH_2O$)及びフッ化ジルコニウム(ZrF_4)からなる群より選ばれる1種以上を用いてもよい(上記式において、nは水和数を示し、n=0の無水物の場合も含む。さらに、それぞれのオキシ塩も含むものとする。)。

[0016] 次に、Ce源としては酸化セリウム(CeO_2、Ce_2O_3)及び炭酸セリウム($Ce_2(CO_3)_3\cdot nH_2O$)からなる群より選ばれる1種以上を用いると好ましい。一方、塩化セリウム($CeCl_3\cdot nH_2O$)、硝酸セリウム($Ce(NO_3)_3\cdot nH_2O$)、硫酸セリウム($Ce_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$)、硝酸二アンモニウムセリウム($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$)及びフッ化セリウム(CeF_3)からなる群より選ばれる1種以上を用いてもよい(上記式において、nは水和数を示し、n=0の無水物の場合も含む。さらに、それぞれのオキシ塩も含むものとする。)。

[0017] また、R源としてはRの酸化物(RO)又は炭酸塩(RCO_3)からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。さらに、Rの硝酸塩($R(NO_3)_2$)、Rの塩化物($RCl_2\cdot nH_2O$)、Rの硫酸塩(RSO_4)及びRのフッ化物(RF_2)からなる群より選ばれる1種以上を用いてもよい(上記式において、nは水和数を示し、n=0の無水物の場合も含む。さらに、それぞれのオキシ塩も含むものとする。)。さらに、溶融温度を低下させたり、後述する急速冷却によるガラス化を容易にする目的から、ROの一部をZnOで置換してもよい。

なかでも、RがBa又はSrであると、急冷工程におけるセリア及びジルコニアのガラス

化が容易になるため好ましい。

さらに、RとしてCaを含む場合、さらに好ましくはRがCaである場合、得られるセリアージルコニア系固溶体結晶が、単一の立方晶からなる結晶構造を取りやすくなるため特に好ましい。この理由は必ずしも明確ではないが、立方晶セリアの格子定数(0.5411nm)と、立方晶のカルシウム安定化ジルコニアの格子定数(例えば0.5225nm)とが近いため、立方晶の結晶構造を維持しやすくなるためであると考えられる。

[0018] さらに、B源としては酸化ホウ素(B_2O_3)又はホウ酸(H_3BO_3)を用いることが好ましいが、Rのホウ酸塩を用いてもよい。

[0019] 所望の特性を低下させない範囲であれば、混合物中の構成材料の純度は特に限定されないが、水和水を除いた純度が99%以上であると好ましく、より好ましくは純度99.9%以上のものを用いるとよい。また、溶融して均一な溶融物が得られる範囲であれば、上記構成材料の粒度も特に限定されない。また、上記構成材料は、ボールミル、遊星ミル等の混合・粉砕手段を用いて、乾式又は湿式で混合してから溶融すると好ましい。

[0020] 溶融は、大気雰囲気で行ってもよいが、酸素分圧や酸素流量を制御しながら行うことが好ましい。また、溶融に用いるるつぼはアルミナ製、白金製、又はロジウムを含む白金製であると好ましいが、耐火物を用いることもできる。また、溶融は抵抗加熱炉、高周波誘導炉又はプラズマアーク炉を用いて行うことが好ましい。抵抗加熱炉は、ニクロム合金等の金属製、炭化ケイ素質、ケイ化モリブデン製又はランタンクロマイト系の発熱体を備えた電気炉であると好ましい。高周波誘導炉は、誘導コイルを備えており、出力を制御できるものであればよく、また、プラズマアーク炉は、カーボン等を電極とし、これによって発生するプラズマアークを利用できるものであればよい。さらに、赤外線又はレーザー直接加熱によって溶融してもよい。

[0021] 上記混合物は粉体状態で溶融してもよいし、あらかじめ成型した混合物を溶融してもよい。プラズマアーク炉を利用する場合には、あらかじめ成型した混合物をそのまま溶融し、さらに急速冷却することもできる。

[0022] 上記混合物の溶融は1200℃以上、好ましくは1300～1600℃で行うことが好ましい。また、得られたガラス溶融物は、均一性を高めるために撹拌してもよい。

[0023] [急冷工程]

急冷工程では、上記のようにして得られた溶融物を急速に室温付近まで冷却して非晶質物質とする。ここにおける冷却速度は、100℃／秒以上であることが好ましく、1×10^{4}℃／秒以上であることがより好ましい。また、一般的に冷却速度は1×10^{10}℃／秒以下であることが好ましい。

急冷工程では、高速で回転する双ローラーの間に溶融物を滴下してフレーク状の非晶質物質を得る方法や、高速で回転するドラムにより、溶融物から連続的にファイバー状の非晶質物質（長繊維）を巻き取る方法が好適に用いられる。ここで、双ローラー及びドラムとしては、金属製又はセラミックス製のものを用いることが好ましい。また、高速で回転し、側壁に細孔を設けたスピナーを用いてファイバー状の非晶質物質（短繊維）を得てもよい。これらの装置を用いれば、溶融物を効果的に急速冷却して高純度の非晶質物質にできる。

[0024] 非晶質物質がフレーク状の場合には、その平均厚さが200μm以下、より好ましくは100μm以下となるように、急速冷却することが好ましい。また、繊維状の場合には、その平均直径が50μm以下、より好ましくは30μm以下となるように急速冷却することが好ましい。平均厚さ又は平均直径を上記の上限値以下とすることにより、続く結晶化工程における結晶化効率を高くできる。また、一般的には平均厚さ、及び平均直径はいずれも1μm以上とすることが好ましい。

上記の上限値を超える厚さ又は直径を有する非晶質物質が得られた場合には、粉砕を行ったうえで、続く結晶化工程に供することが好ましい。

なお、フレーク状の場合の平均厚さは、ノギス又はマイクロメーターにより測定することができる。また、繊維状の場合の平均直径は、上記方法又は顕微鏡での観察により測定することができる。

[0025] [結晶化工程]

結晶化工程では、急冷工程で得られた非晶質物質を加熱してセリアージルコニア系固溶体結晶を含む析出物を得る。

結晶化工程における加熱温度は、550～1000℃とする。この結晶化温度が550℃未満であると、24時間程度、連続して加熱を行っても結晶が析出しにくく、一方、1

000℃を超えると、非晶質物質を含む結晶化物が融解するおそれがあるためいずれも好ましくない。さらに好ましくは、結晶化温度を650～850℃とする。

この結晶析出過程は、核生成、それに続く結晶成長の2段階からなるため、この2段階をそれぞれ異なる温度で行ってもよい。

なお、550～1000℃の範囲内においては結晶化温度を高くするほど、析出する結晶の生成量及び析出する結晶の粒子径が大きくなる傾向があるので、所望の粒子径に応じて結晶化温度を設定すればよい。

また、550～1000℃の範囲内において結晶化温度を変化させることで、最終的に得られるセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)比も影響を受けるため、これをも考慮して結晶化温度を設定することが好ましい。

[0026] また、結晶化にあたっては、上記の温度範囲に1時間～120時間保つと、セリアージルコニア系固溶体を充分に結晶化できるため好ましい。その際、保持時間が長くなるほど析出する結晶の生成量が多くなり、また析出する結晶の粒子径が大きくなる傾向があるので、所望の結晶析出量及び粒子径に応じて保持時間を設定すればよい。なお、上記のZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)比はこの保持時間を変化させることによっても影響を受けるため、これをも考慮して保持時間を設定することが好ましい。

[0027] なお、本発明においては、非晶質物質の結晶化により、結晶としてセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が析出する。原料混合物の組成によってはRのホウ酸塩や、ZrO_2、CeO_2、RO及びホウ酸の複塩が析出することもあるが、該複塩を除去したい場合には、続く分離工程において、分離条件を調整することにより除去可能である。

[0028] ［分離工程］

分離工程では、結晶化工程で得られた折出物中から前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離して、前記セリアージルコニア系固溶体結晶の微粒子を得る。

分離工程は、結晶析出粒子に酸を添加する工程を含むことが好ましい。結晶析出粒子に酸を添加すれば、セリアージルコニア系固溶体結晶以外の物質を容易に溶脱除去できる。

酸としては、酢酸、塩酸、硝酸等の無機酸や、シュウ酸、クエン酸等の有機酸を用いることができる。このとき、溶脱処理を促進し、微粒子の粒径を所望の範囲に調整するために、溶脱処理前に、セリアージルコニア系固溶体結晶を含む析出物を乾式又は湿式にて粉砕してもよい。粉砕を行う場合、ボールミル等の媒体を用いることが好ましい。また、反応を促進するために、酸を温めて用いてもよく、また、超音波照射を併用してもよい。この溶脱処理により、セリアージルコニア系固溶体結晶の一部が溶解する場合もあるが、粒子径を均一化できる点ではむしろ好ましい。さらに、この溶脱処理を数回、繰り返して行ってもよい。

