

(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  
2020年10月1日(01.10.2020)



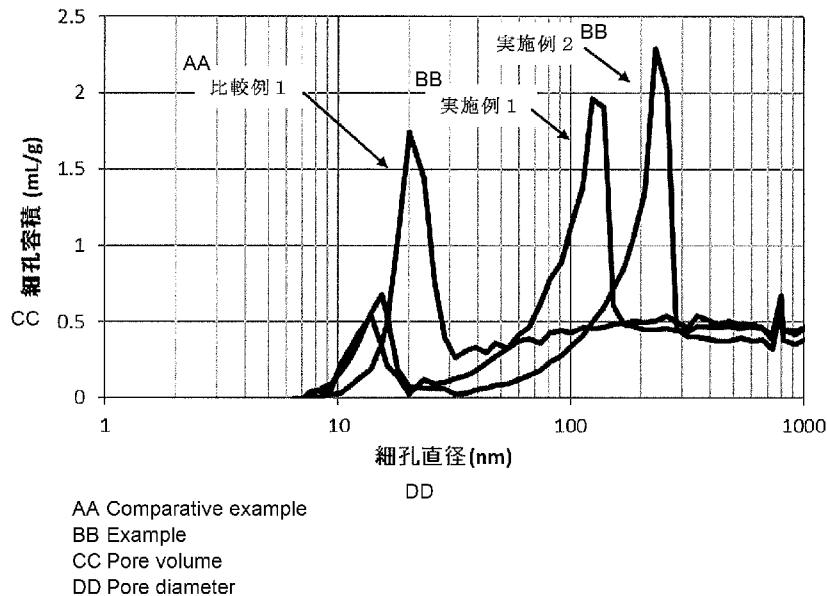
(10) 国際公開番号

WO 2020/195973 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01G 25/02 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011191
- (22) 国際出願日: 2020年3月13日(13.03.2020)
- (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 2019-063853 2019年3月28日(28.03.2019) JP
- (71) 出願人: 第一稀元素化学工業株式会社(DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目4番9号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松本 和也 (MATSUMOTO, Kazuya); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (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, 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,

(54) Title: ZIRCONIA-BASED POROUS BODY

(54) 発明の名称: ジルコニア系多孔質体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a zirconia-based porous body which can be pulverized in a relatively short time and in which performance deterioration caused by pulverization is suppressed. The present invention pertains to a zirconia-based porous body in which the total pore volume is at least 1.0 ml/g, the pore volume of pores having a diameter of 20-100 nm (exclusive of 100) is at most 0.3 ml/g, and the pore volume of pores having a diameter of 100-1000 nm is at least 0.5 ml/g



WO 2020/195973 A1

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)）

---

(57) 要約： 本発明の目的は、比較的短時間で粉砕することが可能であり、且つ、粉砕による性能低下が抑制されたジルコニア系多孔質体を提供することである。 本発明は、水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が  $1.0 \text{ ml/g}$  以上であり、 $20 \text{ nm}$  以上  $100 \text{ nm}$  未満の直径を有する細孔の細孔容積が  $0.3 \text{ ml/g}$  以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$  以上  $1000 \text{ nm}$  以下の直径を有する細孔の細孔容積が  $0.5 \text{ ml/g}$  以上であるジルコニア系多孔質体に関する。

## 明 細 書

発明の名称：ジルコニア系多孔質体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニア系多孔質体に関する。

### 背景技術

[0002] 自動車等の内燃機関やボイラー等の燃焼機関から排出される排気ガス中には、大気汚染等の原因となる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）といった有害物質が含まれている。これらの有害物質を効率良く浄化させることは、環境汚染防止等の観点から重要な課題であり、上記三成分の有害物質を同時に浄化することが可能な排気ガス浄化技術の研究も盛んに行われている。

[0003] また、近年の排ガス規制強化に伴い、粒子状物質を捕集するフィルター（例えば、GPF（gasoline particulate filter）やDPF（Diesel Particulate Filter））に、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を浄化する三元触媒性能を持たせたウォールフロー型ハニカム構造体の開発が進められている。ウォールフロー型ハニカム構造体において、触媒材料は隔壁上、もしくは隔壁内部に配置される。

[0004] 特許文献1には、BJH法に基づく細孔分布において、8～20nm及び30～100nmの気孔径にピークを有し、かつ、全気孔容量が0.4cc/g以上であるジルコニア系多孔質体や、BJH法に基づく細孔分布において、20～110nmの気孔径にピークを有し、かつ、全気孔容量が0.4cc/g以上であるジルコニア系多孔質体が開示されている。

[0005] 特許文献2には、1000℃で3時間熱処理後の全細孔容積が少なくとも0.75ml/gであり、且つ、1000℃で3時間熱処理後の10～100nmの直径を有する細孔の合計容積が全細孔容積の少なくとも30%であるジルコニア系多孔質体が開示されている。

[0006] 特許文献3には、全細孔容積が少なくとも0.4 ml/gで、10~100 nmの直径を有する細孔容積が0.25 ml/g以上、かつ、100 nm~10 μmの直径を有する細孔容積が0.2 ml/g以下であるセリウム-ジルコニウム系複合酸化物が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-036576号公報

特許文献2：特開2008-081392号公報

特許文献3：特開2009-249275号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 触媒材料は、スラリー化された状態でハニカム構造体にコーティングして使用される。ここで、ハニカム構造体の隔壁内部に触媒材料を配置するためには、触媒材料を隔壁の目に入り込む小さな粒子にする必要がある。そのため、ハニカム構造体に触媒材料をコーティングするには、適した粒子径となるまで触媒材料を湿式粉碎する必要がある。しかしながら、従来、コーティングに適した粒子径となるまで触媒材料を粉碎するには、比較的長時間を要するという点で改善の余地があった。

[0009] また、粉碎前は高い比表面積を有する等、触媒材料としての性能が高いにも関わらず、コーティングに適した粒子径となるまで強い粉碎力等により細かく粉碎されると、触媒性能が低下し、排ガス浄化性能が低下するという問題があった。特にGPF用の材料ではこれまでの触媒材料よりも小さい粒子径まで粉碎を行うことから、触媒性能の低下が顕著であった。

