

(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
2022年8月18日(18.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/172584 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/10 (2006.01) **B01J 23/10** (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046309

(22) 国際出願日: 2021年12月15日(15.12.2021)

(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 2021-019249 2021年2月9日(09.02.2021) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 隆広(SATO Takahiro); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 渡邊 覚史(WATANABE Satoshi); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 中村 行孝, 外(NAKAMURA Yukitaka et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複合酸化物及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a sufficiently pulverized $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -based composite oxide; and a method for producing said $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -based composite oxide. Provided are: a composite oxide comprising a zirconium element, a cerium element, and optionally, other rare-earth metal elements, wherein the D_{50} and D_{90} of said composite oxide, as measured by a laser diffraction and scattering-type particle size distribution measurement method, are at most $0.5\ \mu\text{m}$ and at most $1\ \mu\text{m}$, respectively; and a method for producing said composite oxide.

(57) 要約: 本発明は、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物及び該 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物の製造方法を提供することを目的とし、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化物であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される前記複合酸化物の D_{50} 及び D_{90} がそれぞれ $0.5\ \mu\text{m}$ 以下及び $1\ \mu\text{m}$ 以下である複合酸化物、並びに、該複合酸化物の製造方法を提供する。



WO 2022/172584 A1

明 細 書

発明の名称：複合酸化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セリウム元素及びジルコニウム元素を含む複合酸化物（以下「 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物」という場合がある。）及び該複合酸化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車、バイク等の内燃機関から排出される排ガス中には、炭化水素（ HC ）、一酸化炭素（ CO ）、窒素酸化物（ NO_x ）等の有害成分が含まれている。これらの有害成分を浄化して無害化する排ガス浄化用触媒として、 HC 及び CO を酸化して水及び二酸化炭素に変換するとともに、 NO_x を還元して窒素に変換する触媒活性を有する三元触媒が使用されている。

[0003] 排ガス中の酸素濃度の変動を緩和して HC 、 CO 、 NO_x 等を効率よく浄化するために、三元触媒の構成材料として、酸素貯蔵能（ $\text{OSC: Oxygen Storage Capacity}$ ）を有する材料（ OSC 材料）、例えば、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物が使用されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物の製造方法が記載されている。特許文献1では、塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化プラセオジム及び水を混合した後、ペルオキソ二硫酸アンモニウムを添加して硫酸塩を含むスラリーを得、得られたスラリーにアンモニア水を加えて水酸化物を含むスラリーを得、得られたスラリーをろ過洗浄してケーキを得、得られたケーキを焼成して $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を製造している。

[0005] 排ガス中には、 HC 、 CO 、 NO_x 等の有害成分とともに、粒子状物質（ $\text{PM: Particulate Matter}$ ）が含まれており、大気汚染の原因となることが知られている。例えば、ガソリンエンジン搭載車両において採用されている直噴エンジン（ $\text{GDI: Gasoline Direct}$

t Injection engine) は、低燃費かつ高出力であるが、従来のポート噴射式エンジンと比較して排ガス中のPMの排出量が多いことが知られている。PMに関する環境規制に対応するため、GDI等のガソリンエンジン搭載車両においても、ディーゼルエンジン搭載車両と同様、PM捕集機能を有するフィルタ (GPF: Gasoline Particulate Filter) の設置が求められている。

[0006] GPFとして、例えば、ウォールフロー型と呼ばれる構造を有する基材が使用されている。ウォールフロー型基材は、排ガス流通方向に延在する流入側セルと、排ガス流通方向に延在する流出側セルと、流入側セルと流出側セルとを仕切る多孔質の隔壁とを備える。流入側セルでは、排ガス流通方向の排ガス流入側の端部が開口しており、排ガス流通方向の排ガス流出側の端部が閉塞している。流出側セルでは、排ガス流通方向の排ガス流入側の端部が閉塞しており、排ガス流通方向の排ガス流出側の端部が開口している。流入側セルの排ガス流入側の端部 (開口部) からウォールフロー型基材内に流入した排ガスは、多孔質の隔壁を通過して、流出側セルの排ガス流出側の端部 (開口部) から流出する。排ガスが多孔質の隔壁を通過する際、排ガス中のPMは隔壁の細孔内に捕集される。

[0007] 通常、排ガス浄化用触媒の搭載スペースは限られているため、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒をGPFに担持させて、PMの捕集とともに、HC、CO、NO_x等の有害成分の浄化を行うことが検討されている。

[0008] 例えば、特許文献2には、ウォールフロー型基材における多孔質の隔壁内に触媒層を形成することが記載されている。特許文献2では、Pd担持アルミナ粉末、Rh担持ジルコニアランタン修飾アルミナ粉末及びCeO₂-ZrO₂系複合酸化物粉末を含むスラリーをボールミルで粉碎し、D₉₀が3.0 μmであるスラリーを得、得られたスラリーを多孔質の隔壁内に含浸させ、触媒層を形成している。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2018-047425号公報

特許文献2：特開2019-198838号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を多孔質の隔壁内に含浸させるためには、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物の微粒化が必要である。微粒化が不十分な $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を多孔質の隔壁内に含浸させると、多孔質の隔壁の細孔が閉塞され、圧力損失が上昇するからである。

[0011] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、焼成過程により焼結が生じるため、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を得ることができない。

[0012] また、特許文献2に記載されるように、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を乾式又は湿式粉碎しても、通常、数 μm レベルの D_{90} しか実現することができず、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を得ることができない。

[0013] また、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を篩で分級しても、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物を得ることができない。

[0014] そこで、本発明は、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物及び該 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系複合酸化物の製造方法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

[0015] 上記課題を解決するために、本発明は、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化物であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される前記複合酸化物の D_{50} 及び D_{90} がそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ 以下及び $1\mu\text{m}$ 以下である、前記複合酸化物を提供する。

[0016] また、本発明は、以下の工程：

(a) 水と、ジルコニウム塩と、セリウム塩と、場合によりその他の希土類

金属塩とを含む原料液を準備する工程；

(b) 前記原料液に、硫酸イオンを含む水溶液及び水に溶解して硫酸イオンを生じ得る化合物から選択される第1の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素を含む第1の沈殿物を形成させ、前記第1の沈殿物を含む第1のスラリーを得る工程；

(c) 前記第1のスラリーに対して湿式粉碎処理を行う工程；

(d) 前記湿式粉碎処理後の前記第1のスラリーに、水酸化物イオンを含む水溶液及び水に溶解して水酸化物イオンを生じ得る化合物から選択される第2の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む第2の沈殿物を形成させ、前記第2の沈殿物を含む第2のスラリーを得る工程；

(e) 前記第2のスラリーからケーキを得る工程；並びに

(f) 前記ケーキを焼成し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化物を製造する工程を含む、複合酸化物の製造方法を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、十分に微粒化された $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 系複合酸化物及び該 $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 系複合酸化物の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について説明する。なお、本明細書において、別段規定される場合を除き、「その他の希土類金属元素」は、セリウム元素以外の希土類金属元素を、「その他の希土類金属イオン」は、セリウムイオン以外の希土類金属イオンを、「その他の希土類金属塩」は、セリウム塩以外の希土類金属塩を、「その他の水溶性希土類金属塩」は、水溶性セリウム塩以外の水溶性希土類金属塩を意味する。

[0019] <<複合酸化物>>

本発明の複合酸化物は、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む。

[0020] 本発明の複合酸化物に含まれるジルコニウム元素の酸化ジルコニウム (ZrO_2) 換算量は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準として、好ましくは20質量%以上90質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上80質量%以下、さらに一層好ましくは40質量%以上70質量%以下である。

[0021] 本発明の複合酸化物に含まれるセリウム元素の酸化セリウム (CeO_2) 換算量は、複合酸化物の酸素貯蔵能を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準として、好ましくは5質量%以上70質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上50質量%以下、さらに一層好ましくは15質量%以上40質量%以下である。

[0022] ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算量の、セリウム元素の酸化セリウム換算量に対する比（質量比）は、複合酸化物における酸素貯蔵能と耐熱性とのバランスを図る観点から、好ましくは0.5以上8以下、さらに好ましくは1以上7以下、さらに一層好ましくは1.1以上5以下である。

[0023] 本発明の複合酸化物は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、1種類、2種類又は3種類以上のその他の希土類金属元素を含むことが好ましい。その他の希土類金属元素は、例えば、イットリウム元素、プラセオジム元素、スカンジウム元素、ランタン元素、ネオジム元素、サマリウム元素、ユーロピウム元素、ガドリニウム元素、テルビウム元素、ジスプロシウム元素、ホルミウム元素、エルビウム元素、ツリウム元素、イッテルビウム元素、ルテチウム元素等から選択することができるが、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素から選択することが好ましい。本発明の複合酸化物は、例えば、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素から選択される1種類、2種類又は3種類の希土類金属元素を含むことができる。

[0024] 本発明の複合酸化物に含まれるその他の希土類金属元素の酸化物換算量（本発明の複合酸化物が2種類以上のその他の希土類金属元素を含む場合、当該2種類以上のその他の希土類金属元素の酸化物換算の合計量）は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準とし

て、好ましくは5質量%以上35質量%以下、さらに好ましくは7質量%以上30質量%以下、さらに一層好ましくは10質量%以上25質量%以下である。なお、その他の希土類金属元素の酸化物は、プラセオジム元素及びテルビウム元素を除いてセスキ酸化物(L_nO_3 、 L_n は希土類金属元素を表す)であり、酸化プラセオジムは通常 Pr_6O_{11} であり、酸化テルビウムは通常 Tb_4O_7 である。