[0029] 溶脱処理後、必要に応じて純水による洗浄を行い、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子を得る。

[0030] [固溶体結晶微粒子の特性]

本発明により得られるセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子は、触媒活性が高く、耐熱性に優れ、比表面積も高いことから、セリアを主成分とし、該セリアにジルコニウムが固溶した固溶体結晶微粒子、又はジルコニアを主成分とし、該ジルコニアにセリウムが固溶した固溶体結晶微粒子であることが好ましい。

ここで、主成分であるとは、当該セリアージルコニア系微粒子の化学組成において、ZrO_2とCeO_2とROとB_2O_3との合計に対し、当該酸化物(セリア又はジルコニア)の含有割合が最も多いことを意味する。

本発明のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、さらに少量のRO及びB_2O_3が固溶していることが好ましい。まず、少量のROが固溶していることにより、当該固溶体結晶の微粒子を三元触媒等の用途に使用した場合に、触媒の耐食性を向上させることができるためである。また、少量のROが固溶していることにより、セリアージルコニア系固溶体結晶が立方晶の結晶構造をとりやすくなり、正方晶や単斜晶の結晶構造を有するセリアージルコニア系固溶体結晶よりも酸素の放出・吸蔵能に優れた微粒子にできるためである。さらにに、少量のB_2O_3が固溶していることにより、上記のとおり少量固溶したRの電荷を補うことができる結果、結晶構造が安定化するため好ましい。具体的には、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2+CeO_2)を70～99．9%、R

O（RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる1種以上）を0．01～20％及びB_2O_3を0．01～10％含んでなることが好ましい。なかでも、RとしてCaを含むことが好ましく、RがCaであることが特に好ましい。

なお、少量のRO及びB_2O_3が固溶しているとは、固溶体結晶微粒子の化学組成において、ZrO_2とCeO_2とROとB_2O_3との合計に対し、RO及びB_2O_3の含有割合が、酸化物基準のモル％表示で、それぞれ0．01％以上であることを意味する。

このとき、固溶体結晶微粒子の化学組成において、ZrO_2とCeO_2とROとB_2O_3との合計に対し、酸化物基準のモル％表示で、ROの含有割合が20％以下であり、B_2O_3の含有割合が10％以下であることで、セリアージルコニア系固溶体結晶の有する触媒特性を充分に発現でき、好ましい。RO及びB_2O_3のより好ましい含有割合は、それぞれ0．1～20％及び0．02～5％である。

[0031] また、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、ZrO_2／（ZrO_2＋CeO_2）＝1～99モル％であると、触媒活性が高く、耐熱性に優れた微粒子にできるため好ましい。さらに、20～80モル％であると、触媒活性がさらに高くできるため好ましい。

また、セリアージルコニア系固溶体結晶が、立方晶の結晶構造を有するものであると、正方晶や単斜晶の結晶構造を有するセリアージルコニア系固溶体結晶よりも酸素の放出・吸蔵能に優れるため、特に好ましい。

[0032] さらに、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、RO／（CeO_2＋ZrO_2＋RO＋B_2O_3）＝0．01～20モル％であると、セリアージルコニア系固溶体結晶が立方晶の結晶構造をとりやすくなるため、好ましい。

[0033] RとしてCaを含む場合、セリアージルコニア系固溶体結晶が立方晶の結晶構造をとりやすくなるため好ましい。さらには、RがCaの場合、セリアージルコニア系固溶体結晶が単一で立方晶の結晶構造をとりやすくなるため、特に好ましい。

[0034] なお、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の平均一次粒子径（異方性粒子の場合には長径を指すものとする。）が小さいほど高い比表面積にできるので、触媒活性を高められ好ましい。なかでも、平均一次粒子径が5～200nmであると、耐熱性に優れかつ比表面積の高い微粒子にできるため好ましく、5～100nmがより好ましい。

なお、本発明において、平均一次粒子径は、結晶子径とし、X線回折線の広がりからScherrerの式に基づき算出した粒子径とする。

[0035] また、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の比表面積が20m^2／g以上であると、触媒活性を高くでき、好ましい。微粒子のより好ましい比表面積は、30m^2／g以上である。また、微粒子の好ましい比表面積は、300m^2／g以下である。

[0036] さらに、本発明で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子を800℃で12時間加熱した後の微粒子の比表面積が10m^2／g以上であると、耐熱性に優れかつ比表面積の高い微粒子にできるため、好ましい。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。例1～116は実施例であり、例117～120は比較例である。

[0038] [例1～16]

溶融物の組成が、酸化物(ZrO_2、CeO_2、RO及びB_2O_3)基準のモル%表示で表1に示す割合となるように、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化セリウム(CeO_2)、RCO_3(R＝Ba、Sr、Ca及びMgからなる群より選ばれる1種以上)及び酸化ホウ素(B_2O_3)をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料混合物を得た。

[表1]

	溶融物の化学組成 [mol%]				ZrO_2 /(ZrO_2+CeO_2)	(ZrO_2+CeO_2) /(ZrO_2+CeO_2 +RO+B_2O_3)	RO/ (RO+B_2O_3)	結晶子径
	ZrO_2	CeO_2	RO	B_2O_3	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[nm]
例1	1.0	19.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	5.0	20.0	33.3	38
例2	2.0	18.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	10.0	20.0	33.3	34
例3	4.0	16.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	20.0	20.0	33.3	21
例4	6.0	14.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	30.0	20.0	33.3	20
例5	8.0	12.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	40.0	20.0	33.3	27
例6	10.0	10.0	26.7BaO	53.3	50.0	20.0	33.3	22
例7	10.0	10.0	26.7SrO	53.3	50.0	20.0	33.3	21
例8	10.0	10.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	50.0	20.0	33.3	15
例9	12.0	8.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	60.0	20.0	33.3	20
例10	16.0	4.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	80.0	20.0	33.3	30
例11	18.0	2.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	90.0	20.0	33.3	32
例12	12.5	12.5	12.5SrO+12.5BaO	50.0	50.0	25.0	33.3	25
例13	16.7	16.7	6.7SrO+6.7BaO	53.3	50.0	33.4	20.0	37
例14	5.0	5.0	22.5SrO+22.5BaO	45.0	50.0	10.0	50.0	20
例15	5.0	15.0	20.0MgO	60.0	25.0	20.0	25.0	24
例16	5.0	15.0	20.0CaO	60.0	25.0	20.0	25.0	25

[0039] 得られた原料混合物を、ロジウムを20質量％含む白金製の、ノズル付きのるつぼに充填し、ケイ化モリブデンを発熱体とした電気炉で、大気中、1500℃で1時間加熱して完全溶融させた。

[0040] 次に、ノズルの下端部を電気炉で加熱しながらガラス溶融物を滴下させ、300rpmで回転する直径約15cmの双ローラーを通すことにより液滴を1×10^{5}℃／秒程度で急速冷却し、フレーク状の固形物を得た。得られたフレークは茶褐色を呈し、透明な非晶質物質であった。マイクロメーターでフレークの厚さを測定したところ、30～50μmであった。

[0041] 得られたフレークの一部を用い、あらかじめ示差走査熱量測定（DSC）にて、ガラス転移点及び結晶化温度を求めた。各フレークのいずれの結晶化開始温度より高い、820℃でフレークを8時間加熱してセリア－ジルコニア系固溶体結晶を析出させた。

[0042] 次に、結晶化処理後のフレークを70℃の1mol／L酢酸溶液中で6時間以上、振とう撹拌して可溶性物質を溶脱した。溶脱した液を遠心分離し、上澄みを捨てた。この操作を5回行った後、水洗を5回行い、乾燥を経て、粒子径5～200nmの微粒子を得た。

[0043] 得られた微粒子の鉱物相を、X線回折装置を用いて同定した。その結果、例1～16の微粒子の回折ピークは、いずれも、既存のZrO_2（JCPDSカード番号37－1484）、$Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$（JCPDSカード番号38－1436）、$Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$（JCPDSカード番号38－1437）及びCeO_2（JCPDSカード番号34－0394）のうちの少なくとも1種の回折ピークとほぼ一致した。なお、ここで確認した例1～16の微粒子の回折ピークは、主に、当該微粒子の主成分に由来するものである。

[0044] 例8で得られたセリア－ジルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターン（Cu－Kα線を使用。以下も同じである）を図1に示す。

[0045] 次に、平均一次粒子径を求めた。ここで、平均一次粒子径は結晶子径とし、X線回折線の広がりからScherrerの式に基づき算出した粒子径とする。その結果を表1に示す。表1より、得られた微粒子がいずれも非常に細かい粒子径を有していることがわかる。

[0046] また、例3、例8及び例10で得られたセリア－ジルコニア系固溶体結晶微粒子の一

部にHF－HNO_3－H_2O_2混合液を添加して分解、溶液化し、ICP発光分光分析装置を用いてZr及びCeの含有量を測定した。これに基づき、微粒子の化学組成におけるZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)[mol%]を求めたところ、例3、例8及び例10において、それぞれ12%、58%及び85%であった。