[0010] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、比較的短時間で粉碎することが可能であり、且つ、粉碎による性能低下が抑制されたジルコニア系多孔質体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、ジルコニア系多孔質体について鋭意検討を行った。その結果、比較的直径の大きい細孔を多く含ませることにより、比較的短時間で粉砕することが可能であり、且つ、粉砕による性能低下が抑制されたジルコニア系多孔質体を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明に係るジルコニア系多孔質体は、  
水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であり、 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の直径を有する細孔の細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であることを特徴とする。

[0013] 従来、直径の大きい細孔を多く含むと、ジルコニア系多孔質体全体としての比表面積が小さくなることから、直径の大きい細孔を多く含ませるような思想はなかった。例えば、特許文献1～3には、このような思想は存在しない。一方、本発明者は、鋭意検討の結果、比較的直径の大きい細孔を増やしたとしても、粉砕は容易になる一方で、粉砕前の比表面積はやや小さくなるものの、粉砕後の比表面積は、直径の大きい細孔を多く含まないジルコニア系多孔質体と比較して大きく劣らないことを見出した。

[0014] 前記構成によれば、比較的直径の大きい細孔である $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であるため、比較的短時間で粉砕することが可能となる。また、比較的直径の大きい細孔である $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であるため、粉砕による性能低下が抑制される。このことは、実施例からも明らかである。

また、全細孔容積が $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であるため、触媒材料として使用した際に、触媒性能に優れる。

[0015] 前記構成において、(1)単斜晶相、(2)正方晶相、及び、(3)パイロクロア相及び $\kappa$ 相以外の立方晶相からなる群より選択される1以上の結晶相を含むことが好ましい。

- [0016] (1) 単斜晶相、(2) 正方晶相、及び、(3) パイロクロア相及び $\kappa$ 相以外の立方晶相からなる群より選択される1以上の結晶相を含むと、高い細孔容積(全細孔容積)、及び、高い比表面積を得やすい。
- [0017] 前記構成において、前記全細孔容積が $1.2 \text{ ml/g}$ 以上であり、前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.7 \text{ ml/g}$ 以上であることが好ましい。
- [0018] 前記構成において、前記全細孔容積が $3.0 \text{ ml/g}$ 以下であり、前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $1.7 \text{ ml/g}$ 以下であることが好ましい。
- [0019] 前記構成においては、 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以上であり、 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の細孔容積が $0.1 \text{ ml/g}$ 以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の細孔容積が $0.2 \text{ ml/g}$ 以上であることが好ましい。
- [0020] 前記 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の全細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以上であり、前記 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の細孔容積が $0.2 \text{ ml/g}$ 以上であると、熱処理後においても高い細孔容積を有するといえる。従って、高温に晒された後も、高い触媒性能を有するといえる。
- [0021] 前記構成においては、 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の前記全細孔容積が $2.0 \text{ ml/g}$ 以下であり、 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の細孔容積が $1.6 \text{ ml/g}$ 以下であることが好ましい。
- [0022] 前記構成において、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。
- [0023] 比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、粉碎前の状態において比較的高い比表面積を有するといえる。
- [0024] 前記構成において、前記比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

あることが好ましい。

[0025] 前記構成において、 $1000^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0026]  $1000^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、熱処理後においても高い比表面積を有するといえる。従って、高温に晒された後も、高い触媒性能を有するといえる。

[0027] 前記構成において、 $1000^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0028] 前記構成においては、 $1100^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積をAとし、

100gのジルコニア多孔質体を250gのイオン交換水に分散し、硝酸でpH4.0に調整し、粒子径 $D_{50}$ が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで下記湿式粉碎条件にて湿式粉碎し、乾燥させた後に $1100^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理をした後の比表面積をBとしたとき、

下記式1で表される比表面積維持率が80%以上であることが好ましい。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

ZrO<sub>2</sub>ポット：500cc

ZrO<sub>2</sub>ビーズ(φ2mm)：900g

回転数：400rpm

<式1>

(比表面積維持率) = [(比表面積B) / (比表面積A)] × 100 (%)

[0029] 前記比表面積維持率が80%以上であると、粉碎前後における比表面積の変化が小さいといえる。従って、粉碎により触媒性能が大きく低下しないといえる。なお、上記湿式粉碎条件は、一般的に行われるであろう湿式粉碎を想定したものであり、粉碎前後における比表面積の変化量を定量的に評価するための条件である。実際に粉碎する際には、この湿式粉碎条件で粉碎する

必要はない。

- [0030] 前記構成において、希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有することが好ましい。
- [0031] 希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有すると、比表面積の熱安定性を向上させることができる。すなわち、高温に晒される前後において、比表面積の変化量を少なくすることができ、触媒性能が大きく低下しないようにすることができる。
- [0032] 前記構成において、前記希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上50質量%以下含有することが好ましい。
- [0033] 前記構成において、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム、及び、酸化イットリウムからなる群から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有することが好ましい。
- [0034] 酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム、及び、酸化イットリウムからなる群から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有すると、比表面積の熱安定性をより向上させることができる。すなわち、高温に晒される前後において、比表面積の変化量をより少なくすることができ、触媒性能が大きく低下しないようにすることができる。
- [0035] 前記構成において、希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物を0.1質量%以上30質量%以下含有しても構わない。
- [0036] 希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物を0.1質量%以上30質量%以下含有すると、比表面積の熱安定性をさらに向上させることができる。すなわち、高温に晒される前後において、比表面積の変化量をさらに少なくすることができる。触媒性能が大きく低下しないようにすることができる。
- [0037] また、本発明に係るジルコニア系多孔質体の製造方法は、前記に記載のジルコニア系多孔質体の製造方法であって、



ジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤を添加することにより塩基性硫酸ジルコニウムを生成させる工程Aと、

前記塩基性硫酸ジルコニウムを中和することにより水酸化ジルコニウムを生成させる工程Bと、

前記水酸化ジルコニウムを熱処理することによりジルコニア系多孔質体を得る工程Cと

を含み、

前記工程Aが、前記ジルコニウム塩溶液を、温度100℃以上200℃以下、且つ、圧力 $1.0 \times 10^5$  Pa以上 $1.5 \times 10^6$  Pa以下の条件下に10時間以上100時間以下保持した後に、前記ジルコニウム塩溶液に前記硫酸塩化剤を添加する工程であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0038] 本発明によれば、比較的短時間で粉砕することが可能であり、且つ、粉砕による性能低下が抑制されたジルコニア系多孔質体を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0039] [図1]実施例1、実施例2、及び、比較例1のジルコニア系多孔質体の細孔分布を示す図である。