[0025] 本発明の複合酸化物がランタン元素を含む場合、本発明の複合酸化物に含まれるランタン元素の酸化ランタン(La_2O_3)換算量は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準として、好ましくは0.1質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上25質量%以下、さらに一層好ましくは1質量%以上20質量%以下である。

[0026] 本発明の複合酸化物がネオジム元素を含む場合、本発明の複合酸化物に含まれるネオジム元素の酸化ネオジム(Nd_2O_3)換算量は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準として、好ましくは0.1質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上25質量%以下、さらに一層好ましくは1質量%以上20質量%以下である。

[0027] 本発明の複合酸化物がプラセオジム元素を含む場合、本発明の複合酸化物に含まれるプラセオジム元素の酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})換算量は、複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、本発明の複合酸化物の質量を基準として、好ましくは0.1質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上25質量%以下、さらに一層好ましくは1質量%以上20質量%以下である。

[0028] 本発明の複合酸化物において、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムは、固溶体相に加えて、それぞれ、単独相(酸化セリウム単独相又は酸化ジルコニウム単独相)を形成していてもよい。

[0029] 本発明の複合酸化物において、その他の希土類金属元素又はその酸化物は

、酸化セリウム及び／又は酸化ジルコニウムとともに固溶体相を形成していてもよいし、単独相を形成していてもよい。

[0030] 本発明の複合酸化物のバルク組成（本発明の複合酸化物の全体における各金属元素の酸化物換算の質量％）は、蛍光X線分析法により分析することができる。蛍光X線分析法によるバルク組成分析は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。

[0031] 本発明の複合酸化物は、好ましくは、粉末状である。

[0032] 本発明の複合酸化物の D_{50} は、ウォールフロー型基材における多孔質の隔壁内に複合酸化物を含浸させた際に、多孔質の隔壁の細孔の閉塞及びそれによって生じる圧力損失の上昇を抑制する観点から、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下、さらに一層好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下である。下限は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ である。

[0033] 本発明の複合酸化物の D_{90} は、ウォールフロー型基材における多孔質の隔壁内に複合酸化物を含浸させた際に、多孔質の隔壁の細孔の閉塞及びそれによって生じる圧力損失の上昇を抑制する観点から、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに一層好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以下である。下限は、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ である。

[0034] 本発明の複合酸化物の D_{50} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定法によって得られた本発明の複合酸化物の体積基準の粒度分布において、累積体積が50％及び90％となる粒径である。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。

[0035] 本発明の複合酸化物は、高温の排ガスに曝露されても比表面積を維持できることが好ましく、大気中、 1000°C で3時間、熱処理した後にBET法によって測定される本発明の複合酸化物の比表面積は、好ましくは $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $22\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに一層好ましくは $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。上限は、好ましくは $90\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

m^2/g である。

[0036] B E T 法による比表面積の測定は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。

[0037] 本発明の複合酸化物がその他の希土類金属元素を含む場合、複合酸化物の耐熱性を向上させ、高温の排ガスに曝露されても複合酸化物の比表面積を維持する観点から、本発明の複合酸化物の表面におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％は、本発明の複合酸化物の全体におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％よりも大きいことが好ましい。すなわち、その他の希土類金属元素の酸化物は、本発明の複合酸化物の表面に豊富に存在していることが好ましい。複合酸化物の表面に存在するその他の希土類金属元素は、複合酸化物が高温の排ガスに曝露された際に生じる CeO_2 結晶成長を抑制することにより、複合酸化物の耐熱性を向上させ、複合酸化物の比表面積を維持することができる。複合酸化物の表面に存在するその他の希土類金属元素は、 CeO_2 結晶成長の障壁となり、 CeO_2 結晶成長を抑制すると考えられる。この効果は、ランタン元素等のイオン半径の大きい元素ほど、大きくなると考えられる。

[0038] 本発明の複合酸化物がその他の希土類金属元素を含む場合、複合酸化物の耐熱性を向上させ、高温の排ガスに曝露されても複合酸化物の比表面積を維持する観点から、本発明の複合酸化物の表面におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％は、本発明の複合酸化物の全体におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％の 0.80 倍以上であることが好ましく、0.83 倍以上であることがさらに好ましく、0.85 倍以上であることがさらに一層好ましい。上限は、好ましくは 3.0 倍、さらに好ましくは 2.0 倍である。

[0039] 本発明の複合酸化物の表面におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％の測定は、X線光電子分光法により行うことができる。X線光電子分光法は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。なお、本発明の複合酸化物の表面におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％

は、本発明の複合酸化物の表面における金属元素の酸化物換算の合計質量を基準とする（本発明の複合酸化物の表面における金属元素の酸化物換算の質量%の合計は100質量%である）。また、本発明の複合酸化物が2種類以上のその他の希土類金属元素を含む場合、その他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%は、当該2種類以上のその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%の合計である。

[0040] 本発明の複合酸化物の全体におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%の測定は、蛍光X線分析法により行うことができる。蛍光X線分析法は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。なお、本発明の複合酸化物の全体におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%は、本発明の複合酸化物の全体における金属元素の酸化物換算の合計質量を基準とする（本発明の複合酸化物の全体における金属元素の酸化物換算の合計質量%は100質量%である）。また、本発明の複合酸化物が2種類以上のその他の希土類金属元素を含む場合、その他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%は、当該2種類以上のその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量%の合計である。

[0041] 本発明の複合酸化物は、排ガス浄化用触媒の成分として使用することができる。

[0042] 一実施形態において、排ガス浄化用触媒は、本発明の複合酸化物と、該複合酸化物に担持された1種類又は2種類以上の貴金属元素とを含む。排ガス浄化用触媒に含まれる本発明の複合酸化物及び貴金属元素の量は適宜調整することができる。

[0043] 貴金属元素は、例えば、パラジウム元素、白金元素、ロジウム元素等から選択することができる。貴金属元素は、触媒活性成分として機能し得る形態、例えば、貴金属、貴金属元素を含む合金、貴金属元素を含む化合物（例えば、貴金属元素の酸化物）等の形態で本発明の複合酸化物に担持される。触媒活性成分は、排ガス浄化性能を高める観点から、粒子状であることが好ましい。

- [0044] 排ガス浄化用触媒は、貴金属元素を担持するための担体成分を含んでいてもよい。担体成分は、好ましくは、多孔質体である。担体成分は、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、アルミノ－シリケート類、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－クロミア、アルミナ－セリア等から選択することができる。
- [0045] 排ガス浄化用触媒は、安定剤、バインダー等のその他の成分を含んでいてもよい。
- [0046] 「担持」は、貴金属元素が本発明の複合酸化物の外表面又は細孔内表面に物理的又は化学的に吸着又は保持されている状態を意味する。貴金属元素が本発明の複合酸化物に担持されていることは、例えば、排ガス浄化用触媒の断面をEDS（エネルギー分散型分光器）で分析して得られた元素マッピングにおいて、本発明の複合酸化物と貴金属元素とが同じ領域に存在することにより確認することができる。
- [0047] 一実施形態において、排ガス浄化用触媒は、ペレット状等の形状を有する成形体である。この実施形態に係る排ガス浄化用触媒は、例えば、排ガス浄化用触媒組成物を乾燥し、焼成することにより製造することができる。乾燥温度、乾燥時間、焼成温度及び焼成時間は適宜調整することができる。焼成は、例えば、大気雰囲気下で行うことができる。
- [0048] 別の実施形態において、排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材に形成された触媒層とを備え、該触媒層は、本発明の複合酸化物と、本発明の複合酸化物に担持された1種類又は2種類以上の貴金属元素とを含む。
- [0049] 基材は、公知の排ガス浄化用触媒において使用されている基材の中から適宜選択することができる。基材の材質は、例えば、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ムライト（ $3Al_2O_3-2SiO_2$ ）、コージェライト（ $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$ ）、チタン酸アルミニウム（ Al_2TiO_5 ）、炭化ケイ素（ SiC ）等のセラミックス、ステンレス等の金属材料等から選択することができる。基材の形状は、例えば、ハニカム状、ペレット状、球状等から選択することができる。

[0050] 基材は、好ましくは、ウォールフロー型基材である。ウォールフロー型基材は、排ガス流通方向に延在する流入側セルと、排ガス流通方向に延在する流出側セルと、流入側セルと流出側セルとを仕切る多孔質の隔壁とを備える。流入側セルでは、排ガス流通方向の排ガス流入側の端部が開口しており、排ガス流通方向の排ガス流出側の端部が閉塞している。流出側セルでは、排ガス流通方向の排ガス流入側の端部が閉塞しており、排ガス流通方向の排ガス流出側の端部が開口している。流入側セルの排ガス流入側の端部（開口部）からウォールフロー型基材内に流入した排ガスは、多孔質の隔壁を通過して、流出側セルの排ガス流出側の端部（開口部）から流出する。排ガスが多孔質の隔壁を通過する際、排ガス中のPMは隔壁の細孔内に捕集される。

[0051] 基材がウォールフロー型基材である場合、圧力損失の上昇を抑制する観点から、触媒層は、ウォールフロー型基材における多孔質の隔壁内に形成されることが好ましい。

[0052] 触媒層は、排ガス浄化用触媒組成物を基材に塗工した後、乾燥し、焼成することにより形成することができる。乾燥温度、乾燥時間、焼成温度及び焼成時間は適宜調整することができる。焼成は、例えば、大気雰囲気下で行うことができる。