[0047] 次に、例8及び例14で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のBET比表面積を窒素多点吸着法により求めた結果、それぞれ106m^2／g及び84m^2／gであり、高い比表面積を有していた。

[0048] さらに、例8及び例14で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子を電気炉内で、大気雰囲気下にて800℃で12時間加熱し、室温まで冷却した後、上記と同様にしてBET比表面積を求めた結果、それぞれ15m^2／g及び13m^2／gであり、高い比表面積が維持されていた。

[0049] [例17～55]

溶融物の組成がZrO_2、CeO_2、RO及びB_2O_3基準のモル%表示で表2に示す割合となるように、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化セリウム(CeO_2)、$CaCO_3$及び酸化ホウ素(B_2O_3)をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料混合物を得た。

[表2]

	溶融物の化学組成 [mol%]				ZrO_2 /(ZrO_2+CeO_2) [mol%]	(ZrO_2+CeO_2) /(ZrO_2+CeO_2+RO+B_2O_3) [mol%]	RO/ (RO+B_2O_3) [mol%]
	ZrO_2	CeO_2	RO	B_2O_3			
例17	6.0	4.0	56.3CaO	33.8	60.0	10.0	62.5
例18	9.0	6.0	53.1CaO	31.9	60.0	15.0	62.5
例19	9.0	6.0	47.2CaO	37.8	60.0	15.0	55.6
例20	12.0	8.0	44.4CaO	35.6	60.0	20.0	55.6
例21	9.0	6.0	42.5CaO	42.5	60.0	15.0	50.0
例22	12.0	8.0	40.0CaO	40.0	60.0	20.0	50.0
例23	9.0	6.0	37.8CaO	47.2	60.0	15.0	44.4
例24	12.0	8.0	35.6CaO	44.4	60.0	20.0	44.5
例25	18.0	12.0	31.1CaO	38.9	60.0	30.0	44.4
例26	12.0	8.0	32.0CaO	48.0	60.0	20.0	40.0
例27	15.0	10.0	30.0CaO	45.0	60.0	25.0	40.0
例28	12.0	8.0	26.7CaO	53.3	60.0	20.0	33.3
例29	15.0	10.0	25.0CaO	50.0	60.0	25.0	33.3
例30	18.0	12.0	23.3CaO	46.7	60.0	30.0	33.3
例31	21.0	14.0	21.7CaO	43.3	60.0	35.0	33.3
例32	15.0	10.0	15.0CaO	60.0	60.0	25.0	20.0
例33	18.0	12.0	14.0CaO	56.0	60.0	30.0	20.0
例34	4.0	6.0	56.3CaO	33.8	40.0	10.0	62.5
例35	6.0	9.0	53.1CaO	31.9	40.0	15.0	62.5
例36	6.0	9.0	47.2CaO	37.8	40.0	15.0	55.6
例37	8.0	12.0	44.4CaO	35.6	40.0	20.0	55.6
例38	10.0	15.0	41.7CaO	33.3	40.0	25.0	55.6
例39	6.0	9.0	42.5CaO	42.5	40.0	15.0	50.0
例40	8.0	12.0	40.0CaO	40.0	40.0	20.0	50.0
例41	10.0	15.0	37.5CaO	37.5	40.0	25.0	50.0
例42	12.0	18.0	35.0CaO	35.0	40.0	30.0	50.0
例43	8.0	12.0	35.6CaO	44.4	40.0	20.0	44.5
例44	12.0	18.0	31.1CaO	38.9	40.0	30.0	44.4
例45	8.0	12.0	32.0CaO	48.0	40.0	20.0	40.0
例46	10.0	15.0	30.0CaO	45.0	40.0	25.0	40.0
例47	12.0	18.0	28.0CaO	42.0	40.0	30.0	40.0
例48	14.0	21.0	26.0CaO	39.0	40.0	35.0	40.0
例49	10.0	15.0	25.0CaO	50.0	40.0	25.0	33.3
例50	12.0	18.0	23.3CaO	46.7	40.0	30.0	33.3
例51	14.0	21.0	21.7CaO	43.3	40.0	35.0	33.3
例52	10.0	15.0	15.0CaO	60.0	40.0	25.0	20.0
例53	12.0	18.0	14.0CaO	56.0	40.0	30.0	20.0
例54	14.0	21.0	13.0CaO	52.0	40.0	35.0	20.0
例55	16.0	24.0	12.0CaO	48.0	40.0	40.0	20.0

[0050] 得られた原料混合物に対し、例1～16と同様にして混合・粉砕操作、溶融操作、急速冷却操作、結晶化操作及び溶脱操作を行って、粒子径5～200nmの、結晶性の微粒子を得た。

得られた微粒子の鉱物相を、X線回折装置を用いて同定した。その結果、例17～55の微粒子の回折ピークは、いずれも、粉末X線回折データベース(International Centre for Diffraction Data(ICDD))のPowder Diffraction File(以下、PDF＃という)に記載される、既存の立方晶ZrO_2(PDF＃49－1642)、立方晶Ce

O_2（PDF＃34－0394）、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体、正方晶ZrO_2（PDF＃72－1669）、$Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$（PDF＃38－1436）の少なくとも1種の回折ピーク、あるいは、$Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$（PDF＃38－1437）又はCeO_2（JCPDSカード番号34－0394）の回折ピークとほぼ一致した。

また、例17～20の微粒子は、その回折ピークパターンから、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体が主成分であるか、あるいは、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体の単一相からなると考えられた。

さらに、例32及び例33の微粒子は、その回折ピークパターンから、立方晶のCeO_2と正方晶のZrO_2との固溶体が主成分であるか、あるいは、立方晶のCeO_2と正方晶のZrO_2の固溶体の単一相からなると考えられた。

[0051] ［例56～96］

溶融物の組成がZrO_2、CeO_2、RO及びB_2O_3基準のモル％表示で表3に示す割合となるように、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化セリウム（CeO_2）、RCO_3（R＝Ba、Sr及びCaからなる群より選ばれる1種以上）及び酸化ホウ素（B_2O_3）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料混合物を得た。

［表3］

	溶融物の化学組成 [mol%]				ZrO_2 /(ZrO_2+CeO_2) [mol%]	(ZrO_2+CeO_2) /(ZrO_2+CeO_2 +RO+B_2O_3) [mol%]	RO/ (RO+B_2O_3) [mol%]
	ZrO_2	CeO_2	RO	B_2O_3			
例56	2.0	18.0	44.4CaO	35.6	10.0	20.0	55.5
例57	4.0	16.0	44.4CaO	35.6	20.0	20.0	55.5
例58	6.0	14.0	44.4CaO	35.6	30.0	20.0	55.6
例59	7.0	13.0	44.4CaO	35.6	35.0	20.0	55.6
例60	8.0	12.0	44.4CaO	35.6	40.0	20.0	55.6
例61	9.0	11.0	44.4CaO	35.6	45.0	20.0	55.5
例62	10.0	10.0	44.4CaO	35.6	50.0	20.0	55.5
例63	11.0	9.0	44.4CaO	35.6	55.0	20.0	55.6
例64	12.0	8.0	44.4CaO	35.6	60.0	20.0	55.6
例65	14.0	6.0	44.4CaO	35.6	70.0	20.0	55.6
例66	16.0	4.0	44.4CaO	35.6	80.0	20.0	55.5
例67	2.5	22.5	37.5CaO	37.5	10.0	25.0	50.0
例68	5.0	20.0	37.5CaO	37.5	20.0	25.0	50.0
例69	7.5	17.5	37.5CaO	37.5	30.0	25.0	50.0
例70	10.0	15.0	37.5CaO	37.5	40.0	25.0	50.0
例71	12.5	12.5	37.5CaO	37.5	50.0	25.0	50.0
例72	15.0	10.0	37.5CaO	37.5	60.0	25.0	50.0
例73	17.5	7.5	37.5CaO	37.5	70.0	25.0	50.0
例74	20.0	5.0	37.5CaO	37.5	80.0	25.0	50.0
例75	2.5	22.5	33.3CaO	41.7	10.0	25.0	44.4
例76	5.0	20.0	33.3CaO	41.7	20.0	25.0	44.4
例77	7.5	17.5	33.3CaO	41.7	30.0	25.0	44.4
例78	10.0	15.0	33.3CaO	41.7	40.0	25.0	44.4
例79	12.5	12.5	33.3CaO	41.7	50.0	25.0	44.4
例80	15.0	10.0	33.3CaO	41.7	60.0	25.0	44.4
例81	17.5	7.5	33.3CaO	41.7	70.0	25.0	44.4
例82	20.0	5.0	33.3CaO	41.7	80.0	25.0	44.4
例83	5.0	15.0	26.7BaO	53.3	25.0	20.0	33.4
例84	5.0	15.0	26.7SrO	53.3	25.0	20.0	33.4
例85	1.0	19.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	5.0	20.0	33.3
例86	2.0	18.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	10.0	20.0	33.3
例87	3.0	17.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	15.0	20.0	33.3
例88	4.0	16.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	20.0	20.0	33.3
例89	5.0	15.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	25.0	20.0	33.3
例90	6.0	14.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	30.0	20.0	33.3
例91	8.0	12.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	40.0	20.0	33.3
例92	10.0	10.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	50.0	20.0	33.3
例93	12.0	8.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	60.0	20.0	33.3
例94	14.0	6.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	70.0	20.0	33.3
例95	16.0	4.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	80.0	20.0	33.3
例96	18.0	2.0	13.3SrO+13.3BaO	53.3	90.0	20.0	33.3