[図2]実施例3、及び、比較例3のジルコニア系多孔質体のX線回折スペクトルを示す図である。

[図3]実施例1、実施例2、及び、比較例1のジルコニア系多孔質体の粉砕挙動を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものではない。なお、本明細書において、ジルコニアとは一般的なものであり、ハフニアを含めた10質量%以下の不純物金属化合物を含むものである。

[0041] [ジルコニア系多孔質体]

本実施形態に係るジルコニア系多孔質体は、詳しくは後述するが、ジルコニアを必須成分とし、好ましくは、ジルコニア以外の酸化物（他の金属酸化物）との複合酸化物である。本実施形態に係るジルコニア系多孔質体の用途は、特に限定されないが、排ガス浄化用触媒担体として有用である。排ガス浄化用触媒担体として使用する場合、担持し得る触媒としては、貴金属触媒などが挙げられる。

[0042] <細孔容積>

本実施形態に係るジルコニア系多孔質体は、水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であり、 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の直径を有する細孔の細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上である。

[0043] 比較的直径の大きい細孔である $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であるため、比較的短時間で粉碎することが可能となる。また、比較的直径の大きい細孔である $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であるため、粉碎による性能低下が抑制される。このことは、実施例からも明らかである。

また、全細孔容積が $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であるため、触媒材料として使用した際に、触媒性能に優れる。

[0044] 前記全細孔容積は、 $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であり、好ましくは $1.1 \text{ ml/g}$ 以上、より好ましくは $1.2 \text{ ml/g}$ 以上、さらに好ましくは $1.3 \text{ ml/g}$ 以上、特に好ましくは $1.5 \text{ ml/g}$ 以上である。

前記全細孔容積は、好ましくは $3.0 \text{ ml/g}$ 以下、より好ましくは $2.8 \text{ ml/g}$ 以下、さらに好ましくは $2.6 \text{ ml/g}$ 以下、特に好ましくは $2.4 \text{ ml/g}$ 以下、特別に好ましくは $2.0 \text{ ml/g}$ 以下である。

[0045] 前記 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の直径を有する細孔の細孔容積の下限値は特に制限はないが、前記 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の直径を有する細孔

の細孔容積は、好ましくは0.01 ml/g以上、より好ましくは0.02 ml/g以上、さらに好ましくは0.03 ml/g以上、特に好ましくは0.04 ml/g以上、特別に好ましくは0.05 ml/g以上である。

前記20 nm以上100 nm未満の直径を有する細孔の細孔容積は、0.3 ml/g以下であり、好ましくは0.2 ml/g以下、より好ましくは0.18 ml/g以下、さらに好ましくは0.16 ml/g以下、特に好ましくは0.14 ml/g以下、特別に好ましくは0.1 ml/g以下である。

[0046] 前記100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積は、0.5 ml/g以上であり、好ましくは0.6 ml/g以上、より好ましくは0.7 ml/g以上、さらに好ましくは0.8 ml/g以上、特に好ましくは1.0 ml/g以上である。

前記100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積は、好ましくは1.7 ml/g以下、より好ましくは1.6 ml/g以下、さらに好ましくは1.5 ml/g以下、特に好ましくは1.4 ml/g以下、特別に好ましくは1.3 ml/g以下である。

[0047] 前記ジルコニア系多孔質体は、1100°Cで3時間熱処理した後の水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が0.3 ml/g以上であり、20 nm以上100 nm未満の細孔容積が0.1 ml/g以下であり、且つ、100 nm以上1000 nm以下の細孔容積が0.2 ml/g以上であることが好ましい。

[0048] 1100°Cで3時間熱処理した後の前記全細孔容積が0.3 ml/g以上であり、1100°Cで3時間熱処理した後の前記100 nm以上1000 nm以下の細孔容積が0.2 ml/g以上であると、熱処理後においても高い細孔容積を有するといえる。従って、高温に晒された後も、高い触媒性能を有するといえる。

[0049] 前記1100°Cで3時間熱処理した後の全細孔容積は、好ましくは0.3 ml/g以上であり、より好ましくは0.4 ml/g以上、さらに好ましくは0.5 ml/g以上、特に好ましくは0.6 ml/g以上、特別に好まし

くは0.7 ml/g以上である。

前記1100℃で3時間熱処理した後の全細孔容積は、好ましくは2.0 ml/g以下、より好ましくは1.9 ml/g以下、さらに好ましくは1.8 ml/g以下、特に好ましくは1.7 ml/g以下、特別に好ましくは1.6 ml/g以下である。

[0050] 前記1100℃で3時間熱処理した後の20 nm以上100 nm未満の細孔容積の下限値は特に制限はないが、前記1100℃で3時間熱処理した後の20 nm以上100 nm未満の細孔容積は、好ましくは0.01 ml/g以上、より好ましくは0.02 ml/g以上、さらに好ましくは0.03 ml/g以上、特に好ましくは0.04 ml/g以上、特別に好ましくは0.05 ml/g以上である。

前記1100℃で3時間熱処理した後の20 nm以上100 nm未満の細孔容積は、好ましくは0.1 ml/g以下であり、より好ましくは0.09 ml/g以下、さらに好ましくは0.08 ml/g以下、特に好ましくは0.07 ml/g以下、特別に好ましくは0.06 ml/g以下である。

[0051] 前記1100℃で3時間熱処理した後の100 nm以上1000 nm以下の細孔容積は、好ましくは0.2 ml/g以上、より好ましくは0.3 ml/g以上、さらに好ましくは0.4 ml/g以上、特に好ましくは0.5 ml/g以上、特別に好ましくは0.6 ml/g以上である。

前記1100℃で3時間熱処理した後の100 nm以上1000 nm以下の細孔容積は、好ましくは1.6 ml/g以下、より好ましくは1.5 ml/g以下、さらに好ましくは1.3 ml/g以下、特に好ましくは1.1 ml/g以下、特別に好ましくは0.9 ml/g以下である。

[0052] 前記全細孔容積、前記20 nm以上100 nm未満の直径を有する細孔の細孔容積、前記100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積の求め方の詳細は、実施例に記載の方法による。

[0053] <結晶相>

前記ジルコニア系多孔質体は、(1)単斜晶相、(2)正方晶相、及び、

(3) パイロクロア相 ( $Ce_2Zr_2O_7$ ) 及び  $\kappa$  相 ( $Ce_2Zr_2O_8$ ) 以外の立方晶相からなる群より選択される 1 以上の結晶相を含むことが好ましい。

