

(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 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/124466 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054902
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012)
- (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 2011-056387 2011 年 3 月 15 日(15.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 博和 (KATO, Hirokazu) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社 無機材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2

番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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 (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))

(54) Title: ZIRCONIUM OXIDE SOL DOPED WITH RARE EARTH, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 希土類ドーパ酸化ジルコニウムゾル及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an aqueous sol of zirconium oxide colloidal particles, which can be used suitably as a binder for an exhaust gas purification catalyst and has excellent heat resistance at temperatures around 1000°C, and in which the colloidal particles are dispersed homogeneously. The present invention is an aqueous sol of zirconium oxide colloidal particles in which zirconium oxide is doped with at least one rare earth element selected from the group consisting of lanthanum, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium, wherein the atomic ratio of the rare earth element to element zirconium is 0.2 to 10 at.% and the particle diameters of the colloidal particles fall within the range from 50 to 200 nm as measured by a dynamic light scattering method.

(57) 要約: 本発明は、排ガス浄化用触媒のバインダーとして好適に用いることができる、1000°C付近の耐熱性に優れ、且つ均一に分散された酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルを提供することを目的とする。本発明は、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素が酸化ジルコニウムにドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子であって、ジルコニウム元素に対する前記希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%であり、且つ動的光散乱法により測定される粒子径が50乃至200nmの酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルである。

WO 2012/124466 A1

明 細 書

発明の名称：

希土類ドーパ酸化ジルコニウムゾル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル及びその製造方法に関し、排ガス浄化用触媒のバインダーとして好適に用いることができる耐熱性に優れた酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルを提供する。

背景技術

[0002] 排ガス浄化用触媒として、触媒活性を有する金属を担持させた金属酸化物をハニカム担体等にコートするために、無機系のバインダーを用いることが知られている。

例えば、特許文献 1、2 及び 3 に記載の触媒ではアルミナゾルがバインダーとして用いられている。特許文献 3 に記載の触媒では γ -アルミナ粉末をボールミルを用いて粉碎したスラリーがバインダーとして用いられている。一方、特許文献 4 に記載の触媒ではジルコニウム塩からなるジルコニア系バインダーが用いられている。

また、特許文献 5 では 2 価、3 価及び 4 価の原子価を有する金属に基づく化合物からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属化合物を第 4 級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で 60 乃至 110℃で加熱した後、110 乃至 250℃で水熱処理する金属酸化物ゾルの製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開 2010-051847 号公報
特許文献2：特開 2010-201284 号公報
特許文献3：特開 2010-029752 号公報
特許文献4：特開 2006-297372 号公報

特許文献5：国際公開第2006/019004号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1、2及び3に記載の触媒に用いられるアルミナゾル、アルミナ粉末を粉砕したスラリー等のアルミナ系バインダーは、高温の排ガスに晒されることによって、バインダーと触媒担体であるアルミナ粉末との融着や焼結が生じたり、複合酸化物を形成したりする。それに伴って触媒活性が低下することが問題になっていた。

一方、特許文献4に記載の触媒に用いられるジルコニウム塩からなるジルコニア系バインダーは、アルミナ系バインダーと比較して触媒担体であるアルミナ粉末との複合酸化物を形成しにくいことが知られている。しかし、ジルコニウム塩は高温の排ガスに晒されることにより、バインダーの融着や焼結に伴って著しく比表面積が低下するため、触媒のシンタリングを生じて触媒活性が低下することが問題になっていた。

また、特許文献5では、酸化ジルコニウム－酸化セリウム複合ゾルが開示されているが、得られた複合ゾルの耐熱性については何ら開示されていない。

[0005] 本発明では、排ガス浄化用触媒のバインダーとして好適に用いることができる、1000℃付近の耐熱性に優れ、且つ均一に分散された酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル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

[0006] 本発明は、斯かる事情を考慮してなされたものであって、希土類元素がドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、触媒担体との複合酸化物の生成や触媒のシンタリングが生じ難く、排ガス浄化用触媒のバインダーとして好適に用いることができる耐熱性に優れていることを見出し、完成させたものである。

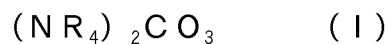
即ち本発明は、第1観点として、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジス

プロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素が酸化ジルコニウムにドーピングされた酸化ジルコニウムコロイド粒子であって、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が０．２乃至１０原子％であり、且つ動的光散乱法により測定された粒子径が５０乃至２００ｎｍの酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル、