[0052] 得られた原料混合物に対し、例1～55と同様にして混合・粉砕操作、溶融操作、急速冷却操作、結晶化操作及び溶脱操作を行って、粒子径5～200nmの結晶性の微粒子を得た。

得られた微粒子の鉱物相を、X線回折装置を用いて同定した。その結果、例56～96の微粒子の回折ピークは、いずれも、既存の立方晶ZrO_2（PDF＃49－1642）、立方晶CeO_2（PDF＃34－0394）、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体、正方晶ZrO

$_2$（PDF＃72－1669）、$Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$（PDF＃38－1436）の少なくとも1種の回折ピーク、あるいは、$Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$（PDF＃38－1437）又はCeO_2（JCPDSカード番号34－0394）の回折ピークとほぼ一致した。さらに、例56～96の微粒子の回折ピークパターンから、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体が主成分であるか、あるいは、立方晶のZrO_2とCeO_2との固溶体の単一相からなると考えられた。

例56～58及び例60で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図2に、例62及び例64～66で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図3に、例67～70で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図4に、例71～74で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図5に、例75～78で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図6に、例79～例82で得られたセリアージルコニア固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図7に、例83、例84及び例89で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のX線回折パターンを図8に、それぞれ示す。

次に、例56～58、例60、例62、例64～74及び例85～96で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成を、以下のようにして求めた。

・ZrO_2及びCeO_2：蛍光X線分析装置を使用して測定した。

・RO(CaO、SrO及びBaO)及びB_2O_3：上記で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の一部にHF－HNO_3－H_2O_2混合液を添加して分解、溶液化し、ICP発光分光分析装置を用いて測定した。

[0053] さらに、上記で得られた測定値に基づき、ZrO_2／（ZrO_2＋CeO_2）モル比及びRO／（ZrO_2＋CeO_2＋RO＋B_2O_3）モル比を求めた。これらの結果を表4に示す。

[表4]

	固溶体結晶微粒子の化学組成[mol%]						ZrO_2 /(ZrO_2+CeO_2) [mol%]	RO/(ZrO_2+CeO_2+RO+B_2O_3) [mol%]
	ZrO_2	CeO_2	CaO	SrO	BaO	B_2O_3		
例56	11.9	83.3	3.8	0.0	0.0	1.0	12.5	4.0
例57	19.5	74.8	4.6	0.0	0.0	1.1	20.7	4.9
例58	29.4	64.2	5.3	0.0	0.0	1.1	31.4	5.6
例60	39.4	53.5	6.1	0.0	0.0	1.1	42.4	6.5
例62	46.6	45.8	6.6	0.0	0.0	1.0	50.4	7.1
例64	56.2	35.8	7.1	0.0	0.0	1.0	61.1	7.6
例65	65.4	25.0	8.3	0.0	0.0	1.3	72.3	9.0
例66	70.4	18.4	9.5	0.0	0.0	1.7	79.3	10.5
例67	11.9	84.0	3.2	0.0	0.0	0.9	12.4	3.3
例68	20.0	76.0	3.0	0.0	0.0	0.9	20.8	3.1
例69	30.2	66.1	2.9	0.0	0.0	0.8	31.4	2.9
例70	39.3	56.4	3.5	0.0	0.0	0.8	41.1	3.6
例71	46.3	47.9	4.7	0.0	0.0	1.0	49.2	5.0
例72	53.1	38.1	7.0	0.0	0.0	1.8	58.2	7.5
例73	58.2	30.3	9.1	0.0	0.0	2.4	65.8	10.0
例74	66.6	19.5	11.4	0.0	0.0	2.4	77.4	12.9
例85	91.1	7.3	0.0	0.5	0.1	1.0	92.6	0.6
例86	86.8	11.3	0.0	0.6	0.1	1.2	88.5	0.8
例87	80.2	18.2	0.0	0.6	0.2	0.9	81.5	0.8
例88	65.1	32.7	0.0	0.7	0.2	1.4	66.6	0.8
例89	56.7	41.5	0.0	0.7	0.2	1.0	57.7	0.8
例90	49.8	48.6	0.0	0.5	0.1	0.9	50.6	0.6
例91	31.7	67.0	0.0	0.4	0.1	0.7	32.1	0.5
例92	23.5	75.7	0.0	0.2	0.1	0.5	23.7	0.3
例93	16.4	82.9	0.0	0.2	0.1	0.4	16.5	0.2
例94	10.0	88.6	0.0	0.1	0.2	1.1	10.1	0.3
例95	9.1	90.3	0.0	0.0	0.0	0.5	9.2	0.1
例96	2.5	97.0	0.0	0.0	0.0	0.4	2.6	0.1

[0054] 次に、例56～66で得られた固溶体結晶微粒子について、(111)面の回折角度から格子定数を求めた。該格子定数と、溶融物の化学組成におけるZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)モル比との関係を図9に示す。なお、図9には、比較のため、立方晶ZrO_2(格子定数:0．5128、PDF＃49－1642、ZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)モル比＝1)及び立方晶CeO_2(格子定数:0．5411、PDF＃34－0394、ZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)モル比＝0)に相当する点をそれぞれプロットしてある。図9に示すとおり、例56～66で得られた固溶体結晶微粒子の格子定数は、立方晶ZrO_2に相当する点と立方晶CeO_2に相当する点とを結んでなる一次直線状に分布している。このことから、例56～66で得られた固溶体結晶微粒子は、立方晶からなる結晶構造を有していると考えられる。

[0055] さらに、例56～例58、例60、例62及び例64～例66で得られたセリアージルコニ

ア系固溶体結晶微粒子の結晶子径を求めた。その結果を表5に示す。表5より、得られた微粒子がいずれも非常に細かい粒子径を有していることがわかる。

また、例56～例58、例60、例62及び例64～例66で得られたセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子のBET比表面積を窒素多点吸着法により求めた。その結果を表5に示す。表5より、得られた微粒子がいずれも高い比表面積を有していることがわかる。

[表5]

	結晶子径 [nm]	比表面積 [m^2/g]
例56	18.1	60.7
例57	15.9	69.2
例58	15.5	67.1
例60	14.8	66.0
例62	14.0	71.1
例64	14.0	55.0
例65	18.1	42.8
例66	22.6	35.5

[0056] [例97～115]

溶融物の組成がZrO_2、CeO_2、RO及びB_2O_3基準のモル%表示で表6に示す割合となるように、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化セリウム(CeO_2)、$MgCO_3$及び酸化ホウ素(B_2O_3)をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料混合物を得た。

[表6]

	溶融物の化学組成 [mol%]				ZrO_2 /(ZrO_2+CeO_2) [mol%]	(ZrO_2+CeO_2) /(ZrO_2+CeO_2 +RO+B_2O_3) [mol%]	RO/ (RO+B_2O_3) [mol%]
	ZrO_2	CeO_2	RO	B_2O_3			
例97	4.0	6.0	56.3MgO	33.8	40.0	10.0	62.5
例98	6.0	9.0	53.1MgO	31.9	40.0	15.0	62.5
例99	6.0	9.0	47.2MgO	37.8	40.0	15.0	55.6
例100	8.0	12.0	44.4MgO	35.6	40.0	20.0	55.6
例101	10.0	15.0	41.7MgO	33.3	40.0	25.0	55.6
例102	6.0	9.0	42.5MgO	42.5	40.0	15.0	50.0
例103	8.0	12.0	40.0MgO	40.0	40.0	20.0	50.0
例104	10.0	15.0	37.5MgO	37.5	40.0	25.0	50.0
例105	6.0	9.0	37.8MgO	47.2	40.0	15.0	44.4
例106	8.0	12.0	35.6MgO	44.4	40.0	20.0	44.5
例107	10.0	15.0	33.3MgO	41.7	40.0	25.0	44.4
例108	6.0	9.0	34.0MgO	51.0	40.0	15.0	40.0
例109	8.0	12.0	32.0MgO	48.0	40.0	20.0	40.0
例110	10.0	15.0	30.0MgO	45.0	40.0	25.0	40.0
例111	12.0	18.0	28.0MgO	42.0	40.0	30.0	40.0
例112	10.0	15.0	25.0MgO	50.0	40.0	25.0	33.3
例113	12.0	18.0	23.3MgO	46.7	40.0	30.0	33.3
例114	10.0	15.0	15.0MgO	60.0	40.0	25.0	20.0
例115	12.0	18.0	14.0MgO	56.0	40.0	30.0	20.0