前記ジルコニア系多孔質体は、(1) 単斜晶相、(2) 正方晶相、及び、(3) パイロクロア相及び  $\kappa$  相以外の立方晶相からなる群より選択される 1 以上の結晶相のみからなることも好ましい。

前記ジルコニア系多孔質体が、(1) 単斜晶相、(2) 正方晶相、及び、(3) パイロクロア相及び  $\kappa$  相以外の立方晶相からなる群より選択される 1 以上の結晶相を含むと、高い細孔容積 (全細孔容積)、及び、高い比表面積を得やすい。

前記ジルコニア系多孔質体は、(2) 正方晶相、及び、(3) パイロクロア相及び  $\kappa$  相以外の立方晶相からなる群より選択される 1 以上の結晶相のみからなることも好ましい。正方晶相、立方晶相は、安定化相であり、安定化相のみからなるジルコニア系多孔質体は、耐熱性が高く、触媒性能の点で優れるからである。

[0054] 前記ジルコニア系多孔質体は、パイロクロア相、 $\kappa$  相の規則相を含まない。ジルコニア系多孔質体は、パイロクロア相、 $\kappa$  相を含むと、細孔容積や比表面積が低くなる傾向になる。しかしながら、前記ジルコニア系多孔質体は、パイロクロア相、 $\kappa$  相の規則相を含まないため、細孔容積や比表面積が高い傾向にある。ジルコニア系多孔質体の製造時の焼成時に規則相であるパイロクロア相や  $\kappa$  相が生成されると、ジルコニア系多孔質体の焼成が促進し、細孔容積や比表面積が低くなると本発明者は、推察している。

[0055] 前記ジルコニア系多孔質体の結晶相は、ジルコニア系多孔質体への添加元素や添加量によって制御することができる。

[0056] ジルコニア (通常、後述する希土類元素の酸化物等の安定化剤を添加したジルコニア) は、通常、単斜晶相、正方晶相、立方晶相のいずれかの結晶相、もしくはこれらが共存した結晶相となる。

[0057] 本明細書において、前記ジルコニア系多孔質体に含まれる結晶相の各相率は、以下の計算式で求める。

$$\text{単斜晶相率 (\%)} = (I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(101) + I_c(111)) \times 100$$

$$\text{正方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)}) \times (I_t(004) + I_t(220)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) \times 100$$

$$\text{立方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)}) \times I_c(004) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) \times 100$$

ここで、 $I_m(111)$  は単斜晶相の(111)の回折強度、 $I_m(11-1)$  は単斜晶相の(11-1)の回折強度である。

$I_t(101)$  は正方晶相の(101)の回折強度、 $I_t(220)$  は正方晶相の(220)の回折強度、 $I_t(004)$  は正方晶相の(004)の回折強度である。

$I_c(004)$  は立方晶相の(004)の回折強度、 $I_c(111)$  は立方晶相の(111)の回折強度である。

ジルコニアの単斜晶相と、正方晶相及び立方晶相との判別はXRDスペクトルの $2\theta = 20 \sim 40^\circ$  付近で行う。正方晶相と立方晶相との判別はXRDスペクトルの $2\theta = 65 \sim 80^\circ$  付近で行う。立方晶相は安定化剤の添加量や製法によって歪むことがあり、ピーク位置がシフトする場合があるが、本明細書では正方晶相の(004)と(220)の間のピークを立方晶相のピークと捉え算出する。

[0058] <比表面積>

前記ジルコニア系多孔質体は、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。前記比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、粉碎前の状態において高い比表面積を有するといえる。

[0059] 前記比表面積は、好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特別に好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

前記比表面積の上限値は特に制限はないが、前記比表面積は、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$

g以下、好ましくは $148\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $145\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $142\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0060] 前記ジルコニア系多孔質体は、 $1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 $1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、熱処理後においても高い比表面積を有するといえる。従って、高温に晒された後も、高い触媒性能を有するといえる。

[0061] 前記 $1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積は、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特別好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

前記 $1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特別に好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

なお、前記 $1000^\circ\text{C}$ 3時間熱処理した後の比表面積は、一般的に、熱処理前の比表面積と比較して低くなる。

[0062] 前記比表面積（加熱処理前の比表面積）、及び、前記 $1000^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の比表面積は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

[0063] <粒子径>

前記ジルコニア系多孔質体の粒子径 $D_{50}$ は、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}\sim 3.7\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}\sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$ である。

また、前記ジルコニア系多孔質体の粒子径 $D_{99}$ は、好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $8.0\text{ }\mu\text{m}\sim 38\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ である。

なお、前記粒子径 $D_{50}$ 、及び、前記粒子径 $D_{99}$ は、前記ジルコニア系多孔

質体を製造した後、粉碎されていない状態での粒子径をいう。上記の「粉碎」とは、細かく砕くことをいい、遊星ミル、ボールミル、ジェットミル等の一般的な手法で粉碎することという。

[0064] 前記ジルコニア系多孔質体は、100nm以上1000nm以下の直径を有する細孔の細孔容積が0.5ml/g以上であるため、ジルコニア系多孔質体の製造の過程において容易にほぐされ、製造が完了した時点において小さい粒径（粒子径 $D_{50}$ 、粒子径 $D_{99}$ ）を有する傾向にある。

前記粒子径 $D_{50}$ （粉碎前の粒子径 $D_{50}$ ）は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。また、前記粒子径 $D_{99}$ （粉碎前の粒子径 $D_{99}$ ）は、前記粒子径 $D_{50}$ と同様にして得られた値をいう。

[0065] <比表面積維持率>

前記ジルコニア系多孔質体は、

1100℃で3時間熱処理した後の比表面積をAとし、

100gのジルコニア多孔質体を250gのイオン交換水に分散し、硝酸でpH4.0に調整し、粒子径 $D_{50}$ が1μm以下になるまで下記湿式粉碎条件にて湿式粉碎し、乾燥させた後に1100℃で3時間熱処理をした後の比表面積をBとしたとき、

下記式1で表される比表面積維持率（粒子径 $D_{50}$ が1μm以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）が80%以上であることが好ましい。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