[0053] 排ガス浄化用触媒の製造に使用される排ガス浄化用触媒組成物は、例えば、本発明の複合酸化物と貴金属元素の塩とを含むスラリーである。貴金属元素の塩は、例えば、硝酸塩、アンミン錯体塩、塩化物等から選択することができる。分散液に含まれる溶媒は、例えば、水、有機溶媒等から選択することができる。

[0054] <<複合酸化物の製造方法>>

本発明の複合酸化物は、工程（a）～（f）を含む方法により製造することができる。以下、工程（a）～（f）について説明する。

[0055] 工程（a）

工程（a）は、水と、ジルコニウム塩と、セリウム塩と、場合によりその他の希土類金属塩とを含む原料液を準備する工程である。

- [0056] 原料液に含まれる水は、イオン交換水等の純水であることが好ましい。原料液は、水以外の溶媒を含んでいてもよい。水以外の溶媒は、例えば、アルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒から選択することができる。原料液に含まれる有機溶媒の量は、ジルコニウム塩、セリウム塩及び場合によりその他の希土類金属塩が原料液に溶解可能である限り特に限定されないが、原料液の体積を基準として、通常20 vol %以下、好ましくは10 vol %以下である。
- [0057] 原料液に含まれるジルコニウム塩、セリウム塩及びその他の希土類金属塩はすべて水溶性塩である。なお、本発明は、工程（a）で準備される原料液がその他の希土類金属塩を含まない実施形態も包含し、工程（a）で準備される原料液がその他の希土類金属塩を含まない実施形態において、「ジルコニウム塩、セリウム塩及びその他の希土類金属塩がすべて水溶性塩である」は、セリウム塩及びジルコニウム塩がともに水溶性塩であることを意味する。
- [0058] 20℃の水に対する水溶性塩の溶解度（20℃の水100gに溶解可能な水溶性塩の質量）は、好ましくは1.0g以上、さらに好ましくは2.0g以上、さらに一層好ましくは5.0g以上であり、20℃の水に対する水難溶性塩の溶解度（20℃の水100gに溶解可能な水難溶性塩の質量）は、好ましくは1.0g未満、さらに好ましくは0.5g以下、さらに一層好ましくは0.1g以下である。
- [0059] 水溶性ジルコニウム塩は、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム等から選択することができるが、硝酸根等の混入による複合酸化物の耐熱性の低下を防止する観点及び入手が容易である観点から、オキシ塩化ジルコニウム又は塩化ジルコニウムが好ましく、オキシ塩化ジルコニウムがさらに好ましい。原料液は、2種類以上の水溶性ジルコニウム塩を含んでいてもよい。原料液に含まれる水溶性ジルコニウム塩の量は、工程（f）で製造される複合酸化物に含まれるジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算量が所

望の範囲内となるように適宜調整される。

[0060] 水溶性セリウム塩は、例えば、塩化セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム（ⅠⅠⅠ）、酢酸セリウム等から選択することができるが、硝酸根等の混入による複合酸化物の耐熱性の低下を防止する観点及び入手が容易である観点から、塩化セリウムが好ましい。原料液は、2種類以上の水溶性セリウム塩を含んでいてもよい。原料液に含まれる水溶性セリウム塩の量は、工程（f）で製造される複合酸化物に含まれるセリウム元素の酸化セリウム換算量が所望の範囲内となるように適宜調整される。

[0061] その他の水溶性希土類金属塩は、例えば、セリウム元素以外の希土類金属元素の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等から選択することができるが、硝酸根等の混入による複合酸化物の耐熱性の低下を防止する観点及び入手が容易である観点から、セリウム元素以外の希土類金属元素の塩化物（例えば、塩化ランタン、塩化ネオジム元素、塩化プラセオジム等）が好ましい。希土類金属元素の硫酸塩は、好ましくは、3価の希土類金属元素の硫酸塩である。原料液は、2種類又は3種類以上のその他の水溶性希土類金属塩を含んでいてもよい。原料液に含まれるその他の水溶性希土類金属塩の種類及び量は、工程（f）で製造される複合酸化物に含まれるその他の希土類金属元素の酸化物換算量が所望の範囲内となるように適宜調整される。

[0062] 工程（b）

工程（b）は、工程（a）で準備された原料液に、硫酸イオンを含む水溶液及び水に溶解して硫酸イオンを生じ得る化合物から選択される第1の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素を含む第1の沈殿物を形成させ、第1の沈殿物を含む第1のスラリーを得る工程である。

[0063] 原料液には、水溶性塩の電離により生じた金属イオン（ジルコニウムイオン、セリウムイオン及び場合によりその他の希土類金属イオン）が含まれている。原料液に添加される第1の沈殿剤は、ジルコニウムイオンを塩基性硫酸ジルコニウムとして沈殿させる沈殿剤であり、硫酸イオンを含む水溶液及び水に溶解して硫酸イオンを生じ得る化合物から選択される。水に溶解して

硫酸イオンを生じ得る化合物は、例えば、硫酸アンモニウム、硫酸、アルカリ金属硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等）、硫酸セリウム（ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、希土類金属硫酸塩等から選択することができるが、セリウム元素、ジルコニウム元素及び酸素元素によって形成される固溶体相（例えば、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの固溶体相）の均一性を高める観点並びに入手が容易である観点から、硫酸アンモニウム、硫酸又はアルカリ金属硫酸塩が好ましく、硫酸アンモニウムがさらに好ましい。希土類金属硫酸塩は、好ましくは、3価の希土類金属硫酸塩である。硫酸イオンを含む水溶液は、例えば、水に溶解して硫酸イオンを生じ得る化合物を水（例えば、イオン交換水等の純水）に溶解することにより得ることができる。

[0064] 原料液に第1の沈殿剤を添加すると、ジルコニウム元素を含む第1の沈殿物が形成され、第1の沈殿物を含む第1のスラリーが得られる。ジルコニウム元素は、塩基性硫酸ジルコニウムの形態で第1の沈殿物に含まれている。塩基性硫酸ジルコニウムは、第1の沈殿剤によって形成された水難溶性ジルコニウム塩である。

[0065] 塩基性硫酸ジルコニウムの形成反応の遅延化に起因する凝集粒子の生成を抑制する観点から、第1の沈殿剤を添加する際の原料液の温度は、好ましくは70℃以上100℃以下、さらに好ましくは80℃以上100℃以下、さらに一層好ましくは85℃以上100℃以下である。

[0066] 塩基性硫酸ジルコニウムを十分に析出させるとともに、過剰な硫酸イオンによる悪影響を抑止し、工程（f）で製造される複合酸化物の耐熱性を向上させる観点から、原料液中の硫酸イオンのモル量が原料液中のジルコニウム元素のモル量の0.4倍以上2倍以下となるように、原料液に第1の沈殿剤を添加することが好ましい。原料液中の硫酸イオンのモル量は、原料液中のジルコニウム元素のモル量の0.45倍以上2倍以下であることがさらに好ましく、0.5倍以上1.5倍以下であることがさらに一層好ましい。

[0067] 沈殿物を均一に生成させる観点から、原料液を攪拌しながら、原料液に第1の沈殿剤を滴下することが好ましい。

[0068] 沈殿物を均一に熟成させる観点から、第1のスラリーを攪拌しながら、第1の沈殿物を熟成させることが好ましい。熟成時間は、好ましくは0.5時間以上12時間以下、さらに好ましくは1時間以上4時間以下、さらに一層好ましくは1時間以上2時間以下である。

[0069] 工程(c)

工程(c)は、工程(b)で得られた第1のスラリーに対して湿式粉砕処理を行う工程である。

[0070] 第1のスラリーに対して湿式粉砕処理を行うと、第1のスラリーに含まれる第1の沈殿物が粉砕され、第1の沈殿物の粉砕物が得られる。

[0071] 工程(f)で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉砕処理は、第1の沈殿物の粉砕物の D_{50} が0.5 μm 以上1.5 μm 以下となるように行われることが好ましい。第1の沈殿物の粉砕物の D_{50} は、0.5 μm 以上1.3 μm 以下であることがさらに好ましく、0.5 μm 以上1.2 μm 以下であることがさらに一層好ましい。なお、湿式粉砕処理前の第1の沈殿物の D_{50} は、通常10 μm 以上40 μm 以下、好ましくは10 μm 以上30 μm 以下である。

[0072] 工程(f)で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉砕処理前の第1の沈殿物の D_{50} に対する第1の沈殿物の粉砕物の D_{50} の比は、好ましくは0.02以上0.12以下、さらに好ましくは0.02以上0.1以下、さらに一層好ましくは0.03以上0.08以下である。

[0073] 工程(f)で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉砕処理は、第1の沈殿物の粉砕物の D_{90} が1 μm 以上2.5 μm 以下となるように行われることが好ましい。第1の沈殿物の粉砕物の D_{90} は、1 μm 以上2.3 μm 以下であることがさらに好ましく、1 μm 以上2 μm 以下であることがさらに一層好ましい。なお、湿式粉砕処理前の第1の沈殿物の D_{90} は、通常10 μm 以上100 μm 以下、好ましくは20 μm 以上50 μm 以下である。