[0057] 得られた原料混合物に対し、例1～96と同様にして混合・粉砕操作、溶融操作、急速冷却操作、結晶化操作及び溶脱操作を行って、粒子径5～200nmの結晶性の微粒子を得た。

得られた微粒子の鉱物相を、X線回折装置を用いて同定した。その結果、例97～115の微粒子の回折ピークは、いずれも、既存の立方晶ZrO_2（PDF＃49－1642）、立方晶CeO_2（PDF＃34－0394）、立方晶ZrO_2とCeO_2との固溶体、正方晶ZrO_2（PDF＃72－1669）、$Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$（PDF＃38－1436）の少なくとも1種の回折ピークとほぼ一致した。

[0058] ［例116（比較例）］

溶融物の組成がZrO_2、CeO_2、BaO及びB_2O_3基準のモル％表示で1．0％、1．0％、38．0％及び60．0％の割合となるように、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化セリウム（CeO_2）、炭酸バリウム（$BaCO_3$）及び酸化ホウ素（B_2O_3）をそれぞれ秤量して原料混合物を得た。

[0059] 得られた原料混合物に対し、例1～115と同様にして混合・粉砕操作、溶融操作、急速冷却操作、結晶化操作及び溶脱操作を行った結果、結晶性のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子は、目視により確認できなかった。

[0060] ［例117（比較例）］

溶融物の組成がZrO_2、CeO_2、BaO及びB_2O_3基準のモル％表示で30．0％、30．0％、10．0％及び30．0％の割合となるように、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化セリウム（CeO_2）、炭酸バリウム（$BaCO_3$）及び酸化ホウ素（B_2O_3）をそれぞれ秤量して原料混合物を得た。

[0061] 得られた原料混合物に対し、例1～115と同様にして混合・粉砕操作を行った後、溶融操作を行ったが、完全溶融せず、非晶質物質は得られなかった。

[0062] ［例118、119（比較例）］

例8及び例14と同組成の原料混合物を乾式で粉砕し、例1～115と同様に溶融して得られた溶融物を、電気炉内で300℃／時の速度で室温まで冷却したところ、不透明な固形物が生成し、非晶質物質は得られなかった。

[0063] ［例120（比較例）］

例8と同組成の原料混合物に対し、例1～16と同様にして混合・粉砕操作、溶融操作、急速冷却操作を行った後、500℃で8時間加熱して結晶化操作を行った。ついで、例1～115と同様に溶脱操作を行った結果、結晶性のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子は、目視により確認できなかった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明によれば、小粒子径で粒子径の均一性に優れ、セリウム及びジルコニウムが所望の組成で固溶した、結晶性のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が得られる。また、該微粒子は高い比表面積を有しかつ耐熱性に優れ、高温で使用しても粒子径の変化が少ないため、酸化還元触媒や、自動車排ガス処理用の三元触媒の助触媒、燃料電池用材料等として長期にわたって好適に用いられる。

請求の範囲

[1] 酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2+CeO_2)を5～50%、RO(RはMg、Ca、Sr及びBaからなる群より選ばれる1種以上である)を10～60%、B_2O_3を25～70%含む溶融物を得る工程と、前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程と、前記非晶質物質を550～1000℃で加熱して、非晶質物質中にセリアージルコニア系固溶体結晶を析出させる工程と、得られた折出物中から前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離して、前記セリアージルコニア系固溶体結晶の微粒子を得る工程と、をこの順に含むことを特徴とする、セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[2] 前記溶融物の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2+CeO_2)＝3～97%である、請求項1に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[3] 前記溶融物の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、RO／(RO+B_2O_3)＝10～70%である、請求項1又は2に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[4] 前記溶融物の化学組成において、RとしてCaを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[5] 前記溶融物の化学組成において、RがCaである、請求項1～4のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[6] 前記非晶質物質がフレーク状又はファイバー状である、請求項1～5のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[7] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶以外の成分を分離する工程で酸を用いる、請求項1～6のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[8] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶が立方晶の結晶構造を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[9] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2+CeO_2)＝1～99%である、請求項1～8のいずれか1項

に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[10] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、RO／(CeO_2＋ZrO_2＋RO＋B_2O_3)＝0．01～20%である、請求項1～9のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[11] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の平均一次粒子径が5～200nmである、請求項1～11のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[12] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の比表面積が20m^2／g以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の製造方法。

[13] 酸化物基準のモル%表示で、(ZrO_2＋CeO_2)を70～99．9%、RO(RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる1種以上である。)を0．01～20%及びB_2O_3を0．01～10%含むことを特徴とするセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

[14] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成が、酸化物基準のモル%表示で、ZrO_2／(ZrO_2＋CeO_2)＝1～99%である、請求項13に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

[15] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、RとしてCaを含む、請求項13又は14に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

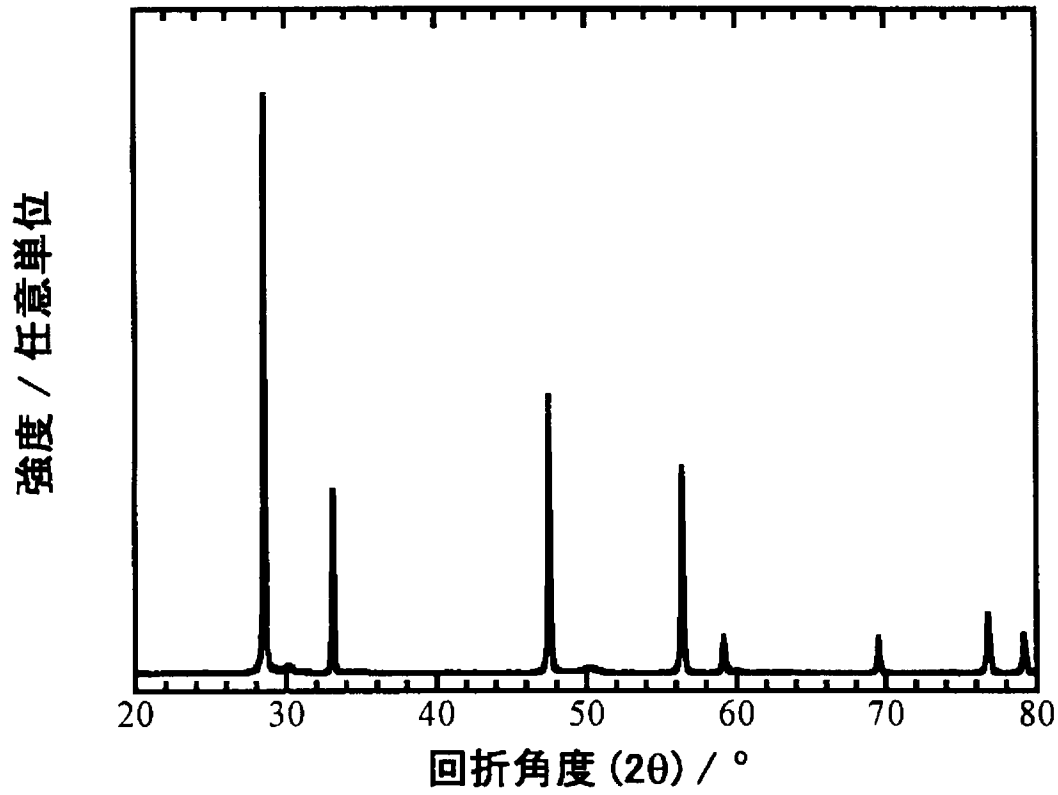
[16] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の化学組成において、RがCaである、請求項13～15のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

[17] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子が立方晶の結晶構造を有する、請求項13～16のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