ZrO<sub>2</sub>ポット：500cc

ZrO<sub>2</sub>ビーズ（φ2mm）：900g

回転数：400rpm

<式1>

（比表面積維持率）＝〔（比表面積B）／（比表面積A）〕×100（%）

[0066] 本明細書において、「粒子径 $D_{50}$ が1μm以下になるまで」の湿式粉碎と



は、粒子径 $D_{50}$ が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下且つ $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の範囲内となる湿式粉碎をいう。

[0067] 前記比表面積維持率（粒子径 $D_{50}$ が $1\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）が80%以上であると、粉碎前後における比表面積の変化が小さいといえる。従って、粉碎により触媒性能が大きく低下しないといえる。なお、上記湿式粉碎条件は、一般的に行われるであろう湿式粉碎を想定したものであり、粉碎前後における比表面積の変化量を定量的に評価するための条件である。実際に粉碎する際には、この湿式粉碎条件で粉碎する必要はない。

[0068] 前記比表面積維持率（粒子径 $D_{50}$ が $1\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。

前記比表面積維持率（粒子径 $D_{50}$ が $1\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）の上限は特に制限はないが、前記比表面積維持率は、好ましくは100%未満であり、より好ましくは99%以下である。

[0069] また、前記ジルコニア系多孔質体は、

1100℃で3時間熱処理した後の比表面積をAとし、

100gのジルコニア多孔質体を250gのイオン交換水に分散し、硝酸でpH4.0に調整し、粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで下記湿式粉碎条件にて湿式粉碎し、乾燥させた後に1100℃で3時間熱処理をした後の比表面積をCとしたとき、

下記式2で表される比表面積維持率（粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）が80%以上であることが好ましい。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

ZrO<sub>2</sub>ポット：500cc

ZrO<sub>2</sub>ビーズ（φ2mm）：900g

回転数：400rpm

<式 2>

(比表面積維持率) = [ (比表面積 C) / (比表面積 A) ] × 100 ( % )

[0070] 本明細書において、「粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで」の湿式粉碎とは、粒子径 $D_{99}$ が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下且つ $4.0\ \mu\text{m}$ 以上の範囲内となる湿式粉碎をいう。

[0071] 前記比表面積維持率（粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）が80%以上であると、粉碎前後における比表面積の変化が小さいといえる。従って、粉碎により触媒性能が大きく低下しないといえる。なお、上記湿式粉碎条件は、一般的に行われるであろう湿式粉碎を想定したものであり、粉碎前後における比表面積の変化量を定量的に評価するための条件である。実際に粉碎する際には、この湿式粉碎条件で粉碎する必要はない。

[0072] 前記比表面積維持率（粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。

前記比表面積維持率（粒子径 $D_{99}$ が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるまで湿式粉碎した場合の比表面積維持率）の上限は特に制限はないが、前記比表面積維持率は、好ましくは100%未満であり、より好ましくは99%以下である。

[0073] <組成>

前記ジルコニア系多孔質体は、ジルコニアを含有する。前記ジルコニアの含有量は、前記ジルコニア系多孔質体を100質量%としたとき、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。前記ジルコニアの含有量の上限値は、特に制限されないが、前記ジルコニアの含有量は、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下、特に好ましくは90質量%以下である。

[0074] 前記ジルコニア系多孔質体は、希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物

を含むことが好ましい。

[0075] 前記希土類元素とは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luをいう。ただし、前記ジルコニア系多孔質体は、Pmを含まないことが好ましい。つまり、前記ジルコニア系多孔質体は、Pm以外の希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物を含むことがより好ましい。

[0076] 前記ジルコニア系多孔質体は、前記ジルコニア系多孔質体を100%としたとき、前記希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有することが好ましい。

前記希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上、特に好ましくは7質量%以上である。

前記希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物の含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは45質量%以下、特に好ましくは40質量%以下である。

[0077] 前記希土類元素の中でも、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Nd（ネオジム）、Pr（プラセオジム）が好ましい。これらの中でもLa、Ce、Nd、Pr、Yがより好ましく、La、Ceがさらに好ましく、Ceが特に好ましい。すなわち、前記ジルコニア系多孔質体は、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム、及び、酸化イットリウムからなる群から選ばれる1種以上の酸化物を含有することが好ましい。

[0078] 前記ジルコニア系多孔質体は、前記希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物を0.1質量%以上30質量%以下含有しても構わない。

[0079] 前記希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物を0.1質量%以上30質量%以下含有すると、比表面積の熱安定性をさらに向上させることができる。すなわち

、高温に晒される前後において、比表面積の変化量をさらに少なくすることができ、触媒性能が大きく低下しないようにすることができる。

また、前記希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物の含有量を30質量%以下とすれば、粉碎による性能低下抑制という効果に大きな影響を及ぼさないようにすることができる。

[0080] 前記希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物の含有量は、前記ジルコニア系多孔質体を100質量%としたとき、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは2質量%以上、特に好ましくは4質量%以上である。

前記希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物の含有量は、前記ジルコニア系多孔質体を100%としたとき、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

[0081] 前記ジルコニア系多孔質体の組成は、実施例記載の方法により特定される。

[0082] [ジルコニア系多孔質体の製造方法]

以下、ジルコニア系多孔質体の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明のジルコニア系多孔質体の製造方法は、以下の例示に限定されない。

[0083] 本実施形態に係るジルコニア系多孔質体の製造方法は、

ジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤を添加することにより塩基性硫酸ジルコニウムを生成させる工程Aと、

前記塩基性硫酸ジルコニウムを中和することにより水酸化ジルコニウムを生成させる工程Bと、

前記水酸化ジルコニウムを熱処理することによりジルコニア系多孔質体を

得る工程Cと

を含み、

前記工程Aが、前記ジルコニウム塩溶液を、温度100℃以上200℃以下、且つ、圧力 $1.0 \times 10^5$  Pa以上 $1.5 \times 10^6$  Pa以下の条件下に10時間以上100時間以下保持した後に、前記ジルコニウム塩溶液に前記硫酸塩化剤を添加する工程である。

[0084] <工程A>

本実施形態に係るジルコニア系多孔質体の製造方法においては、まず、ジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤を添加することにより塩基性硫酸ジルコニウムを生成させる（工程A）。

[0085] ジルコニウム塩としては、ジルコニウムイオンを供給するものであればよく、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等を使用できる。これらは1種又は2種以上で使用できる。この中でも、工業的規模での生産性が高い点でオキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