- [0074] 工程（f）で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉碎処理前の第1の沈殿物の D_{90} に対する第1の沈殿物の粉碎物の D_{90} の比は、好ましくは0.02以上0.12以下、さらに好ましくは0.02以上0.1以下、さらに一層好ましくは0.03以上0.09以下である。
- [0075] 第1の沈殿物の粉碎物の D_{50} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定法によって得られた第1の沈殿物の粉碎物の体積基準の粒度分布において累積体積が50%及び90%となる粒径である。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、実施例に記載の条件に従って行うことが好ましい。湿式粉碎処理前の第1の沈殿物の D_{50} 及び D_{90} も同様である。
- [0076] 第1の沈殿物の粉碎物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉碎処理は、ビーズを使用して行うことが好ましい。ビーズの直径は、通常0.015mm以上2.0mm以下である。第1の沈殿物の粉碎物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、ビーズの直径は、好ましくは0.3mm以下、さらに好ましくは0.1mm以下である。下限は、好ましくは0.01mm以上、さらに好ましくは0.03mm以上である。
- [0077] 第1の沈殿物の粉碎物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、湿式粉碎処理は、ビーズに加わる加速度が1Gを超えるように行うことが好ましい。ビーズに加わる加速度は、通常2G以上1000G以下、好ましくは40G以上1000以下である。ビーズには、例えば、塗料用分散機であるペイントシェーカーの高速回転により発生した遠心力によって、所望の加速度を加えることができる。
- [0078] 第1の沈殿物の粉碎物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、ビーズを使用した湿式粉碎処理は、0.5時間以上行うことが好ましく、1時間以上行うことがさらに好ましい。上限は、好ましくは10時間、さらに好ましくは5時間である。
- [0079] 工程（c）において、工程（b）で得られた第1のスラリーをそのまま、

湿式粉碎処理に用いてもよいし、工程（b）で得られた第1のスラリーを希釈した後、湿式粉碎処理に用いてもよい。希釈は、水（例えば、イオン交換水等の純水）、水以外の溶媒（例えば、有機溶媒）等の溶媒を用いて行うことができる。有機溶媒の具体例は、上記と同様である。

[0080] 工程（d）

工程（d）は、湿式粉碎処理後の第1のスラリーに、水酸化物イオンを含む水溶液及び水に溶解して水酸化物イオンを生じ得る化合物から選択される第2の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む第2の沈殿物を形成させ、第2の沈殿物を含む第2のスラリーを得る工程である。

[0081] 湿式粉碎処理後の第1のスラリーに第2の沈殿剤を添加すると、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む第2の沈殿物が形成され、第2の沈殿物を含む第2のスラリーが得られる。第2のスラリーのpHは、通常9以上14以下、好ましくは11以上14以下である。

[0082] ジルコニウム元素は、水酸化ジルコニウムの形態で第2の沈殿物に含まれる。水酸化ジルコニウムは、第2の沈殿剤によって形成された水難溶性ジルコニウム塩である。なお、第1の沈殿剤によって形成された塩基性硫酸ジルコニウムは、第2の沈殿剤によって水酸化ジルコニウムに変換される。

[0083] セリウム元素は、水酸化セリウムの形態で第2の沈殿物に含まれる。水酸化セリウムは、第2の沈殿剤によって形成された水難溶性セリウム塩である。

[0084] その他の希土類金属元素（例えば、ランタン元素、ネオジム元素、プラセオジム元素等）は、水酸化物（例えば、水酸化ランタン、水酸化ネオジム、水酸化プラセオジム等）の形態で第2の沈殿物に含まれる。その他の希土類金属元素の水酸化物は、第2の沈殿剤によって形成された水難溶性希土類金属塩である。第2の沈殿剤によって形成されたその他の希土類金属元素の水酸化物は、第2の沈殿剤によって形成された水酸化セリウムとともに共沈す

る。

[0085] 第2の沈殿物は、水酸化ジルコニウムと水酸化セリウムと場合によりその他の希土類金属元素の水酸化物とを含む複合塩粒子を含む。第2の沈殿物は、複合塩粒子に加えて、水酸化ジルコニウム粒子、水酸化セリウム粒子、その他の希土類金属元素の水酸化物粒子等を含んでいてもよい。複合塩粒子は、例えば、第1の沈殿剤によって形成された塩基性硫酸ジルコニウム（当該塩基性硫酸ジルコニウムは、第2の沈殿剤によって水酸化ジルコニウムに変換される）の表面に、第2の沈殿剤によって形成された水酸化セリウム及び／又はその他の希土類金属元素の水酸化物が付着及び成長することにより形成される。

[0086] 工程（f）で製造される複合酸化物において酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの分相による酸素貯蔵能の低下を抑制する観点から、第2の沈殿剤を添加する際の第1のスラリーの温度は、好ましくは35℃以上60℃以下、さらに好ましくは35℃以上55℃以下、さらに一層好ましくは35℃以上45℃以下である。

[0087] 水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム及びその他の希土類金属元素の水酸化物を十分に析出させる観点から、第1のスラリー中の水酸化物イオンのモル量が、第1のスラリー中のジルコニウム元素、セリウム元素及びその他の希土類金属元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量の2倍以上となるように、第1のスラリーに第2の沈殿剤を添加することが好ましい。第1のスラリー中の水酸化物イオンのモル量は、第1のスラリー中のジルコニウム元素、セリウム元素及びその他の希土類金属元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量の2倍以上10倍以下であることがさらに好ましく、2倍以上5倍以下であることがさらに一層好ましく、2倍以上3倍以下であることがさらに一層好ましい。

[0088] 第1のスラリー中のジルコニウム元素、セリウム元素及びその他の希土類金属元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量は、 $\left[\left(\text{ジルコニウム元素のモル量} \right) \times 2 \right] + \left[\left(\text{セリウム元素のモル量} \right) \times 2 \right] + \left[\left(\text{セリウム}$

ム元素、プラセオジウム元素及びテルビウム元素以外の希土類金属元素のモル量) $\times 3 / 2$] + [(プラセオジウム元素のモル量) $\times 11 / 6$] + [(テルビウム元素のモル量) $\times 7 / 4$] によって求めることができる。

[0089] 工程 (e)

工程 (e) は、第2のスラリーからケーキを得る工程である。

[0090] ケーキは、第2のスラリーを固液分離法に供することにより得ることができる。固液分離法としては、例えば、ろ過、遠心分離、デカンテーション等が挙げられるが、これらのうち、ろ過が好ましい。固液分離法により溶媒が除去され、ケーキが得られるが、溶媒は完全には除去されないので、ケーキには溶媒が残存する。

[0091] 工程 (e) において、第2のスラリーから第1のケーキを得、第1のケーキをアルコール含有液で処理し、アルコール濃度が90 vol %以上である第2のケーキを得ることが好ましい。これにより、ケーキに含まれる第2の沈殿物の凝集を抑制することができ、工程 (f) で製造される複合酸化物において所望のD₅₀及びD₉₀を効果的に実現することができる。

[0092] 第1のケーキは、第2のスラリーを固液分離法に供することにより得ることができる。固液分離法に関する説明は、上記の通りである。

[0093] 第1のケーキをアルコール含有液で処理する前に、第1のケーキを洗浄液で洗浄してもよい。洗浄液としては、水（例えば、イオン交換水等の純水）を使用することが好ましい。第1のケーキを洗浄液で洗浄することにより、第1のケーキ中の溶媒の一部又は全部が洗浄液で置換される。

[0094] アルコール含有液は、1種類又は2種類以上のアルコールを含有する。アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、2-プロパノール、1-プロパノール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等が挙げられるが、これらのうち、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、2-プロパノール、1-プロパノール等が好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブ

ロピルアルコール等がさらに好ましい。アルコール含有液が1種のアルコールを含有する場合、当該1種のアルコールはエチルアルコールであることが好ましく、アルコール含有液が2種以上のアルコールを含有する場合、当該2種以上のアルコールは、エチルアルコールと、その他の1種以上のアルコールであることが好ましい。

[0095] アルコール含有液のアルコール濃度は、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度に応じて適宜調整される。アルコール含有液のアルコール濃度は、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度以上であればよい。したがって、アルコール含有液のアルコール濃度は、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度と同一であってもよいし、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度を超えていてもよい。アルコール含有液のアルコール濃度の上限値は特に限定されない。なお、アルコール含有液が2種以上のアルコールを含有する場合、アルコール含有液のアルコール濃度は、当該2種以上のアルコールの合計濃度である。

[0096] アルコール含有液がエチルアルコールを含有する場合、エチルアルコール濃度は、アルコール含有液の体積を基準として、好ましくは51 vol %以上、さらに好ましくは65 vol %以上、さらに一層好ましくは90 vol %以上である。エチルアルコール濃度の上限値は特に限定されないが、通常100 vol %である。

[0097] アルコール含有液は、アルコール以外の1種類又は2種類以上の成分を含有してもよい。アルコール以外の成分としては、例えば、水分、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘプタノン、ジエチルケトン等）、エーテル類（1,4-ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテルジオキサン、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢

酸ブチル、乳酸エチル等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）等が挙げられる。

[0098] アルコール含有液としては、例えば、市販の変性アルコール（工業用アルコール）をそのまま又はイオン交換水等の水で希釈して使用することができる。

[0099] アルコール含有液による第1のケーキの処理は、第1のケーキとアルコール含有液とを接触させ、第1のケーキ中の液体（例えば、原料液の溶媒、洗浄液等）をアルコール含有液で置換することができる限り特に限定されず、例えば、第1のケーキをアルコール含有液に浸漬する方法、第1のケーキとアルコール含有液とを混合する方法等が挙げられる。第2のケーキは、第1のケーキとアルコール含有液とを接触させた後（例えば、第1のケーキをアルコール含有液に浸漬した後、又は、第1のケーキとアルコール含有液とを混合した後）、固液分離することにより得られる。固液分離法としては、例えば、ろ過、遠心分離、デカンテーション等が挙げられるが、これらのうち、遠心分離が好ましい。固液分離法によりアルコール含有液が除去され、第2のケーキが得られるが、アルコール含有液は完全には除去されないので、第2のケーキにはアルコール含有液が残存する。アルコール含有液による第1のケーキの処理を繰り返すことにより、第2のケーキのアルコール濃度は、アルコール含有液のアルコール濃度に近づき、最終的には一致する。したがって、アルコール含有液のアルコール濃度が、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度と同一である場合、アルコール含有液による第1のケーキの処理は、第2のケーキのアルコール濃度がアルコール含有液のアルコール濃度と一致するまで繰り返される。一方、アルコール含有液のアルコール濃度が、実現すべき第2のケーキのアルコール濃度を超える場合、アルコール含有液による第1のケーキの処理は、第2のケーキのアルコール濃度が目的のアルコール濃度に達するまで繰り返される。