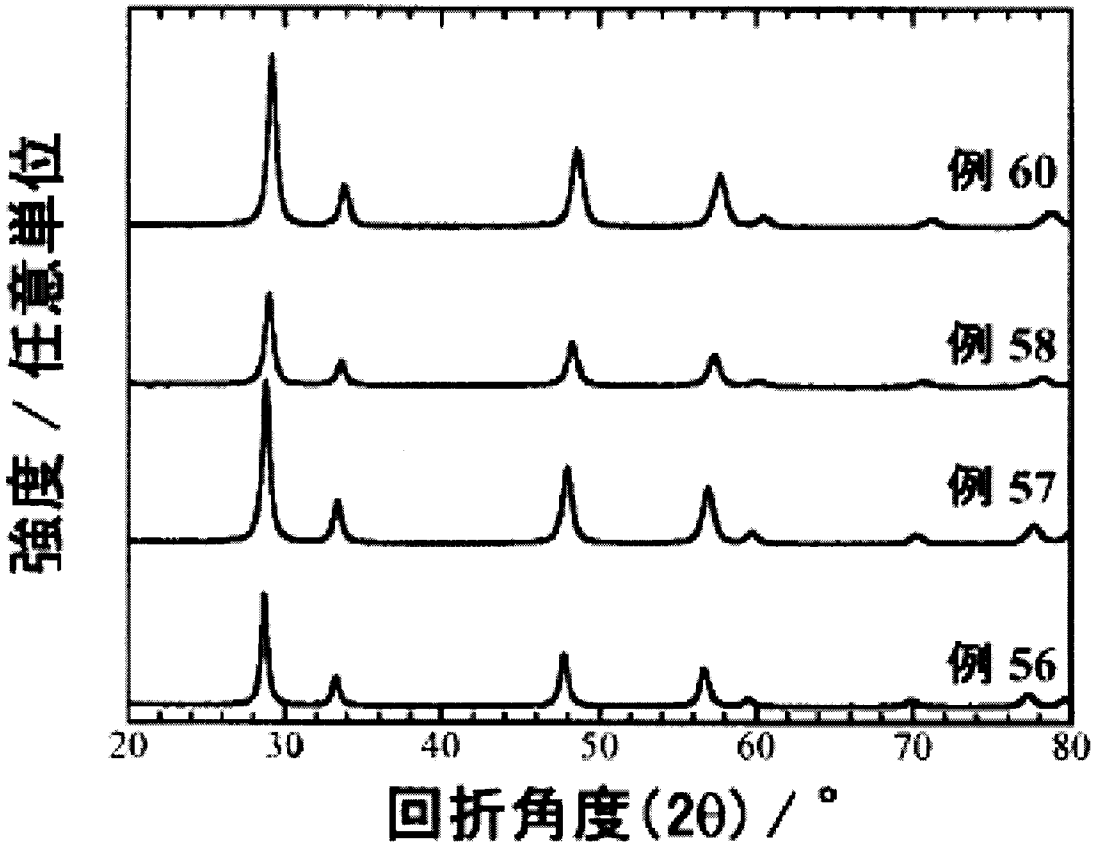
[18] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の平均一次粒子径が5～200nmである、請求項13～17のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

[19] 前記セリアージルコニア系固溶体結晶微粒子の比表面積が20m^2／g以上である、請求項13～18のいずれか1項に記載のセリアージルコニア系固溶体結晶微粒子。

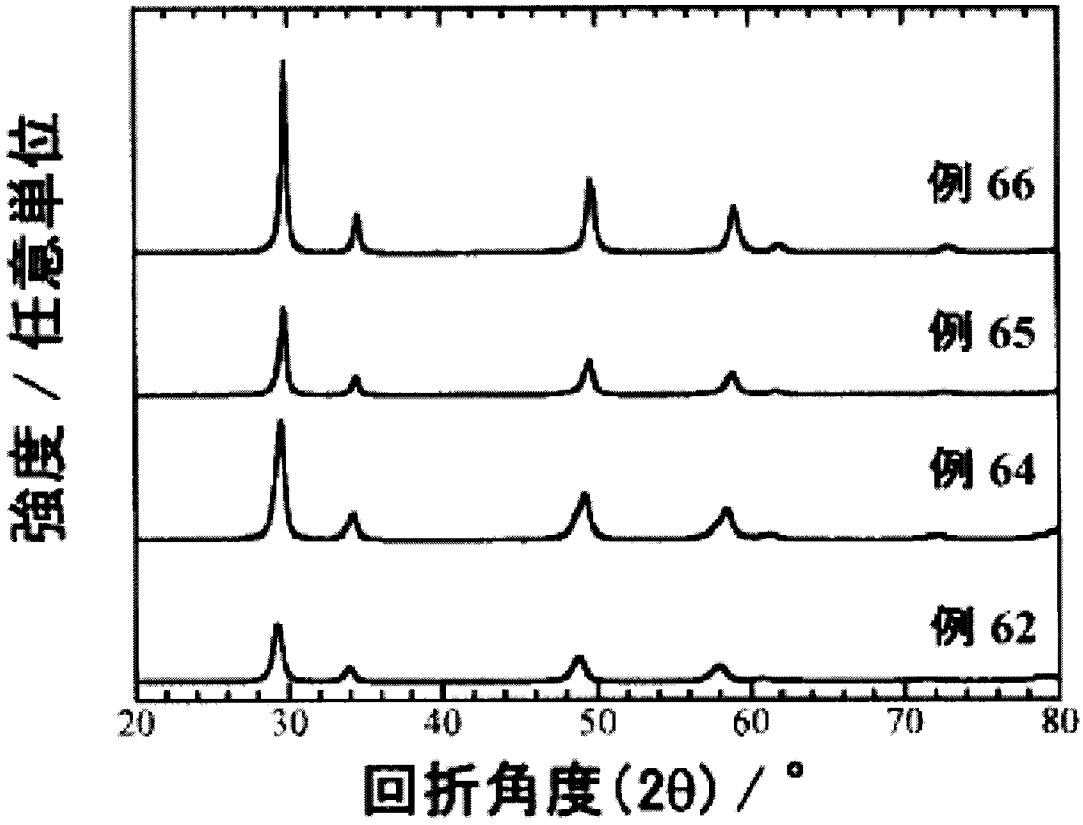
[図1]


強度 / 任意単位
20
30
40
50
60
70
80
回折角度 (2θ) / °

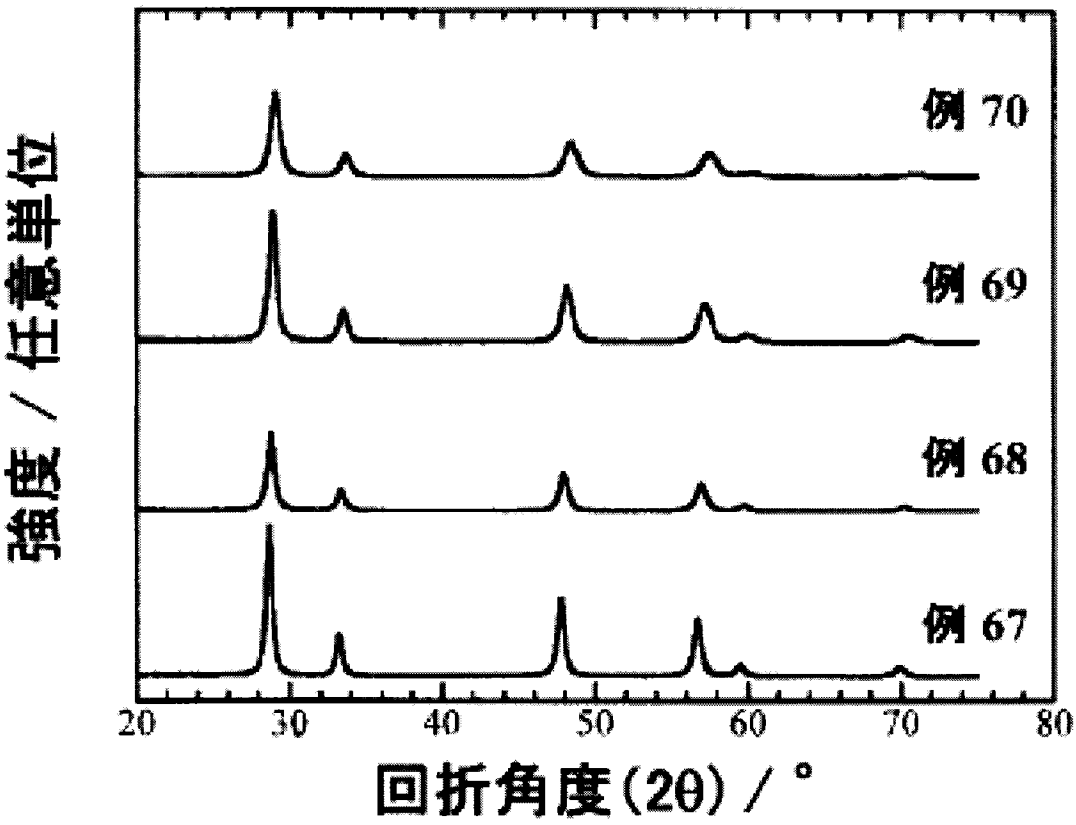
[図2]


強度 / 任意単位
例 60
例 58
例 57
例 56
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ) / °