[0086] ジルコニウム塩溶液を作るための溶媒としては、ジルコニウム塩の種類に応じて選択すればよい。通常は水（純水、イオン交換水、以下同様）が好ましい。

[0087] ジルコニウム塩溶液の濃度は特に制限されないが、一般的には溶媒1000g中に酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）として5～250g（特に20～150g）含有されることが望ましい。

[0088] 硫酸塩化剤としては、ジルコニウムイオンと反応して硫酸塩を生成させるもの（すなわち、硫酸塩化させる試薬）であれば限定されず、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム等が例示される。硫酸塩化剤は、粉末状、溶液状等のいずれの形態でもよいが、溶液（特に水溶液）が好ましい。溶液を用いる場合の溶液の濃度は適宜設定できる。

[0089] 硫酸塩化剤は、硫酸根（ $SO_4^{2-}$ ）/ $ZrO_2$ の重量比が0.3～0.6となるように添加することが好ましい。また、混合液のフリーの酸濃度は、0

、2～2.2 N（規定）とすることが好ましい。フリーの酸としては、硫酸、硝酸、塩酸等が例示される。フリーの酸の種類は限定されないが、塩酸が工業的規模での生産性が高い点で好ましい。

[0090] 本実施形態では、この工程Aにおいて、前記ジルコニウム塩溶液を、温度100℃以上200℃以下、且つ、圧力 $1.0 \times 10^5$  Pa以上 $1.5 \times 10^6$  Pa以下の条件下に10時間以上100時間以下保持した後に、前記ジルコニウム塩溶液に前記硫酸塩化剤を添加する。つまり、ジルコニウム塩溶液を高温（温度100℃以上200℃以下）にした直後に硫酸塩化剤を添加するのではなく、ジルコニウム塩溶液を高温（温度100℃以上200℃以下）にした後、所定の時間（10時間以上100時間以下）そのままの状態を維持した後、硫酸塩化剤を添加する。これにより、100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積の大きいジルコニア系多孔質体を容易に得ることが可能となる。

その理由として本発明者は、以下のように推察している。

ジルコニウム塩溶液を温度100℃以上200℃以下、且つ、圧力 $1.0 \times 10^5$  Pa以上 $1.5 \times 10^6$  Pa以下の条件下で10時間以上100時間以下保持することにより、微小な核が成長する。そして、その後、硫酸塩化剤が添加されることにより、微小な核同士が緩やかに繋がり、比較的直径の大きい細孔（100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔）を多く含む塩基性硫酸ジルコニウムが得られることになる。その結果、最終的に得られるジルコニア系多孔質体に含まれる100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積が高くなると考えられる。

なお、ジルコニウム塩溶液を高温（例えば、100℃以上200℃以下）にした直後に硫酸塩化剤を添加すると、核が成長していない状態で硫酸塩化剤が添加されるため、強く凝集された状態となり、比較的直径の小さい細孔を多く含む塩基性硫酸ジルコニウムが得られることになる。

[0091] 硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する際の温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。

また、硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する際の温度は、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下である。

[0092] 硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する際の圧力は、好ましくは $1.0 \times 10^5$  Pa以上、より好ましくは $1.2 \times 10^5$  Pa以上である。

また、硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する際の温度の圧力は、好ましくは $1.4 \times 10^6$  Pa以下、より好ましくは $1.3 \times 10^6$  Pa以下である。

[0093] 硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する期間は、好ましくは10時間以上、より好ましくは20時間以上である。

また、硫酸塩化剤を添加する前にジルコニウム塩溶液を保持する期間は、好ましくは100時間以下、より好ましくは80時間以下である。

[0094] この工程Aは、特に限定されないが、温度、及び、圧力の管理が容易であるオートクレーブ内で行うことが好ましい。

[0095] 硫酸塩化剤の添加は、ジルコニウム塩溶液と同温度としてから行うことが好ましい。ジルコニウム塩溶液は硫酸塩化剤と反応し、塩基性硫酸ジルコニウムが生成する。

[0096] 硫酸塩化剤を添加した後、オートクレーブ中において反応液を10～60分保持し、生成した塩基性硫酸ジルコニウムを熟成させることが好ましい。塩基性硫酸ジルコニウムとしては限定されないが、例えば、 $ZrOSO_4 \cdot ZrO_2$ 、 $5ZrO_2 \cdot 3SO_3$ 、 $7ZrO_2 \cdot 3SO_3$ 等の化合物の水和物が例示される。なお、塩基性硫酸ジルコニウムは、これらの1種又は2種以上の混合物でもよい。

[0097] 前記ジルコニア系多孔質体に希土類元素、希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、ケイ素のからなる群から選択される1種以上の酸化物を含有させる場合には、硫酸塩化後であって後述する中和工程（工程B）の前に、所定量の希土類元素、希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、ケイ素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属の塩溶液、又は、化合

物を添加することが好ましい。

[0098] その後、オートクレーブから塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを取り出し、80℃以下、好ましくは60℃以下になるように冷却する。

[0099] <工程B>

次に、前記塩基性硫酸ジルコニウムを中和することにより水酸化ジルコニウムを生成させる（工程B）。具体的には、塩基性硫酸ジルコニウムをアルカリで中和することにより、水酸化ジルコニウムとする。アルカリとしては限定されず、例えば、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できる。この中でも、工業的なコスト面から水酸化ナトリウムが好ましい。

[0100] アルカリの添加量は、塩基性硫酸ジルコニウムの溶液から沈殿物として水酸化ジルコニウムを生成させることができれば特に限定されない。通常は上記溶液のpHが11以上、好ましくは12以上となるように添加する。

[0101] 中和反応後は、水酸化ジルコニウム含有溶液を35～60℃で1時間以上保持することが好ましい。これにより、生成した沈殿が熟成されるとともに、濾別が容易となる。

[0102] 次に、水酸化ジルコニウムを固液分離法により回収する。例えば、濾過、遠心分離、デカンテーション等が利用できる。

[0103] 水酸化ジルコニウムを回収後、水酸化ジルコニウムを水洗し、付着している不純物を除去することが好ましい。

[0104] 水酸化ジルコニウムは、自然乾燥又は加熱乾燥により乾燥してもよい。

[0105] <工程C>

次に、前記水酸化ジルコニウムを熱処理（焼成）することによりジルコニア系多孔質体を得る（工程C）。熱処理温度は特に限定されないが、400～900℃程度で1～5時間程度が好ましい。熱処理雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中が好ましい。