第２観点として、空气中１０００℃で５時間熱処理された後の比表面積が１０ｍ²／ｇ以上である、第１観点に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル、

第３観点として、第４級アンモニウムの炭酸塩を３乃至５０質量％含有する水性媒体に、水可溶性ジルコニウム化合物と、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素の水可溶性化合物とを混合し、その際、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が０．２乃至１０原子％となるように調整して水分散体を調製し、次いで、大気圧下にて６０℃以上１１０℃未満で該水分散体を加熱処理する第一工程と、第一工程で加熱処理された水分散体を１１０℃乃至２５０℃で水熱処理する第二工程とを含む、第１観点又は第２観点に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法、

第４観点として、前記第４級アンモニウムの炭酸塩が下記式（Ⅰ）



又は下記式（ⅠⅠ）



（前記各式中、Ｒは同一若しくは異なる炭素原子数１乃至１４の炭化水素基を表わす。）で表される化合物若しくはそれらの混合物である、第３観点に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素が酸化ジルコニウムにドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子であって、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%であり、且つ動的光散乱法により測定された粒子径が50乃至200nmの酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、その耐熱性を生かして種々の用途に利用できる。特に、バインダーの融着や焼結に伴う触媒のシンタリングを抑制でき、排ガス浄化触媒のバインダーとして好適に用いることができる。その他、触媒担体、セラミックスの原料、燃料電池材料、コーティング剤、鋳型のバインダー、耐火物バインダー等に利用できる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。

[0009] 本発明は、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素が酸化ジルコニウムにドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子であって、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%であり、且つ動的光散乱法により測定された粒子径が50乃至200nmの酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルである。

[0010] 前記希土類元素が酸化ジルコニウムにドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子とは、ドーパされた希土類元素が酸化ジルコニウムの結晶構造において、ジルコニウム原子の一部が該希土類元素の原子に置換されていることをいう。

[0011] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、動的光散乱法によ

り測定された粒子径が50乃至200nmである。前記粒子径が50nm未満の場合、高温に晒されると酸化ジルコニウムコロイド粒子同士の融着が顕著に起こり、耐熱性が低くなるので好ましくない。また、前記粒子径が200nmを超える場合、バインダーとして使用した場合に酸化ジルコニウムコロイド粒子同士の接点が少なく、バインダーとして効果が低下するので好ましくない。

[0012] また、酸化ジルコニウムコロイド粒子の一次粒子径は、TEM観察もしくは水性ゾルを110℃で乾燥し、粉碎した後、290℃で1時間加熱処理して得た粉末をBET (Brunauer Emmett Teller) 1点法により測定した比表面積から換算して得ることができる。酸化ジルコニウムコロイド粒子の一次粒子径は3乃至20nmの範囲にあることが好ましい。前記一次粒子径が3nm未満の場合、高温に晒されると酸化ジルコニウムコロイド粒子の一次粒子同士の融着を伴う粒子成長が顕著に起こり、耐熱性が低下するので好ましくない。また、前記一次粒子径が20nmを超える場合、一次粒子同士及び二次粒子からなる酸化ジルコニウムコロイド粒子同士の接点が少なく、バインダーとして効果が低下するので好ましくない。

[0013] 本発明において酸化ジルコニウムにドーパされる希土類元素は、ランタン、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムである。これらの中でも、得られる酸化ジルコニウムコロイド粒子の耐熱性向上の観点から、ランタン、ネオジム及びプラセオジムが特に好ましい。なお、これらの希土類元素は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

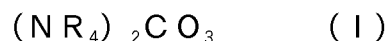
[0014] 前記酸化ジルコニウムにドーパされる希土類元素は、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%である。前記原子比が0.2原子%未満の場合、酸化ジルコニウムコロイド粒子の耐熱性が不十分となる。また、前記原子比を10原子%より多くしても酸化ジルコニウムコロイド粒子の耐熱性が更に向上する効果は得難い。

[0015] また、前記希土類元素がドーパされる酸化ジルコニウムコロイド粒子には更にイットリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びスカンジウム等の第3成分をドーパしても良い。

[0016] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、空气中1000℃で5時間熱処理された後の比表面積が10 m²/g以上であることが好ましい。空气中1000℃で5時間熱処理された後の比表面積が10 m²/g未満の場合、高温の排ガスに晒されることにより、酸化ジルコニウムコロイド粒子同士の融着や焼結に伴って触媒のシンタリングが生じやすく、触媒活性を低下させるので好ましくない。