[0100] 工程（f）で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現する観点から、第2のケーキのアルコール濃度は、好ましくは90 vol %以上、さらに好ましくは95 vol %以上、さらに一層好ましくは99 vol %以上である。上限は、100 vol %である。

[0101] 第2のケーキのアルコール濃度は、第1のケーキの処理に使用された後のアルコール含有液のアルコール濃度によって定義される。すなわち、第1のケーキとアルコール含有液とを接触させた後（例えば、第1のケーキをアルコール含有液に浸漬した後、又は、第1のケーキとアルコール含有液とを混合した後）、固液分離により得られた濾液、上澄み液又は排液のアルコール濃度を測定し、測定された濾液、上澄み液又は排液のアルコール濃度を、第2のケーキのアルコール濃度とする。

[0102] アルコール濃度は、常法に従って測定することができる。例えば、アルコール含有液のアルコール濃度と、アルコール含有液の比重との換算表を予め作成しておき、アルコール含有液の比重を測定し、測定された比重に基づいて、アルコール含有液のアルコール濃度を算出することができる。アルコール含有液の比重は、例えば、浮ひょう型比重計により測定することができる。比重を測定する際のアルコール含有液の温度は、例えば、15℃である。比重の測定及び比重のアルコール濃度への換算に関しては、JIS B 7548：2009（酒精度浮ひょう）附属書A（規定）「国際アルコール表」を参考にすることができる。

[0103] 第2のケーキを工程（f）に供する前に、第2のケーキを乾燥することが好ましい。乾燥は常法に従って行うことができる。乾燥温度は、通常60℃以上200℃以下、好ましくは80℃以上130℃以下であり、乾燥時間は、通常1時間以上24時間以下、好ましくは2時間以上12時間以下である。

[0104] 工程（f）

工程（f）は、工程（e）で得られたケーキを焼成し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化

物を製造する工程である。

[0105] 工程（e）において、第2のスラリーから第1のケーキを得、第1のケーキをアルコール含有液で処理し、アルコール濃度が90vol%以上である第2のケーキを得た場合、工程（f）において、第2のケーキを焼成する。

[0106] 沈殿物の焼成は、常法に従って行うことができる。焼成は、通常、大気雰囲気下で行われる。焼成温度は、通常600℃以上1100℃以下、好ましくは600℃以上1000℃以下、さらに好ましくは600℃以上950℃以下である。焼成時間は、通常2時間以上20時間以下、好ましくは2時間以上10時間以下、さらに好ましくは2時間以上5時間以下である。

[0107] 工程（c）において、第1のスラリーに対して湿式粉碎処理を行うことにより、第1の沈殿物（塩基性硫酸ジルコニウム）が微粒化される。工程（d）において、湿式粉碎処理後の第1のスラリーに第2の沈殿剤を添加することにより、第1の沈殿物の粉碎物を核として、その周りに水酸化セリウム及び場合によりその他の希土類金属元素の水酸化物が沈殿する（但し、塩基性硫酸ジルコニウムは、第2の沈殿剤によって水酸化ジルコニウムに変換される）。こうして得られた第2の沈殿物は、十分に微粒化されたものである。したがって、工程（f）において、所望の D_{50} 及び D_{90} を有する複合酸化物を製造することができる。特に、工程（e）において、第2のスラリーから第1のケーキを得、第1のケーキをアルコール含有液で処理し、アルコール濃度が90vol%以上である第2のケーキを得、工程（f）において、第2のケーキを焼成することにより、ケーキに含まれる第2の沈殿物の凝集を抑制することができ、工程（f）で製造される複合酸化物において所望の D_{50} 及び D_{90} を効果的に実現することができる。

[0108] 原料液がその他の希土類金属塩を含む場合、工程（d）において、湿式粉碎処理後の第1のスラリーに第2の沈殿剤を添加することにより、第1の沈殿物の粉碎物を核として、その周りに水酸化セリウム及びその他の希土類金属元素の水酸化物が沈殿する（但し、塩基性硫酸ジルコニウムは、第2の沈殿剤によって水酸化ジルコニウムに変換される）。したがって、工程（f）

で得られた複合酸化物において、複合酸化物の表面におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％は、複合酸化物の全体におけるその他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％よりも大きくなる。すなわち、その他の希土類金属元素の酸化物は、複合酸化物の表面に豊富に存在することになる。複合酸化物の表面に存在するその他の希土類金属元素は、複合酸化物が高温の排ガスに曝露された際に生じる CeO_2 結晶成長を抑制することにより、複合酸化物の耐熱性を向上させ、複合酸化物の比表面積を維持することができる。複合酸化物の表面に存在するその他の希土類金属元素は、 CeO_2 結晶成長の障壁となり、 CeO_2 結晶成長を抑制すると考えられる。この効果は、ランタン元素等のイオン半径の大きい元素ほど、大きくなると考えられる。

[0109] 工程（f）で得られた複合酸化物に対して、必要に応じて粉砕処理を行ってもよい。粉砕処理は、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、ローラーミル等を使用して乾式又は湿式にて行うことができる。

[0110] 但し、工程（f）で得られた複合酸化物に対して、「圧縮」又は「衝撃」の粉砕機構を有する粉砕機を用いて体積粉砕を施してしまうと、一般的に、粒子表面からではなく、粒子全体から、ばらばらに数個の塊に粒子が割れるおそれがある。このため、体積粉砕は、微粉砕処理として好ましくなく、本発明品である D_{50} 及び D_{90} がそれぞれ $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下及び $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である複合酸化物を得ることが困難となる。「圧縮」又は「衝撃」の粉砕機構を有する粉砕機には、例えば、ハンマーミル、ピンミル、乾式ボールミル等が該当する。

[0111] 一方、工程（f）で得られた複合酸化物に対して、「摩砕」又は「剪断」の粉砕機構を有する粉砕機を用いて表面粉砕を行うと、摩擦的に粒子に圧縮力又は剪断力が加えられて、粒子表面から微粉が形成される。このため、表面粉砕は、一般的に、微粉砕処理に適しており、好ましい。「摩砕」の粉砕機構を有する粉砕機には、例えば、ビーズミル、フォースミル等が該当する。工程（f）で得られた複合酸化物に対して粉砕処理を行う場合には、複合

酸化物の粉砕物の D_{50} 及び D_{90} をより制御しやすいという観点から、これら粉砕機で表面粉砕を行うことが好ましい。

実施例

[0112] 以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。

[0113] [D_{50} 及び D_{90} の測定]

対象粉体の D_{50} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって得られた対象粉体の体積基準の粒度分布において、累積体積が50%及び90%となる粒径である。レーザー回折散乱式粒度分布測定は、対象粉体を0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に分散させ、超音波処理（出力：30W、処理時間：360秒）した後、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル製マイクロトラックMT3000II）を使用して行った。測定条件は、粒子屈折率：1.81、粒子形状：非球形、溶媒屈折率：1.33、セットゼロ：30秒、測定時間：60秒、測定範囲：0.01～10,000 μm とした。

[0114] [比表面積の測定]

比表面積は、JIS R1626：1996「ファインセラミック粉体の気体吸着BET法による比表面積測定方法」の「6.2流動法」における「（3.5）一点法」に従って測定した。具体的には、気体として、吸着ガスである窒素を30容量%、キャリアガスであるヘリウムを70容量%含有する窒素－ヘリウム混合ガスを使用し、BET比表面積測定装置として、マウンテック社製全自動比表面積計Mac sorb model-1201を使用し、BET1点法にて測定した。

[0115] [複合酸化物のバルク組成分析]

複合酸化物のバルク組成分析は、蛍光X線分析法（XRF）を使用して行った。

XRF分析の条件は以下の通りである。

XRF分析装置：リガク製ZSX Primus II

加速電圧：50kV

電流：50 mA

雰囲気：真空 1.4 Pa

ターゲット：Rh 4.0 kW

フィルタ：Ni 400

ダイアフラム：30 mm

スリット：S2

分光結晶：LiF (200)

検出器：SC

アッテネータ：1/1

PHA：L.L. 50、U.L. 400

PRガス：4.7 mL/min

恒温化温度：36.5 °C

[0116] 〔複合酸化物の表面組成分析〕

複合酸化物の表面組成分析は、X線光電子分光法（XPS）を使用して行った。

[0117] XPS分析の条件は、以下の通りである。

XPS分析装置：アルバック・ファイ株式会社製PHI Quantes

励起X線：単色化Al-K α 線（1486.7 eV）

出力：50 W

加速電圧：15 kV

X線照射径：200 μm ϕ

測定面積：1000 $\times$ 300 μm^2

検出角度：15°

パスエネルギー：26.0 eV

エネルギーステップ：0.1 eV/step

測定元素・軌道（半定量算出元素）：C 1s, O 1s, Zr 3d,
La 3d $5/2$, Ce 3d, Pr 3d $5/2$, Nd 3d $5/2$

[0118] データ解析ソフトウェア（アルバック・ファイ社製マルチパックVer9

、 9) を使用して、XPSデータの解析を行った。バックグラウンドモードとして、Iterated Shirleyを使用した。

[0119] [バルク組成に対する表面組成の乖離度合いの算出]