[0106] 得られたジルコニア系多孔質体は、必要に応じてハンドリング性向上などの目的で、凝集を解す処理をしてもよい。



[0107] 以上、本実施形態に係るジルコニア系多孔質体の製造方法について説明した。

### 実施例

[0108] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において得られたジルコニア系多孔質体中には、不可避不純物として酸化ハフニウムを酸化ジルコニウムに対して1.3～2.5質量%含有（下記式（X）にて算出）している。

<式（X）>

$$\left( \frac{[\text{酸化ハフニウムの質量}]}{([\text{酸化ジルコニウムの質量}] + [\text{酸化ハフニウムの質量}])} \right) \times 100 (\%)$$

[0109] [ジルコニア系多孔質体の作製]

（実施例1）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物155g（ $ZrO_2$ 換算：60g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0110] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$ Paで1日間（24時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0111] 1日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$ Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）1065gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0112] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液300g（ $CeO_2$ 換算：30g）、硝酸ランタン溶液50g（ $La_2O_3$ 換算：5g）及び硝酸ネオジム溶液50g（ $Nd_2O_3$ 換算：5g）を添加した。

[0113] 次に、25%水酸化ナトリウム（中和用アルカリ）500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0114] 得られた水酸化物沈殿をろ過し、十分水洗し、得られた水酸化物を105℃で24時間乾燥させた。乾燥させた水酸化物を大気中600℃で5時間熱処理（焼成）した。得られた焼成物をハンマー式ヘッド（IKA社製、MF10.2ハンマー式ヘッド）でほぐし、実施例1に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0115] （実施例2）

ジルコニウム塩溶液を130℃、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで1日間（24時間）保持する代わりに、130℃、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで2日間（48時間）保持したこと以外は、実施例1と同様にして実施例2に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0116] （実施例3）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物168g（ $ZrO_2$ 換算：65g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0117] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで1日間（24時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0118] 1日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$  Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）1154gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0119] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液200g（ $CeO_2$ 換算：20g）、硝酸ランタン溶液50g（ $La_2O_3$ 換算：5g）及び硝酸イットリウム溶液100g（ $Y_2O_3$ 換算：10g）を添加した。

[0120] 次に、25%水酸化ナトリウム（中和用アルカリ）500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0121] その後は、実施例1と同様にして実施例3に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0122] （実施例4）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物129g（ $ZrO_2$ 換算：50g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0123] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$ Paで2日間（48時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0124] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$ Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）888gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0125] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液400g（ $CeO_2$ 換算：40g）、硝酸ランタン溶液50g（ $La_2O_3$ 換算：5g）及び硝酸プラセオジム溶液50g（ $Pr_6O_{11}$ 換算：5g）を添加した。

[0126] 次に、25%水酸化ナトリウム（中和用アルカリ）500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0127] その後は、実施例1と同様にして実施例4に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0128] （実施例5）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物103g（ $ZrO_2$ 換算：40g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v%（質量体積パーセント濃度）となるよ

うに調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0129] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで2日間（48時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0130] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$  Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）710 gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0131] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液550 g（ $CeO_2$ 換算：55 g）及び硝酸ランタン溶液50 g（ $La_2O_3$ 換算：5 g）を添加した。

[0132] 次に、25%水酸化ナトリウム（中和用アルカリ）500 gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0133] その後は、実施例1と同様にして実施例5に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0134] （実施例6）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物232 g（ $ZrO_2$ 換算：90 g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67 N、 $ZrO_2$ 濃度が4 w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0135] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで2日間（48時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0136] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$  Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）1598 gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性

硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0137] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液70g ( $CeO_2$ 換算: 7g) 及びケイ酸ナトリウム溶液30g ( $SiO_2$ 換算: 3g) を添加した。

[0138] 次に、25%水酸化ナトリウム(中和用アルカリ)500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0139] その後は、実施例1と同様にして実施例6に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0140] (実施例7)

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物154g ( $ZrO_2$ 換算: 59.9g) をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v% (質量体積パーセント濃度) となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0141] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$  Paで2日間(48時間)保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0142] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$  Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム(硫酸塩化剤)1065gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温(25℃)になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0143] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液300g ( $CeO_2$ 換算: 30g)、硝酸ランタン溶液50g ( $La_2O_3$ 換算: 5g)、硝酸ネオジム溶液50g ( $Nd_2O_3$ 換算: 5g) 及び硝酸鉄溶液1g ( $Fe_2O_3$ 換算: 0.1g) を添加した。

[0144] 次に、25%水酸化ナトリウム(中和用アルカリ)500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0145] その後は、実施例1と同様にして実施例7に係るジルコニア系多孔質体を得た。

得た。

[0146] (実施例8)

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物142g ( $ZrO_2$ 換算: 55g) をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v% (質量体積パーセント濃度) となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0147] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$ Paで2日間(48時間)保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。

[0148] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$ Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム(硫酸塩化剤)1065gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温(25℃)になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0149] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液300g ( $CeO_2$ 換算: 30g)、硝酸ランタン溶液50g ( $La_2O_3$ 換算: 5g)、硝酸ネオジム溶液50g ( $Nd_2O_3$ 換算: 5g) 及び硝酸ニッケル溶液50g ( $NiO$ 換算: 5g) を添加した。

[0150] 次に、25%水酸化ナトリウム(中和用アルカリ)500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0151] その後は、実施例1と同様にして実施例8に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0152] (比較例1)

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物155g ( $ZrO_2$ 換算: 60g) をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67N、 $ZrO_2$ 濃度が4w/v% (質量体積パーセント濃度) となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0153] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温

した。130℃まで昇温した後、直ちに、圧力 $1.3 \times 10^5$  Pa 下で5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）1065 gを添加し、そのまま15分間保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0154] その後は、実施例1と同様にして比較例1に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0155] （比較例2）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物168 g（ $ZrO_2$ 換算：65 g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67 N、 $ZrO_2$ 濃度が4 w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0156] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、直ちに、圧力 $1.3 \times 10^5$  Pa 下で5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）1065 gを添加し、そのまま15分間保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時間であった。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0157] その後は、実施例3と同様にして比較例2に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0158] （比較例3）

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物113 g（ $ZrO_2$ 換算：44 g）をイオン交換水に溶解し、次に35質量%塩酸及びイオン交換水により酸濃度が0.67 N、 $ZrO_2$ 濃度が4 w/v%（質量体積パーセント濃度）となるように調整し、ジルコニウム塩溶液を得た。