[0017] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、第4級アンモニウムの炭酸塩を3乃至50質量%含有する水性媒体に、水可溶性ジルコニウム化合物と、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素の水可溶性化合物とを混合し、その際、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%となるように調整して水分散体を調製し、次いで、大気圧下にて60℃以上110℃未満で該水分散体を加熱処理する第一工程と、第一工程で加熱処理された水分散体を110℃乃至250℃で水熱処理する第二工程とを含む方法により製造することができる。

[0018] 前記第4級アンモニウムの炭酸塩としては、下記式(Ⅰ)



又は下記式(ⅠⅠ)



(前記各式中、Rは同一若しくは異なる炭素原子数1乃至14の炭化水素基を表わす。)で表される化合物が挙げられ、それらは単独で用いることも、混合物として用いることも可能である。

[0019] 前記式(Ⅰ)又は式(ⅠⅠ)において、Rで表される炭化水素基としては

、飽和又は不飽和の鎖式炭化水素基、脂環式又は芳香族の環式炭化水素基が例示される。例えば、飽和又は不飽和の鎖式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、エチニル基及びプロペニル基等が挙げられる。

また環式炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基、ベンジル基、ナフチル基及びアントリル基等が挙げられる。

[0020] 前記式 (I) 又は式 (I I) において、R は炭素原子数 1 乃至 4 の炭化水素基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。中でも 4 つのメチル基で構成される、炭酸水素テトラメチルアンモニウムを好適に用いることができる。

[0021] 本発明において、第 4 級アンモニウムの炭酸塩は、30～70 質量%含有する水溶液の形態で入手可能である。特に第 4 級アンモニウムの炭酸塩を水酸化第 4 級アンモニウムに換算した固形分として 20～50 質量%含有する水溶液は、市販品として容易に入手可能である。

[0022] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造に用いられる水可溶性ジルコニウム化合物は、第一工程において前記第 4 級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体に可溶であり、水性媒体に易溶であることが望ましい。そして、第 4 級アンモニウムの炭酸塩に由来する炭酸イオンと安定に存在することが可能な金属化合物又はその加水分解中間体若しくはその加水分解物であることが望ましい。

[0023] 水可溶性ジルコニウム化合物の具体的としては、硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム及びオキシ炭酸ジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。中でも、第 4 級アンモニウムの炭酸塩に由来する炭酸イオンとより安定に存在できるという観点から、オキシ炭酸ジルコニウムを好適に用いることができる。

[0024] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法において、第一工程は、第 4 級アンモニウムの炭酸塩を 3 乃至 50 質量%含有する水性

媒体に、水可溶性ジルコニウム化合物と、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素の水可溶性化合物とを混合し、その際、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が０．２乃至１０原子％となるように調整して水分散体を調製し、次いで、大気圧下にて６０℃以上１１０℃未満で該水分散体を加熱処理する工程である。

[0025] 第一工程に用いられる水性媒体のｐＨは９～１２であり、この水性媒体中の第４級アンモニウムの炭酸塩の含有量は、３乃至５０質量％であり、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上である。

[0026] また、第一工程で調製される水分散体中の水可溶性ジルコニウム化合物の含有量は、 ZrO_2 に換算して１～２０質量％である。

[0027] 第一工程の加熱温度が６０℃未満の場合、前記ジルコニウム化合物及び前記希土類化合物の加水分解が十分に進行しないため、これらを第二工程において水熱処理しても安定な酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは得られない。

また、第一工程の加熱温度を１１０℃以上とする場合、密閉された反応容器を使用する必要があるため、第一工程で前記ジルコニウム化合物及び前記希土類化合物の加水分解時に発生する二酸化炭素等の気体が大気に放出されず、化合物の加水分解が十分に進行していない状態で第二工程の水熱処理を行うことになるため、本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは得られない。

[0028] この第一工程は、１乃至２０時間で行われる。

[0029] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法において、第二工程は、第一工程で加熱処理された水分散体を１１０℃乃至２５０℃で水熱処理する工程である。

[0030] 水熱処理温度は、１１０℃未満では十分な水熱処理の効果が発揮されず、

また250℃以上では耐圧性に優れた特殊な反応装置が必要となるので好ましくない。好ましい水熱処理温度は、110℃以上、又は120℃以上である。また、好ましい水熱処理温度は、250℃未満、又は200℃以下である。