バルク組成に対する表面組成の乖離度合いを算出するにあたり、以下の方法で作製したセリウム-ジルコニウム複合酸化物を参照サンプルとした。

硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ランタン、硝酸ネオジム及び硝酸プラセオジムを水に溶解し、原料液500gを得た。硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ランタン、硝酸ネオジム及び硝酸プラセオジムの量は、セリウム元素の酸化セリウム換算の質量、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算の質量、ランタン元素の酸化ランタン換算の質量、ネオジム元素の酸化ネオジム換算の質量及びプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算の質量が、それぞれ、これらの合計質量を基準として40質量%、50質量%、2質量%、4質量%及び4質量%となるように調製した。

[0120] 10質量%アンモニア水を40℃まで昇温し、攪拌しながら原料液を滴下した。アンモニア水のpHが9.5を下回るまで原料液を滴下し、沈殿物を形成させ、吸引ろ過により沈殿物をろ過洗浄し、ケーキを得た。

[0121] ケーキを風乾した後、90℃で一晩乾燥し、マッフル炉にて焼成した。焼成後、粉碎し、粉末状の複合酸化物を得、参照サンプルとして使用した。

[0122] 参照サンプルに関して、XRFによるバルク組成分析及びXPSによる表面組成分析を上記方法により行った。結果を表2～3に示す。表2中、「CeO₂」、「ZrO₂」、「La₂O₃」、「Nd₂O₃」及び「Pr₆O₁₁」は、それぞれ、セリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素の酸化物換算のXRF分析値を表す。表3中、「CeO₂」、「ZrO₂」、「La₂O₃」、「Nd₂O₃」及び「Pr₆O₁₁」は、それぞれ、セリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素の酸化物換算のXPS分析値（半定量値）を表す。

[0123] 下記式に基づいて、セリウム元素の酸化セリウム換算のXPS分析値に関する補正係数C1、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算のXPS分析

値に関する補正係数C 2、ランタン元素の酸化ランタン換算のX P S分析値に関する補正係数C 3、ネオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値に関する補正係数C 4、及び、プラセオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値に関する補正係数C 5を算出した。補正係数を表4に示す。

[0124] 補正係数C 1 = 参照サンプルにおけるセリウム元素の酸化セリウム換算のX R F分析値 / 参照サンプルにおけるセリウム元素の酸化セリウム換算のX P S分析値

補正係数C 2 = 参照サンプルにおけるジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算のX R F分析値 / 参照サンプルにおけるジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算のX P S分析値

補正係数C 3 = 参照サンプルにおけるランタン元素の酸化ランタン換算のX R F分析値 / 参照サンプルにおけるランタン元素の酸化ランタン換算のX P S分析値

補正係数C 4 = 参照サンプルにおけるネオジム元素の酸化ネオジム換算のX R F分析値 / 参照サンプルにおけるネオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値

補正係数C 5 = 参照サンプルにおけるプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算のX R F分析値 / 参照サンプルにおけるプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算のX P S分析値

[0125] 実施例及び比較例の各複合酸化物に関して、セリウム元素の酸化セリウム換算のX P S測定値に補正係数C 1を乗じた値V 1、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算のX P S分析値に補正係数C 2を乗じた値V 2、ランタン元素の酸化ランタン換算のX P S分析値に補正係数C 3を乗じた値V 3、ネオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値に補正係数C 4を乗じた値V 4、及び、プラセオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値に補正係数C 5を乗じた値V 5を算出し、下記式に基づいて、セリウム元素の酸化セリウム換算のX P S分析値の補正值C V 1、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算のX P S分析値の補正值C V 2、ランタン元素の酸化ランタン換

算のX P S分析値の補正值C V 3、ネオジム元素の酸化ネオジム換算のX P S分析値の補正值C V 4、及び、プラセオジム元素の酸化プラセオジム換算のX P S分析値の補正值C V 5を算出した。

[0126] 補正值C V 1 = 値V 1 × 1 0 0 / (値V 1 ~ V 5 の合計値)

補正值C V 2 = 値V 2 × 1 0 0 / (値V 1 ~ V 5 の合計値)

補正值C V 3 = 値V 3 × 1 0 0 / (値V 1 ~ V 5 の合計値)

補正值C V 4 = 値V 4 × 1 0 0 / (値V 1 ~ V 5 の合計値)

補正值C V 5 = 値V 5 × 1 0 0 / (値V 1 ~ V 5 の合計値)

[0127] 実施例及び比較例の各複合酸化物に関して、下記式に基づいて、バルク組成に対する表面組成の乖離度合いを算出し、この値を、各複合酸化物におけるランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素の表面濃度の指標とした。

[0128] バルク組成に対する表面組成の乖離度合い = (補正值C V 3 + 補正值C V 4 + 補正值C V 5) / (ランタン元素の酸化ランタン換算のX R F分析値 + ネオジム元素の酸化ネオジム換算のX R F分析値 + プラセオジム元素の酸化プラセオジム換算のX R F分析値)

[0129] [実施例1]

(1) 第1のスラリーの調製

塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ランタン、塩化ネオジム及び塩化プラセオジンを水に溶解し、原料液480gを得た。水として、イオン交換水を使用した(以下同様)。塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ランタン、塩化ネオジム及び塩化プラセオジムの量は、セリウム元素の酸化セリウム換算の質量、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算の質量、ランタン元素の酸化ランタン換算の質量、ネオジム元素の酸化ネオジム換算の質量及びプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算の質量が、それぞれ、これらの合計質量を基準として40質量%、50質量%、2質量%、4質量%及び4質量%となるように調整した。

[0130] 原料液を85℃まで昇温し、原料液を攪拌しながら、25質量%硫酸アン

モニウム水溶液を、硫酸イオンのモル量がジルコニウム元素のモル量の0.5倍となるように滴下し、沈殿物を形成させ、第1のスラリーを得た。滴下終了後、第1のスラリーを攪拌しながら、85℃で沈殿物を熟成させた。

[0131] (2) 第1のスラリーに対する湿式粉碎処理

沈殿物の熟成後、第1のスラリーを40℃まで冷却した。冷却後、第1のスラリーを、直径0.1mmのZrO₂製ビーズ300gが充填された1Lのポリエチレン製容器に添加し、ペイントシェーカー（浅田鉄工製ペイントシェーカーPS-08）を使用して、室温で1時間、第1のスラリーに対して湿式粉碎処理を行った。湿式粉碎処理では、ペイントシェーカーの高速回転により発生した遠心力によって、ビーズには1Gを超える加速度（通常50G以上500G以下）が与えられ、ビーズにより沈殿物が粉碎される。

[0132] (3) D₅₀及びD₉₀の測定

粉碎処理前又は粉碎処理後の第1のスラリーを使用して、粉碎処理前又は粉碎処理後の沈殿物のD₅₀及びD₉₀を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0133] (4) 第2のスラリーの調製

粉碎処理後の第1のスラリーをビーカーに移し、攪拌しながら40℃まで昇温した後、24質量%水酸化ナトリウム水溶液を、水酸化物イオンのモル量がセリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量の2.5倍となるように滴下し、沈殿物を形成させ、第2のスラリーを得た。第2のスラリーのpHは13.5であった。滴下終了後、第2のスラリーを攪拌しながら、40℃で沈殿物を熟成させた。

[0134] (5) 第1のケーキの調製

沈殿物の熟成後、イオン交換水を使用して第2のスラリーをろ過洗浄し、第1のケーキを得た。

[0135] (6) 第2のケーキの調製

変性アルコールとして、中国精油株式会社製CSソルブ NM-85を使

用した。使用した変性アルコールの組成は、エチルアルコール 85.4 質量%、メチルアルコール 5 質量%、*n*-プロピルアルコール 9.6 質量%であった。

[0136] 変性アルコール及びイオン交換水を使用して、アルコール濃度（体積パーセント濃度）が異なる数種類のアルコール含有液を調製し、アルコール含有液の比重（15 / 15℃）を浮ひょう型比重計により測定し、比重（15 / 15℃）とアルコール濃度（v o l %）との換算表を作成した。

[0137] 洗浄後の第 1 のケーキ 20 g を変性アルコールで処理し、第 1 のケーキ中の水分を変性アルコールで置換した。具体的には、第 1 のケーキを変性アルコール中に懸濁させた後、遠心分離（8000 r p m × 5 分間）を行い、上澄み液の比重（15℃ / 15℃）を浮ひょう型比重計により測定した。比重（15℃ / 15℃）とアルコール濃度（v o l %）との換算表を使用して、上澄み液の比重から、上澄み液のアルコール濃度を算出した。上澄み液のアルコール濃度をケーキのアルコール濃度と定義した。上澄み液のアルコール濃度（すなわち、ケーキのアルコール濃度）が 99 v o l % に達するまで、上記処理を 3 回繰り返し、アルコール濃度が 99 v o l % である第 2 のケーキを得た。