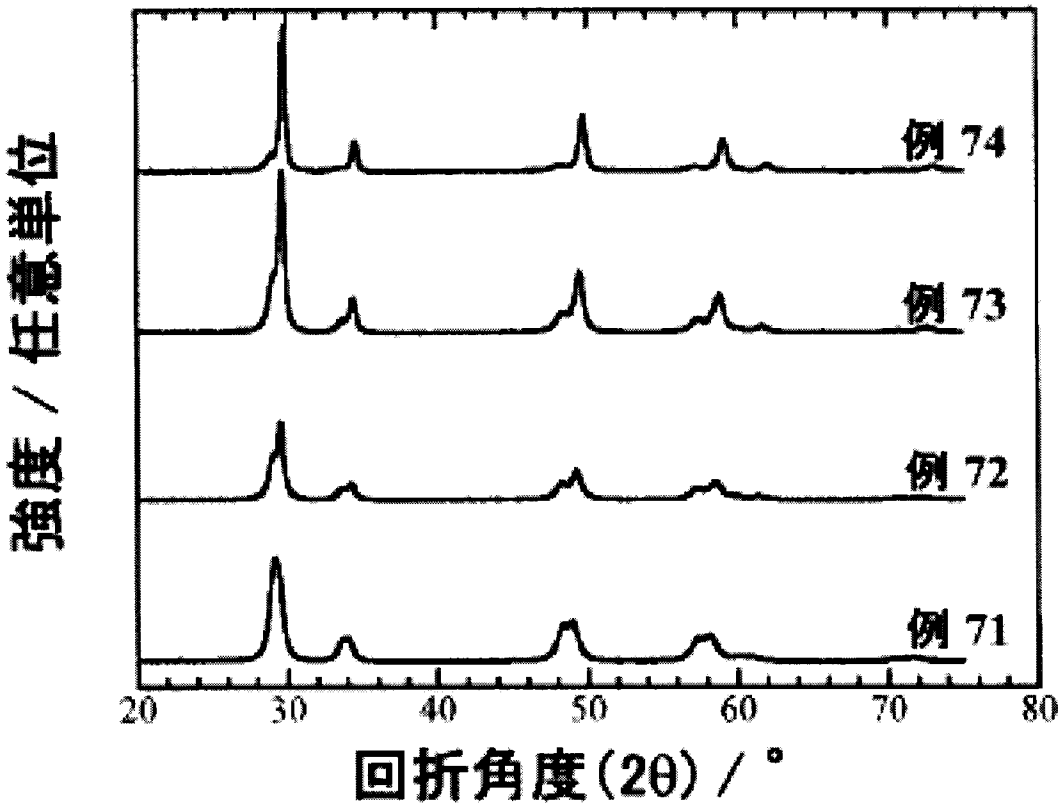
[図3]


強度／任意単位
例 66
例 65
例 64
例 62
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ)／°

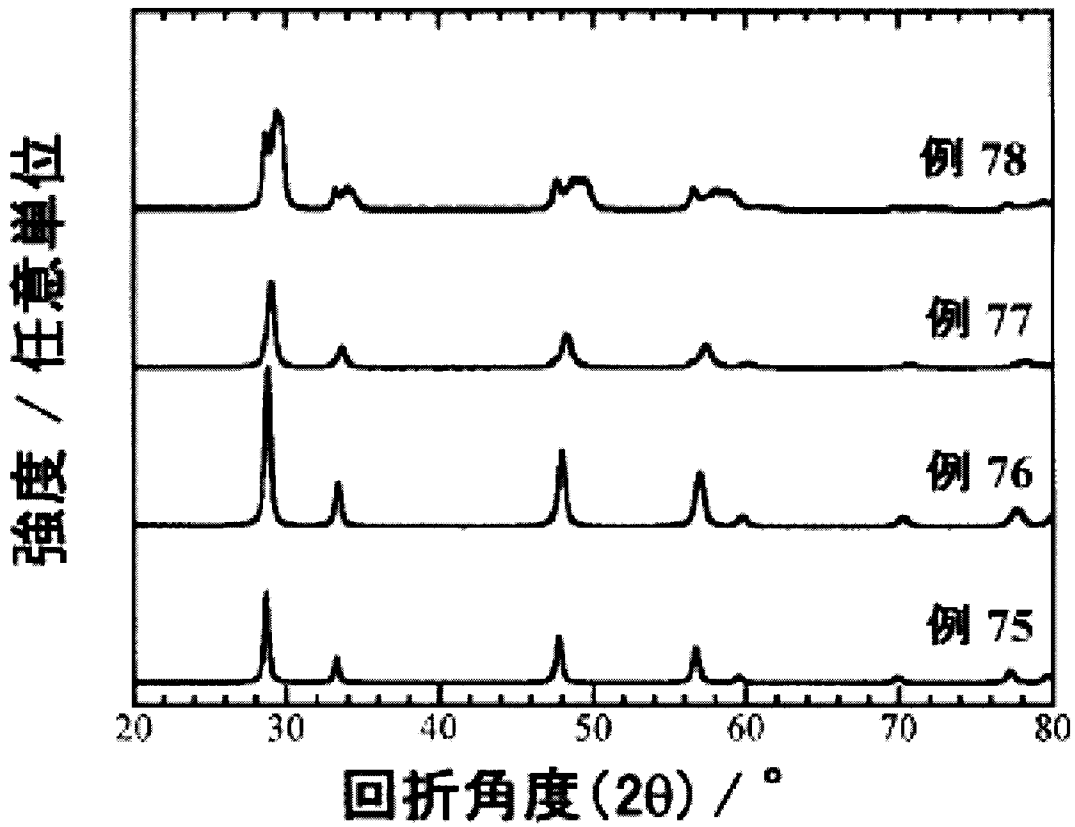
[図4]


強度／任意単位
例 70
例 69
例 68
例 67
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ)／°

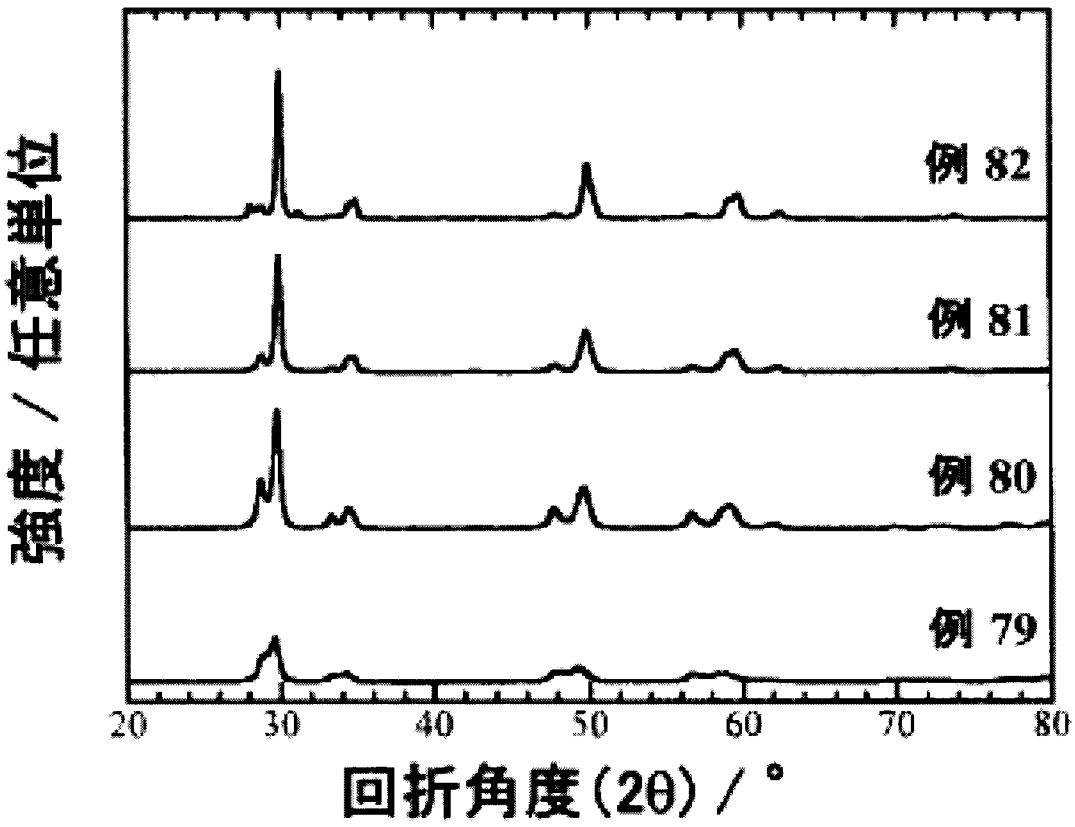
[図5]


強度／任意単位
例 74
例 73
例 72
例 71
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ)／°