[0031] 第二工程において、水熱処理はオートクレーブ装置を用いて行われ、1乃至20時間で行われる。

[0032] 前記第二工程を経て得られた生成物は、このままでも酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルとして使用できる。また、前記生成物は、限外ろ過装置等を用いて純水を添加しながら洗浄を行うことにより、余剰の塩類を除去することができるため、高純度の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルを得ることができる。

[0033] 前記洗浄工程を経た酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、pH3～10、全金属酸化物濃度3～50質量%、電導度50～10000 μ S/cm、25℃における粘度1～300mPa $\cdot$ s、動的光散乱法により測定された平均粒子径が200nm以下の物性値を有するものである。

[0034] また前記洗浄工程において、第4級アンモニウムの炭酸塩を含む濾水が排出されるが、この濾水中には多量の第4級アンモニウムの炭酸塩成分と若干の金属酸化物成分のみが含まれている。濾水に含まれる第4級アンモニウムの炭酸塩成分は、前記第一工程及び第二工程を経た後にもかかわらず、ほとんど分解せずに元の化合物のままで存在する。したがって、この濾水を単独で又は新しい第4級アンモニウムの炭酸塩と併用したものを水性媒体として、再び本発明の第一工程に用いることが可能である。このように、濾水を繰り返し利用することにより、原料及び廃水処理の両面でコスト低減を図ることができる。

[0035] 本発明により得られる酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、所望により水溶性塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の水溶性無機塩基、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アミ

ルアミン、アリルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、N-エチル-1, 2-ジメチルプロピルアミン、ジアミルアミン、ジアリルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリアリルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化モノメチルトリエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム等の有機塩基を添加剤として含有することができる。

[0036] 本発明により得られる酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、アルカリ性であるが、所望により水溶性の酸、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、スルファミン酸等の有機酸を添加することにより、酸性の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルにすることが可能である。

[0037] 本発明で得られる酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、所望により、前述の水溶性の酸及び水溶性塩基を1種又は2種以上組み合わせて添加することにより、粘度を調整することができる。

[0038] 本発明により得られる酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、蒸発法によって有機溶媒に溶媒置換することにより有機溶媒ゾルとすることができる。これらの有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノール等の低級アルコールが挙げられる。

実施例

[0039] 以下に本発明の実施例を示す。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。物性の測定方法は以下に示す。

〔動的光散乱法による平均粒子径〕

ゾルを分散溶媒で希釈し、溶媒のパラメーターを用いてサブミクロン粒子

アナライザー N 5（ベックマン・コールター社製）にて測定し、キュムラント法にて演算することで平均粒子径を得た。動的光散乱法ではゾル中の粒子の平均粒子径が観測され、粒子同士の凝集があるときはそれらの凝集粒子の平均粒子径が観測される。

〔透過型電子顕微鏡観察〕

透過型電子顕微鏡 J E M - 1 0 1 0（日本電子株式会社製）を用いて、加速電圧 1 0 0 k V にてカーボン支持膜に担持した酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの粒子を観察した。

〔比重〕

浮秤り法（液温 2 5 °C）にて求めた。

〔粘度〕

B 型粘度計（液温 2 5 °C）にて求めた。

〔ジルコニウム元素に対する希土類元素の原子比〕

I C P 発光分光分析装置 S P S 7 8 0 0（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いて、ゾル中の各元素の濃度を測定し、ジルコニウム元素に対する希土類元素の原子比を算出した。

[0040] 実施例 1

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 4 2. 1 質量%を含有する。〕水溶液 8 6 4. 4 g〔水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4. 0 m o l を含有する。〕と、純水 3 3 0. 8 g とを投入して希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（Z r O C O₃、ネオマテリアル社製、Z r O₂に換算して 4 3. 9 質量%を含有する。） 4 4 9. 0 g（Z r として 1. 5 9 8 m o l を含有する。）を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン〔ニッキ（株）製、L a₂O₃として 4 6. 3 質量%を含有する。〕 1. 1 3 g（L a として 0. 0 0 3 2 m o l を含有する。）を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 0. 2 原子%を含有している。この水分散体を 1 0 5 °C まで加