[0138] （7）複合酸化物の調製

第 2 のケーキを風乾した後、90℃で一晩乾燥し、マッフル炉にて、焼成した。焼成後、ハンドミキサー（大阪ケミカル株式会社製フォースミル FM-1）で粉碎後、100 m e s h で篩掛けを行い、粉末状の複合酸化物を得た。

[0139] （8）複合酸化物の特性測定

〔D₅₀及びD₉₀の測定〕

上記（7）で得られた複合酸化物の D₅₀及びD₉₀を上記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0140] 〔比表面積の測定〕

上記（7）で得られた複合酸化物を大気中、1000℃で3時間、熱処理

した後、熱処理後の複合酸化物の比表面積を上記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0141] [バルク組成分析]

上記 (7) で得られた複合酸化物に関して、XRF によるバルク組成分析を上記方法により行った。結果を表 2 に示す。表 2 中、「CeO₂」、「ZrO₂」、「La₂O₃」、「Nd₂O₃」及び「Pr₆O₁₁」は、それぞれ、セリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素の酸化物換算の XRF 分析値を表す。

[0142] [実施例 2]

塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ランタン、塩化ネオジム及び塩化プラセオジムの量を、セリウム元素の酸化セリウム換算の質量、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算の質量、ランタン元素の酸化ランタン換算の質量、ネオジム元素の酸化ネオジム換算の質量及びプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算の質量が、それぞれ、これらの合計質量を基準として 40 質量%、46 質量%、2 質量%、8 質量%及び 4 質量%となるように調整した点を除き、実施例 1 と同様にして、複合酸化物の調製を行った。

[0143] 実施例 2 で得られた複合酸化物に関して、実施例 1 と同様にして、D₅₀及び D₉₀の測定、比表面積の測定並びに XRF によるバルク組成分析を行った。結果を表 1 ～ 2 に示す。

[0144] [表面組成分析]

実施例 2 で得られた複合酸化物に関して、XPS による表面組成分析を上記方法により行った。結果を表 3 に示す。表 3 中、「CeO₂」、「ZrO₂」、「La₂O₃」、「Nd₂O₃」及び「Pr₆O₁₁」は、それぞれ、セリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素の酸化物換算の XPS 分析値（半定量値）を表す。

[0145] [バルク組成に対する表面組成の乖離度合いの算出]

実施例 2 で得られた複合酸化物に関して、バルク組成分析結果（表 2）及び表面組成分析結果（表 3）に基づいて、バルク組成に対する表面組成の乖

離度合いを上記方法により算出した。結果を表4～5に示す。表4中、「 CeO_2 」、「 ZrO_2 」、「 La_2O_3 」、「 Nd_2O_3 」及び「 Pr_6O_{11} 」は、それぞれ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ネオジム及び酸化プラセオジムに関する乖離度合いを表す。

[0146] 〔実施例3〕

塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ランタン、塩化ネオジム及び塩化プラセオジムの量を、セリウム元素の酸化セリウム換算の質量、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算の質量、ランタン元素の酸化ランタン換算の質量、ネオジム元素の酸化ネオジム換算の質量及びプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算の質量が、それぞれ、これらの合計質量を基準として40質量%、46質量%、2質量%、4質量%及び8質量%となるように調整した点を除き、実施例1と同様にして、複合酸化物の調製を行った。

[0147] 実施例3で得られた複合酸化物に関して、実施例1と同様にして、 D_{50} 及び D_{90} の測定、比表面積の測定並びにXRFによるバルク組成分析を行った。結果を表1～2に示す。

[0148] また、実施例3で得られた複合酸化物に関して、実施例2と同様にして、XPSによる表面組成分析及びバルク組成に対する表面組成の乖離度合いの算出を行った。結果を表3～5に示す。

[0149] 〔比較例1〕

(1) 第1のスラリーの調製

塩化セリウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ランタン、塩化ネオジム及び塩化プラセオジムの量を、セリウム元素の酸化セリウム換算の質量、ジルコニウム元素の酸化ジルコニウム換算の質量、ランタン元素の酸化ランタン換算の質量、ネオジム元素の酸化ネオジム換算の質量及びプラセオジム元素の酸化プラセオジム換算の質量が、それぞれ、これらの合計質量を基準として40質量%、50質量%、2質量%、4質量%及び4質量%となるように調整した。

[0150] 原料液を85℃まで昇温し、原料液を攪拌しながら、25質量%硫酸アンモニウム水溶液を、硫酸イオンのモル量がジルコニウム元素のモル量の1.0倍となるように滴下し、沈殿物を形成させ、第1のスラリーを得た。滴下終了後、第1のスラリーを攪拌しながら、85℃で沈殿物を熟成させた。

[0151] (2) 第2のスラリーの調製

第1のスラリーを40℃まで降温した後、第1のスラリーを攪拌しながら、24質量%水酸化ナトリウム水溶液を、水酸化物イオンのモル量がセリウム元素、ジルコニウム元素、ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量の2.5倍となるように滴下し、沈殿物を形成させ、第2のスラリーを得た。第2のスラリーのpHは13.5であった。滴下終了後、第2のスラリーを攪拌しながら、40℃で沈殿物を熟成させた。

[0152] (3) ケーキの調製

沈殿物の熟成後、フィルタープレス（アタカ大機株式会社製TFP-4-8 MKII型）を使用して、第2のスラリーをろ過洗浄し、ケーキを得た。

[0153] (4) 複合酸化物の調製

ケーキを風乾した後、90℃で一晩乾燥し、マッフル炉にて、焼成した。焼成後、グローミル（株式会社グローエンジニアリング製MULTIMILL）で粉碎し、粉末状の複合酸化物を得た。

[0154] (5) 複合酸化物の特性測定

上記(4)で得られた複合酸化物に関して、実施例1と同様にして、 D_{50} 及び D_{90} の測定、比表面積の測定並びにXRFによるバルク組成分析を行った。結果を表1～2に示す。

[0155] また、上記(4)で得られた複合酸化物に関して、実施例2と同様にして、XPSによる表面組成分析及びバルク組成に対する表面組成の乖離度合いの算出を行った。結果を表3～5に示す。

[0156] [比較例2～4]

比較例 1 で得られた複合酸化物 4 k g を 1 0 0 L 容器に入れ、イオン交換水 7 6 k g を添加して攪拌し、複合酸化物の濃度が 5 質量%であるスラリーを得た。得られたスラリーを、ポンプを使用して、ビーズミル（株式会社広島メタル&マシナリー製ウルトラアペックスミル U A M - 1 ）に移送し、ビーズミルによる湿式粉砕を行う処理を、繰り返し行った。

[0157] ビーズミルによる粉砕条件は、以下の通りとした。

使用ビーズ：直径 0. 1 m m の Z r O₂ 製ビーズ

ビーズ充填量：1. 9 5 k g

充填率：8 0 %

ミル回転数：3 2 0 0 r p m

ビーズミルによる処理（P a s s ）回数：1 ～ 4 回

スラリー供給速度：0. 8 9 L / 分

[0158] ビーズミルによって 1 回（比較例 2 ）、2 回（比較例 3 ）又は 4 回（比較例 4 ）処理した後のスラリーをサンプリングした。サンプリングしたスラリーを、イオン交換水を使用してろ過洗浄し、複合酸化物の粉砕物を得た。

[0159] 比較例 2 ～ 4 で得られた複合酸化物の粉砕物に関して、実施例 1 と同様にして、D₅₀ 及び D₉₀ の測定、比表面積の測定並びに X R F によるバルク組成分析を行った。結果を表 1 ～ 2 に示す。

[0160] また、比較例 2 ～ 4 で得られた複合酸化物の粉砕物に関して、実施例 2 と同様にして、X P S による表面組成分析及びバルク組成に対する表面組成の乖離度合いの算出を行った。結果を表 3 ～ 5 に示す。

[0161]

[表1]

表1

	粉碎処理前の沈殿物の粒度(μm)		粉碎処理後の沈殿物の粒度(μm)		複合酸化物の粒度(μm)		熱処理後の複合酸化物の比表面積(m^2/g)
	D ₅₀	D ₉₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₅₀	D ₉₀	
実施例1	13.5	24.2	0.9	1.9	0.3	0.5	25
実施例2	—	—	0.7	1.4	0.3	0.5	22
実施例3	—	—	0.7	1.3	0.3	0.6	21
比較例1	—	—	—	—	36.9	76.9	52
比較例2	—	—	—	—	4.8	22.7	29
比較例3	—	—	—	—	0.4	8.4	22
比較例4	—	—	—	—	0.3	3.4	18

[0162] [表2]

表2

	各金属元素の酸化物換算のXRF分析値(質量%)				
	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
実施例1	40.16	49.19	2.67	3.94	4.04
実施例2	40.49	45.25	2.17	8.03	4.06
実施例3	40.46	45.06	2.13	4.24	8.11
比較例1	40.61	49.15	2.10	4.09	4.05
比較例2	40.61	49.15	2.10	4.09	4.05
比較例3	40.61	49.15	2.10	4.09	4.05
比較例4	40.61	49.15	2.10	4.09	4.05
参照サンプル	40.39	49.31	2.09	4.15	4.06

[0163] [表3]

表3

	各金属元素の酸化物換算のXPS分析値(質量%)				
	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
実施例1	—	—	—	—	—
実施例2	36.77	51.98	2.18	2.70	6.37
実施例3	34.63	50.54	2.10	0.87	11.86
比較例1	35.91	53.99	2.12	1.32	6.66
比較例2	36.72	52.90	2.09	1.73	6.56
比較例3	39.40	53.23	1.68	0.87	4.82
比較例4	37.13	55.15	1.76	0.91	5.05
参照サンプル	48.81	41.62	1.61	1.66	6.30