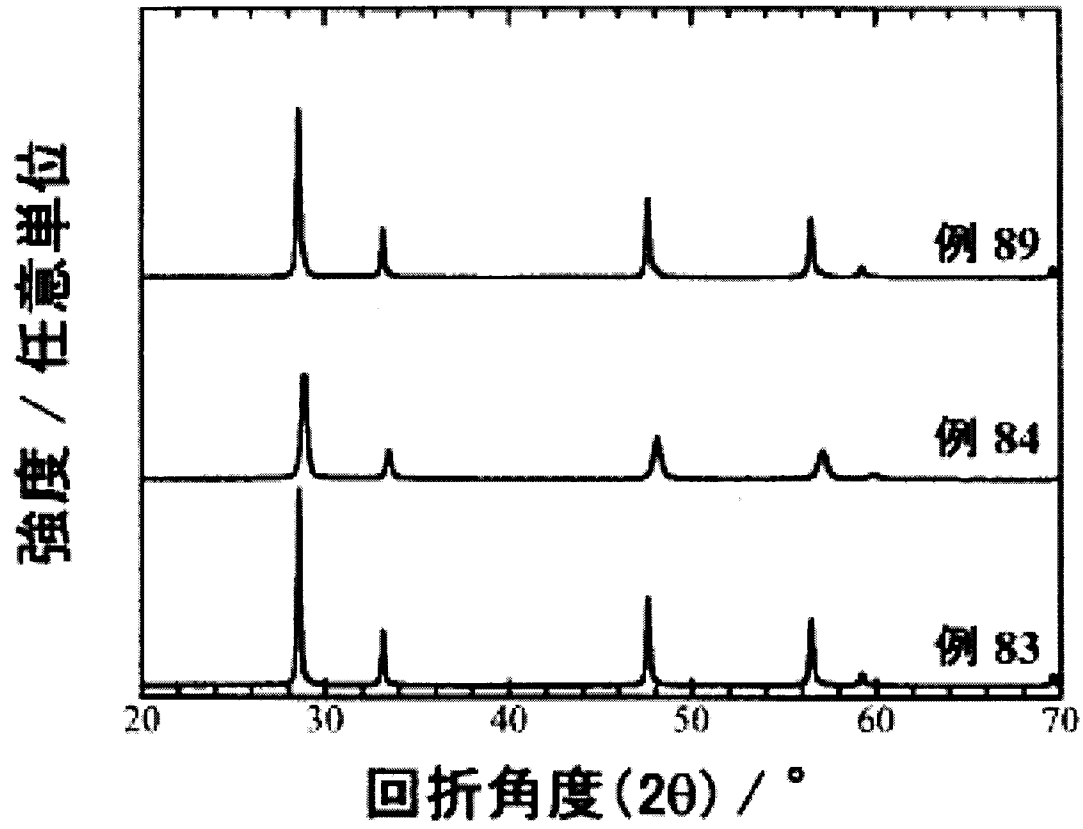
[図6]


強度／任意単位
例 78
例 77
例 76
例 75
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ)／°

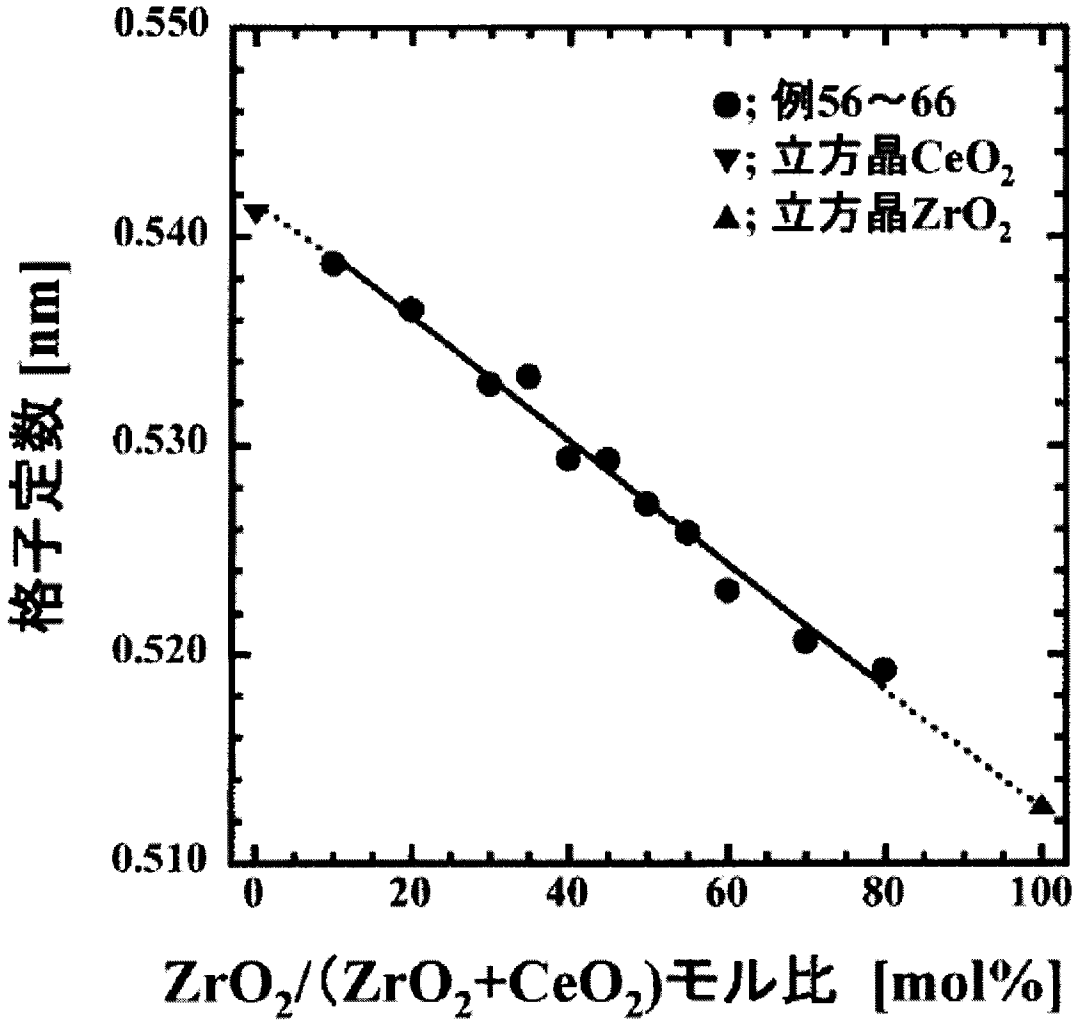
[図7]


例 82
例 81
例 80
例 79
強度 / 任意単位
20
30
40
50
60
70
80
回折角度(2θ) / °

[図8]


例 89
例 84
例 83
強度 / 任意単位
20
30
40
50
60
70
回折角度(2θ) / °

[図9]


0.550
0.540
0.530
0.520
0.510
格子定数 [nm]
●; 例56～66
▼; 立方晶CeO2
▲; 立方晶ZrO2
0
20
40
60
80
100
ZrO2/(ZrO2+CeO2)モル比 [mol%]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/073806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01F17/00(2006.01)i, *C01G25/02*(2006.01)i

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)
C01F17/00, C01G25/02

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, WPI, JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-279027 A (Rhone-Poulenc Chimie), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Par. No. [0012] & US 5607892 A & EP 614854 A1	13-19 1-12
X A	JP 2005-247585 A (Tosoh Corp.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0027], [0028] (Family: none)	13-19 1-12
A	JP 2003-277059 A (Toyota Central Research and Development Labo), 02 October, 2003 (02.10.03), (Family: none)	1-19

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28 December, 2007 (28.12.07)	22 January, 2008 (22.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/073806

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 2005-170774 A (Tosoh Corp.), 30 June, 2005 (30.06.05), (Family: none)	1-19
A	JP 6-154606 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 June, 1994 (03.06.94), (Family: none)	1-19
A	JP 8-333116 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 17 December, 1996 (17.12.96), (Family: none)	1-19
A	JP 5-186217 A (Rhone-Poulenc Chimie), 27 July, 1993 (27.07.93), & US 5280002 A & EP 517554 A1	1-19
A	Kenichi KAWAMURA et al., Electrical conductivities of CaO doped ZrO_2-CeO_2 solid solution system, Solid State Ionics, 2001.09.01, Vol.144, Nos.1-2, pp.11-18	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７３８０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01F17/00(2006.01)i, C01G25/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01F17/00, C01G25/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

Science Direct, WPI, JSTPlus(JDream2)

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 A	JP 6-279027 A（ローヌープーラン・シミ）1994.10.04, 特許請求の範囲, [0012] & US 5607892 A & EP 614854 A1	13-19 1-12
X A	JP 2005-247585 A（東ソー株式会社）2005.09.15, 特許請求の範囲, [0027], [0028]（ファミリーなし）	13-19 1-12
A	JP 2003-277059 A（株式会社豊田中央研究所）2003.10.02（ファミリーなし）	1-19

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．１２．２００７	２２．０１．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　２９２７
横山　敏志

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００７年４月）

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 2005-170774 A (東ソー株式会社) 2005.06.30 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 6-154606 A (株式会社日本触媒) 1994.06.03 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 8-333116 A (株式会社豊田中央研究所) 1996.12.17 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 5-186217 A (ローヌープーラン・シミ) 1993.07.27, & US 5280002 A & EP 517554 A1	1-19
A	Kenichi KAWAMURA et al., Electrical conductivities of CaO doped ZrO_2-CeO_2 solid solution system, Solid State Ionics, 2001.09.01, Vol.144, Nos.1-2, pp.11-18	1-19