熱し、還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下140℃で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全に水性ゾルとなっていた。次いで、得られた水性ゾルのうち、1103gを限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、($ZrO_2 + La_2O_3$)濃度35.3質量%の高濃度のランタンドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル322gを得た。この得られたゾルは、比重1.442、pH8.4、粘度5.9 mPa·s、動的光散乱法による粒子径は68 nmであった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約7 nmの一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子1個の大きさは20~70 nmであった。また、ゾルの組成を測定するため、ゾル1gに対して70質量%硫酸2gを加え、硫酸の白煙が収まるまで加熱して乾固させた。次いで希硝酸を加えて希釈溶解液を調製した。この希釈溶解液をICP発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として0.2原子%を含有していた。

[0041] 実施例2

2Lのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業(株)製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.1質量%を含有する。〕水溶液864.4g(水酸化テトラメチルアンモニウムとして4.0 molを含有する。)と、純水333.7gとを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末($ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル製、 ZrO_2 に換算して43.9質量%を含有する。)448.3g(Zr として1.598 molを含有する。)を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン〔ニッキ(株)製、 La_2O_3 として46.3質量%を含有する。〕2.8g(La として0.008 molを含有する。)を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として0.50原子%を含有している。この水分散体を105℃まで加熱し、

還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下140℃で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全にゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1121gを限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、($ZrO_2 + La_2O_3$)濃度43.4質量%の高濃度のランタンドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル276gを得た。この得られたゾルは、比重1.593、pH8.6、粘度12mPa・s、動的光散乱法による粒子径は72nmであった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約7nmの一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子1個の大きさは20~80nmであった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例1と同様にしてICP発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として0.6原子%を含有していた。

[0042] 実施例3

2Lのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業(株)製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.1質量%を含有する。〕水溶液864.4g(水酸化テトラメチルアンモニウムとして4.0molを含有する。)と、純水338.7gとを投入して希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末($ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル社製、 ZrO_2 に換算して43.9質量%を含有する。)447.2g(Zr として1.592molを含有する。)を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン〔ニッキ(株)製、 La_2O_3 として46.3質量%を含有する。〕5.6g(La として0.016molを含有する。)を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として1.0原子%を含有している。この水分散体を105℃まで加熱し、還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では混合液はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、

攪拌下 140°C で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全に水性ゾルとなっていた。次いで、得られた水性ゾルのうち、 1055 g を限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、 $(\text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3)$ 濃度 30.9 質量%の高濃度のランタンドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル 335 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.357 、 pH 8.5 、粘度 $5.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、動的光散乱法による粒子径は 80 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 7 nm の一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子1個の大きさは $20\sim 80\text{ nm}$ であった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例1と同様にしてICP発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 1.2 原子%を含有していた。

[0043] 実施例4

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム [多摩化学工業 (株) 製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 42.1 質量%を含有する。] 水溶液 864.4 g (水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4.0 mol を含有する。) と、純水 359.5 g とを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末 ($\text{ZrO}(\text{CO}_3)$ 、ネオマテリアル社製、 ZrO_2 に換算して 43.9 質量%を含有する。) 442.7 g (Zr として 1.576 mol を含有する。) を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン [ニッキ (株) 製、 La_2O_3 として 46.3 質量%を含有する。] 16.9 g (La として 0.048 mol を含有する。) を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 3.1 原子%を含有している。この水分散体を 105°C まで加熱し、還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下 140°C で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全に水性ゾルとなっていた。次いで、得られたゾルの

うち、1110gを限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、($ZrO_2 + La_2O_3$)濃度38.3質量%の高濃度のランタンドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル301gを得た。この得られたゾルは、比重1.488、pH8.6、粘度8mPa·s、動的光散乱法による粒子径は87nmであった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約7nmの一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子1個の大きさは20~80nmであった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例1と同様にしてICP発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として原子3.2原子%を含有していた。

[0044] 実施例5

2Lのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業(株)製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.1質量%を含有する。〕水溶液864.4g(水酸化テトラメチルアンモニウムとして4.0molを含有する。))と、純水389.3gとを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末($ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル社製、 ZrO_2 に換算して43.9質量%を含有する。))435.9g(Zr として1.552molを含有する。))を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン〔ニッキ(株)製、 La_2O_3 として46.3質量%を含有する。〕33.8g(La として0.096molを含有する。))を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として6.2原子%を含有している。この水分散体を105℃まで加熱し、還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下140℃で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、若干の沈降物を除き、ゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1155gを限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、($ZrO_2 + La_2O_3$)濃度38.6質量%の高濃度の

ランタンドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル 285 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.496、pH 8.6、粘度 9 mPa·s、動的光散乱法による粒子径は 104 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 7 nm の一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子 1 個の大きさは 20~80 nm であった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例 1 と同様にして ICP 発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 5.6 原子 % を含有していた。

[0045] 実施例 6

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム [多摩化学工業 (株) 製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 42.1 質量 % を含有する。] 水溶液 864.4 g (水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4.0 mol を含有する。) と、純水 395.4 g とを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末 ($ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル製、 ZrO_2 に換算して 43.9 質量 % を含有する。) 442.7 g (Zr として 1.552 mol を含有する。) を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン [ニッキ (株) 製、 La_2O_3 として 46.3 質量 % を含有する。] 16.9 g (La として 0.048 mol を含有する。)、炭酸イットリウム [日本イットリウム (株) 製、 Y_2O_3 として 58.7 質量 % を含有する。] 9.23 g (Y として 0.048 mol) を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 3.1 原子 %、ジルコニウム元素に対するイットリウム元素の原子比として 3.1 原子 % を含有している。この水分散体を 105℃ まで加熱し、還流しながら 6 時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下 140℃ で 6 時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全にゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1026 g を限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行

って、 $(ZrO_2 + La_2O_3 + Y_2O_3)$ 濃度 32.1 質量%の高濃度のランタン・イットリウムドープ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル 305 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.379、pH 8.5、粘度 11 mPa・s、動的光散乱法による粒子径は 82 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 6 nm の一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子 1 個の大きさは 10~80 nm であった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例 1 と同様にして ICP 発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 3.8 原子%、ジルコニウム元素に対するイットリウム元素の原子比として 4.4 原子%を含有していた。

[0046] 実施例 7

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 42.1 質量%を含有する。〕水溶液 864.4 g（水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4.0 mol を含有する。）と、純水 363.8 g とを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ $ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル製、 ZrO_2 に換算して 43.9 質量%を含有する。）442.7 g（ Zr として 1.576 mol を含有する。）を添加した。添加終了後、続けて炭酸ネオジム八水和物〔関東化学（株）製、 Nd_2O_3 として 54.9 質量%を含有する。〕14.7 g（ Nd として 0.048 mol を含有する。）を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するネオジム元素の原子比として 3.0 原子%を含有している。この水分散体を 105℃まで加熱し、還流しながら 6 時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下 140℃で 6 時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全にゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1050 g を限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、 $(ZrO_2 + Nd_2O_3)$ 濃度 35.3 質量%の

高濃度のネオジムドーパ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル 298 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.441、pH 8.7、粘度 8 mPa · s、動的光散乱法による粒子径は 79 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 7 nm の一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子 1 個の大きさは 20 ~ 80 nm であった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例 1 と同様にして ICP 発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するネオジム元素の原子比として 3.9 原子% を含有していた。

[0047] 実施例 8

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム [多摩化学工業 (株) 製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 42.1 質量% を含有する。] 水溶液 864.4 g (水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4.0 mol を含有する。) と、純水 363.8 g とを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末 ($ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル製、 ZrO_2 に換算して 43.9 質量% を含有する。) 435.9 g (Zr として 1.552 mol を含有する。) を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン [ニッキ (株) 製、 La_2O_3 として 46.3 質量% を含有する。] 16.9 g (La として 0.048 mol を含有する。)、炭酸ネオジム八水和物 [関東化学 (株) 製、 Nd_2O_3 として 54.9 質量% を含有する。] 14.7 g (Nd として 0.048 mol を含有する。) を投入した。この水分散体はジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 3.1 原子%、ジルコニウム元素に対するネオジム元素の原子比として 3.1 原子% を含有している。この水分散体を 105℃ まで加熱し、還流しながら 6 時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下 140℃ で 6 時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、若干の沈降物を除き、ゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1026 g を限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び

濃縮を行って、($ZrO_2 + La_2O_3 + Nd_2O_3$) 濃度 29.8 質量%の高濃度のランタン・ネオジムドーパ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル 307 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.345、pH 8.8、粘度 9 mPa·s、動的光散乱法による粒子径は 130 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 7 nm の一次粒子が凝集や結合した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子 1 個の大きさは 10~100 nm であった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例 1 と同様にして ICP 発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として 2.7 原子%、ジルコニウム元素に対するネオジム元素の原子比として 3.0 原子%を含有していた。