[0164]

[表4]

表4

	各金属元素の酸化物換算のXPS分析値の補正值(質量%)				
	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
補正係数	0.83	1.18	1.30	2.50	0.64
実施例1	—	—	—	—	—
実施例2	28.92	58.13	2.69	6.40	3.86
実施例3	28.49	59.12	2.71	2.16	7.52
比較例1	28.71	61.35	2.65	3.18	4.11
比較例2	29.27	59.94	2.61	4.15	4.03
比較例3	31.76	61.01	2.12	2.11	3.00
比較例4	29.72	62.76	2.21	2.19	3.12

[0165] [表5]

表5

	バルク組成に対する表面組成の乖離度合い
実施例1	—
実施例2	0.91
実施例3	0.86
比較例1	0.97
比較例2	1.05
比較例3	0.71
比較例4	0.73

[0166] 表1に示すように、実施例1～3では、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、その他の希土類金属元素（ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素）とを含む複合酸化物であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される複合酸化物のD₅₀及びD₉₀がそれぞれ0.5 μm以下及び1 μm以下である複合酸化物を得ることができた。

[0167] 表1に示すように、実施例1～3の複合酸化物では、大気中、1000℃で3時間、熱処理した後にBET法によって測定される比表面積が20 m²/g以上であった。

[0168] 表5に示すように、実施例2及び3の複合酸化物では、バルク組成に対する表面組成の乖離度合い（蛍光X線分析法により測定されるその他の希土類

金属元素（ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素）の酸化物換算の質量％（バルク組成）に対する、X線光電子分光法により測定されるその他の希土類金属元素（ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素）の酸化物換算の質量％（表面組成）の比率）が、それぞれ、0.91及び0.86であった。この結果から、実施例2及び3では、複合酸化物の耐熱性向上に寄与すると推測されるその他の希土類金属元素（ランタン元素、ネオジム元素及びプラセオジム元素）の表面濃度が、複合酸化物の D_{50} が実施例2及び3と同程度である比較例3及び4より高いことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化物であって、
- レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される前記複合酸化物の D_{50} 及び D_{90} がそれぞれ $0.5\ \mu\text{m}$ 以下及び $1\ \mu\text{m}$ 以下である、前記複合酸化物。
- [請求項2] 大気中、 1000°C で3時間、熱処理した後にBET法によって測定される比表面積が $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1に記載の複合酸化物。
- [請求項3] 前記複合酸化物が、前記その他の希土類金属元素を含み、
- X線光電子分光法により測定される、前記複合酸化物の表面における前記その他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％が、前記複合酸化物の全体における前記その他の希土類金属元素の酸化物換算の質量％の 0.80 倍以上である、請求項1又は2に記載の複合酸化物。
- [請求項4] 以下の工程：
- (a) 水と、ジルコニウム塩と、セリウム塩と、場合によりその他の希土類金属塩とを含む原料液を準備する工程；
- (b) 前記原料液に、硫酸イオンを含む水溶液及び水に溶解して硫酸イオンを生じ得る化合物から選択される第1の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素を含む第1の沈殿物を形成させ、前記第1の沈殿物を含む第1のスラリーを得る工程；
- (c) 前記第1のスラリーに対して湿式粉碎処理を行う工程；
- (d) 前記湿式粉碎処理後の前記第1のスラリーに、水酸化物イオンを含む水溶液及び水に溶解して水酸化物イオンを生じ得る化合物から選択される第2の沈殿剤を添加し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む第2の沈殿物を形成させ、前記第2の沈殿物を含む第2のスラリーを得る工程；
- (e) 前記第2のスラリーからケーキを得る工程；並びに

(f) 前記ケーキを焼成し、ジルコニウム元素と、セリウム元素と、場合によりその他の希土類金属元素とを含む複合酸化物を製造する工程

を含む、複合酸化物の製造方法。

[請求項5] 工程(e)において、前記第2のスラリーから第1のケーキを得、前記第1のケーキをアルコール含有液で処理し、アルコール濃度が90 vol %以上である第2のケーキを得、

工程(f)において、前記第2のケーキを焼成し、前記複合酸化物を製造する、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] 工程(c)において、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される前記第1の沈殿物の粉碎物の D_{50} が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように、前記湿式粉碎処理を行う、請求項4又は5に記載の製造方法。

[請求項7] 工程(c)において、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定される前記第1の沈殿物の粉碎物の D_{90} が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように、前記湿式粉碎処理を行う、請求項4～6のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 工程(c)において、ビーズを使用して前記湿式粉碎処理を行う、請求項4～7のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 工程(c)において、ビーズに加わる加速度が1 Gを超えるように、前記湿式粉碎処理を行う、請求項8に記載の製造方法。

[請求項10] 前記ビーズの直径が $0.3\ \text{mm}$ 以下である、請求項7又は8に記載の製造方法。

[請求項11] 工程(c)において、前記湿式粉碎処理を1時間以上行う、請求項8～10のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項12] 工程(b)において、前記原料液中の硫酸イオンのモル量が前記原料液中のジルコニウム元素のモル量の0.4倍以上2倍以下となるように、前記原料液に前記第1の沈殿物を添加する、請求項4～11の

いずれか一項に記載の製造方法。

[請求項13] 前記工程（b）において、前記第1の沈殿剤を添加する際の前記原料液の温度が70℃以上100℃以下である、請求項4～12のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記工程（d）において、前記第1のスラリー中の水酸化物イオンのモル量が前記第1のスラリー中のジルコニウム元素、セリウム元素及びその他の希土類金属元素を酸化物にするために必要な酸素元素のモル量の2倍以上となるように、前記第1のスラリーに前記第2の沈殿剤を添加する、請求項4～13のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 前記工程（d）において、前記第2の沈殿物を添加する際の前記第1のスラリーの温度が35℃以上60℃以下である、請求項4～14のいずれか一項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 35/10**(2006.01)i; **C01G 25/00**(2006.01)i; **B01J 23/10**(2006.01)i

FI: C01G25/00; B01J23/10 A; B01J35/10 301F

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)

B01J35/10; C01G25/00; B01J23/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-122895 A (NE CHEMCAT CORP.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, examples, tables, etc.	1-3
X	JP 2010-16064 A (KAO CORP.) 21 January 2010 (2010-01-21) claims, examples, tables, etc.	1-3
A	JP 2009-249275 A (DAIICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO., LTD.) 29 October 2009 (2009-10-29) claims, examples, etc.	1-15
A	JP 2016-513008 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 12 May 2016 (2016-05-12) claims, examples, etc.	1-15
A	US 6180556 B1 (VENEZIATECNOLOGIE S.P.A.) 30 January 2001 (2001-01-30) claims, examples	1-15
A	JP 2006-32132 A (HOSOKAWA FUNTAI GIJUTSU KENKYUSHO K.K.) 02 February 2006 (2006-02-02) claims, examples, paragraphs [0030], [0039], etc.	1-15



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

15 February 2022

Date of mailing of the international search report

01 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/046309

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-122895	A	25 July 2019	(Family: none)	
JP	2010-16064	A	21 January 2010	(Family: none)	
JP	2009-249275	A	29 October 2009	US 2009/0258781 A1 claims, examples EP 2108621 A1 CN 101596451 A	
JP	2016-513008	A	12 May 2016	US 2014/0234189 A1 claims, examples WO 2014/125296 A1 CN 105008025 A KR 10-2015-0119140 A	
US	6180556	B1	30 January 2001	EP 983967 A1 claims, examples	
JP	2006-32132	A	02 February 2006	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/10(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; B01J 23/10(2006.01)i FI: C01G25/00; B01J23/10 A; B01J35/10 301F		
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）） B01J35/10; C01G25/00; B01J23/10		
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922 - 1996年 1971 - 2022年 1996 - 2022年 1994 - 2022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
X	JP 2019-122895 A（エヌ・イーケムキャット株式会社）25.07.2019（2019 - 07 - 25） 特許請求の範囲、実施例、表等	1-3
X	JP 2010-16064 A（花王株式会社）21.01.2010（2010 - 01 - 21） 特許請求の範囲、実施例、表等	1-3
A	JP 2009-249275 A（第一稀元素化学工業株式会社）29.10.2009（2009 - 10 - 29） 特許請求の範囲、実施例等	1-15
A	JP 2016-513008 A（ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー） 12.05.2016（2016 - 05 - 12） 特許請求の範囲、実施例等	1-15
A	US 6180556 B1（VENEZIANECNLOGIE S.P.A.）30.01.2001（2001 - 01 - 30） claims, examples	1-15
A	JP 2006-32132 A（株式会社ホソカワ粉体技術研究所）02.02.2006（2006 - 02 - 02） 特許請求の範囲、実施例、段落0030、0039等	1-15
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 15.02.2022		国際調査報告の発送日 01.03.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神野 将志 4G 3345 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046309

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-122895	A	25.07.2019	(ファミリーなし)	
JP	2010-16064	A	21.01.2010	(ファミリーなし)	
JP	2009-249275	A	29.10.2009	US 2009/0258781	A1
				claims, examples	
				EP 2108621	A1
				CN 101596451	A
JP	2016-513008	A	12.05.2016	US 2014/0234189	A1
				claims, examples	
				WO 2014/125296	A1
				CN 105008025	A
				KR 10-2015-0119140	A
US	6180556	B1	30.01.2001	EP 983967	A1
				claims, examples	
JP	2006-32132	A	02.02.2006	(ファミリーなし)	