[0048] 比較例 1

2 L のガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して 42.1 質量%を含有する。〕水溶液 864.4 g（水酸化テトラメチルアンモニウムとして 4.0 mol を含有する。）と、純水 328.7 g とを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ $ZrOCO_3$ 、ネオマテリアル製、 ZrO_2 に換算して 43.9 質量%を含有する。）449.4 g（ Zr として 1.6 mol を含有する。）を添加した。この水分散体を 105℃まで加熱し、還流しながら 6 時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下 140℃で 6 時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、未溶解物もなく完全にゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1005 g を限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、 ZrO_2 濃度 43.9 質量%の高濃度の酸化ジルコニウムの水性ゾル 267 g を得た。この得られたゾルは、比重 1.441、pH 9.5、粘度 8 mPa·s、動的光散乱法による粒子径は 74 nm であった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約 7 nm の一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子 1 個

の大きさは20～70nmであった。

[0049] 比較例2

2Lのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.1質量%を含有する。〕水溶液864.4g（水酸化テトラメチルアンモニウムとして4.0molを含有する。）と、純水359.5gとを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ZrOCO₃、ネオマテリアル製、ZrO₃に換算して43.9質量%を含有する。）442.7g（Zrとして1.576molを含有する。）を添加した。添加終了後、続けて炭酸ランタン〔ニッキ（株）製、La₂O₃として46.3質量%を含有する。〕16.9g（Laとして0.048molを含有する。）を投入した。この水分散体は、ジルコニウム元素に対するランタン元素の原子比として3.0原子%を含有している。この水分散体をそのまま約20℃で6時間攪拌した。この攪拌終了時点では、水分散体はスラリー状であった。このスラリーをステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下140℃で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、多量の未溶解物があり、放置すると沈降物が発生し、均一に分散した酸化ジルコニウムの水性ゾルは得られなかった。

[0050] 比較例3

2Lのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム〔多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.1質量%を含有する。〕水溶液864.4g（水酸化テトラメチルアンモニウムとして4.0molを含有する。）と、純水411.7gとを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ZrOCO₃、ネオマテリアル製、ZrO₂に換算して43.9質量%を含有する。）435.9g（Zrとして1.552molを含有する。）を添加した。添加終了後、続けて炭酸セリウム（ネオマテリアル製、CeO₂として50.6質量%を含有する。）16.3g（Ceとして0.048molを含有する。）を

投入した。この水分散体は、ジルコニウム元素に対するセリウム元素の原子比として3.1原子%を含有している。

この水分散体を105℃まで加熱し、還流しながら6時間熟成した。この熟成終了時点では水分散体はスラリー状であった。このスラリーを、ステンレス製オートクレーブ容器に移し替え、攪拌下140℃で6時間の水熱処理を行った。この反応後に得られたものは、若干の沈降物を除き、ゾル化していた。次いで、得られたゾルのうち、1045gを限外ろ過装置を使用して、純水を徐々に添加しながら、ゾルの洗浄及び濃縮を行って、 $(ZrO_2 + CeO_2)$ 濃度23.0質量%の高濃度のセリウムドーパ酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル228gを得た。この得られたゾルは、比重1.247、pH8.8、粘度5mPa・s、動的光散乱法による粒子径は110nmであった。透過型電子顕微鏡により粒子を確認したところ、約7nmの一次粒子が凝集した凝集粒子がほとんどで、その凝集粒子1個の大きさは20～90nmであった。また、ゾルの組成を測定するため、実施例1と同様にICP発光分光分析装置で測定したところ、ジルコニウム元素に対するセリウム元素の原子比として3.3原子%を含有していた。

[0051] [耐熱性の評価]

酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの耐熱性を比表面積の観点で評価した。比表面積は、ゾルを110℃で乾燥し、粉碎した後、所定の温度で5時間加熱処理して得た粉末をBET (Brunauer Emmett Teller) 1点法により測定した。尚、測定装置としてマウンテック社製 HM-1208を用いた。

実施例1乃至8で得られた希土類元素がドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子は、いずれも空气中1000℃で5時間熱処理された後の比表面積が10m²/g以上であり、高い耐熱性を有していた。一方、比較例1、3で得られた酸化ジルコニウムコロイド粒子では、空气中1000℃で5時間熱処理された後の比表面積は10m²/g未満であり、耐熱性が低かった。また、比較例2では均一に分散した酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル

が得られなかったため、コロイド粒子としての耐熱性を評価できなかった。

[0052]

[表1]

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3
仕込	La/Zr(原子%)	0.2	0.5	1.0	3.1	6.2	3.1	—	3.1	—	—
	Nd/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	—
	(La+Nd)/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	3.1	—	—	—	—
	Ce/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.1
加熱処理	第一工程(°C)	105	105	105	105	105	105	105	105	20	105
	第二工程(°C)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
生成物	La/Zr(原子%)	0.2	0.6	1.2	3.2	5.6	3.8	—	2.7	—	—
	Nd/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	3.9	—	—	—
	(La+Nd)/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	4.4	—	—	—	—
	Ce/Zr(原子%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.3
1000°C焼成	比表面積(m ² /g)	12.1	14.1	19.0	28.4	25.7	29.6	24.6	23.3	5.8	8.0

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルは、高い耐熱性を有し、排ガス浄化触媒のバインダーとして好適に用いることができる。その他、触媒担体、セラミックスの原料、燃料電池材料、コーティング剤、鋳型のバインダー、耐火物バインダー等に利用できる。

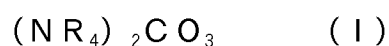
請求の範囲

[請求項1] ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素が酸化ジルコニウムにドーパされた酸化ジルコニウムコロイド粒子であって、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%であり、且つ動的光散乱法により測定された粒子径が50乃至200nmの酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル。

[請求項2] 空气中1000℃で5時間熱処理された後の比表面積が10m²/g以上である、請求項1に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾル。

[請求項3] 第4級アンモニウムの炭酸塩を3乃至50質量%含有する水性媒体に、水可溶性ジルコニウム化合物と、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素の水可溶性化合物とを混合し、その際、ジルコニウム元素に対する該希土類元素の原子比が0.2乃至10原子%となるように調整して水分散体を調製し、次いで、大気圧下にて60℃以上110℃未満で該水分散体を加熱処理する第一工程と、第一工程で加熱処理された水分散体を110℃乃至250℃で水熱処理する第二工程とを含む、請求項1又は請求項2に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法。

[請求項4] 前記第4級アンモニウムの炭酸塩が下記式(Ⅰ)



又は下記式(Ⅱ)



（前記各式中、Rは同一若しくは異なる炭素原子数1乃至14の炭化水素基を表わす。）で表される化合物若しくはそれらの混合物である、請求項3に記載の酸化ジルコニウムコロイド粒子の水性ゾルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/02(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J13/00(2006.01)i, B01J23/10(2006.01)i, F01N3/10(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)

C01G25/02, B01D53/86, B01J13/00, B01J23/10, F01N3/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	WO 2007/142116 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims 2, 4, 7 to 8; paragraphs [0005], [0025]; example 1 & US 2009/0148380 A1 & EP 2033939 A1	1-4
Y	JP 2004-275919 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims 1, 3; paragraph [0026] (Family: none)	1-4

☒ 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
27 March, 2012 (27.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-184339 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 August 2008 (14.08.2008), claim 1; paragraph [0008] (Family: none)	1-4
A	WO 2006/019004 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), claims 1 to 2, 5, 7 to 10; paragraph [0032]; example 8 & US 2008/0138272 A1 & US 7553474 B2 & EP 1798201 A1	1, 3-4
A	JP 05-170442 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 July 1993 (09.07.1993), entire text (Family: none)	1, 3-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G25/02 (2006.01)i, B01D53/86 (2006.01)i, B01J13/00 (2006.01)i, B01J23/10 (2006.01)i, F01N3/10 (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 (I P C))

Int.Cl. C01G25/02, B01D53/86, B01J13/00, B01J23/10, F01N3/10

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/142116 A1 (日産化学工業株式会社) 2007. 12. 13, 請求項 2, 4, 7-8 【0005】, 【0025】, 実施例 1 & US 2009/0148380 A1 & EP 2033939 A1	1-4
Y	JP 2004-275919 A (株式会社豊田中央研究所) 2004. 10. 07, 請求項 1, 3, 【0026】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2008-184339 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008. 08. 14, 請求項 1, 【0008】 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

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)

磯部 香

4 G

3 6 3 7

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	WO 2006/019004 A1 (日産化学工業株式会社) 2006.02.23, 請求項 1-2, 5, 7-10, 【0032】, 実施例 8 & US 2008/0138272 A1 & US 7553474 B2 & EP 1798201 A1	1, 3-4
A	JP 05-170442 A (日産化学工業株式会社) 1993.07.09, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-4