[0159] 得られたジルコニウム塩溶液をオートクレーブに入れて130℃まで昇温した。130℃まで昇温した後、圧力 $1.3 \times 10^5$  Pa で2日間（48時間）保持した。なお、昇温開始してから130℃に達するまでの時間は、1時

間であった。

[0160] 2日経過後、130℃、 $1.3 \times 10^5$  Paの条件を保ったオートクレーブ内において、5%硫酸ナトリウム（硫酸塩化剤）781gを添加し、そのまま15分間保持した。その後、室温（25℃）になるまで放冷し、塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーを得た。

[0161] 得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有スラリーに硝酸セリウム溶液560g（CeO<sub>2</sub>換算：56g）を添加した。

[0162] 次に、25%水酸化ナトリウム（中和用アルカリ）500gを60分間かけて添加し、水酸化物沈殿を生成させた。

[0163] 得られた水酸化物沈殿をろ過し、十分水洗し、得られた水酸化物物を105℃で24時間乾燥させた。乾燥させた水酸化物物を5%水素／アルゴン気流中、1000℃で5時間熱処理（焼成）した。得られた焼成物をハンマー式ヘッド（IKA社製、MF 10.2 ハンマー式ヘッド）でほぐし、比較例3に係るジルコニア系多孔質体を得た。

[0164] [ジルコニア系多孔質体の組成測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体の組成（酸化物換算）を、ICP-AES（「ULTIMA-2」HORIBA製）を用いて分析した。表1に示す。

[0165] [加熱処理前の細孔容積の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、細孔分布測定装置（「オートポアIV9500」マイクロメリティクス製）を用い、水銀圧入法にて細孔分布を得た。測定条件は下記の通りとした。

<測定条件>

測定装置：細孔分布測定装置（マイクロメリティクス製オートポアIV9500）

測定範囲：0.0036～10.3 μm

測定点数：120点

水銀接触角：140 degrees



水銀表面張力：480 dyne/cm

[0166] 得られた細孔分布を用い、全細孔容積、20 nm以上100 nm未満の直径を有する細孔の細孔容積、及び、100 nm以上1000 nm以下の直径を有する細孔の細孔容積を求めた。結果を表1の「加熱処理前」の欄に示す。

また、実施例1、実施例2、及び、比較例1については、得られたジルコニア系多孔質体の細孔分布を図1に示す。

[0167] [結晶相の同定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、X線回折装置（「RINT2500」リガク製）を用い、X線回折スペクトルを得た。測定条件は下記の通りとした。

<測定条件>

測定装置：X線回折装置（リガク製、RINT2500）

線源：Cu K $\alpha$ 線源

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

走査速度：1°/分

ステップサイズ：0.01°（2 $\theta$ ）

[0168] その後、X線回折スペクトルから、結晶相の同定を行った。ジルコニア系多孔質体に含まれる結晶相の各相率は、以下の計算式で求めた。

$$\text{単斜晶相率 (\%)} = (I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(101) + I_c(111)) \times 100$$

$$\text{正方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)} ) \times ( (I_t(004) + I_t(220)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) ) \times 100$$

$$\text{立方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)} ) \times ( (I_c(004)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) ) \times 100$$

ここで、 $I_m(111)$  は単斜晶相の(111)の回折強度、 $I_m(11$

− 1) は単斜晶相の (1 1 − 1) の回折強度である。

$I_t(101)$  は正方晶相の (1 0 1) の回折強度、 $I_t(220)$  は正方晶相の (2 2 0) の回折強度、 $I_t(004)$  は正方晶相の (0 0 4) の回折強度である。

$I_c(004)$  は立方晶相の (0 0 4) の回折強度、 $I_c(111)$  は立方晶相の (1 1 1) の回折強度である。

ジルコニアの単斜晶相と、正方晶相及び立方晶相との判別は XRD スペクトルの  $2\theta = 20 \sim 40^\circ$  付近で行った。正方晶相と立方晶相との判別は XRD スペクトルの  $2\theta = 65 \sim 80^\circ$  付近で行った。立方晶相は安定化剤の添加量や製法によって歪むことがあり、ピーク位置がシフトする場合があるが、本実施例では正方晶相の (0 0 4) と (2 2 0) の間のピークを立方晶相のピークと捉え算出した。結果を表 1 に示す。実施例 3、及び、比較例 3 については、得られた X 線回折スペクトルを図 2 に示す。比較例 3 では、パイロクロア相に起因するピーク ( $2\theta = 14.5^\circ$ 、 $28.0^\circ$ 、 $37.1^\circ$  等) が観測されたのに対して、実施例 3 ではパイロクロア相に起因するピークは観測されなかった。

[0169] [加熱処理前の比表面積の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体の比表面積を、比表面積計 (「マックソープ」マウンテック製) を用いて BET 法にて測定した。結果を表 1 の「加熱処理前」の「粉碎前比表面積」の欄に示す。

[0170] [粉碎容易性の確認]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、100g のジルコニア多孔質体を 250g のイオン交換水に分散し、硝酸で pH を 4.0 に調整し、下記湿式粉碎条件にて粉碎を行い、粒子径  $D_{50}$  が  $1\mu\text{m}$  以下になるまでの時間を計測した。具体的には、湿式粉碎開始後、一定期間ごとに試料を遊星型ボールミルから抜き取って粒子径  $D_{50}$  を測定し  $1\mu\text{m}$  以下となっているか否かを確認した。なお、実施例 1、実施例 2、及び、比較例 1 については、粉碎挙動を図 3 に示した。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

ZrO<sub>2</sub>ポット：500cc

ZrO<sub>2</sub>ビーズ（φ2mm）：900g

回転数：400rpm

[0171] その結果、粒子径D<sub>50</sub>が1μm以下となるのに、実施例1では粉碎開始から約17分、実施例2では約17分、実施例3では約15分、実施例4では約17分、実施例5では約約17分、実施例6では約17分、実施例7では約15分、実施例8では約17分、比較例1では約35分、比較例2では約40分、比較例3では約17分かかった。

粒子径D<sub>50</sub>の測定には、レーザー回折式粒子径分布測定装置（「SALD-2300」島津製作所社製）を用いた。

以上より、実施例のジルコニア系多孔質体は、比較例のジルコニア系多孔質体と比較して、短時間で粒子径D<sub>50</sub>が1μm以下となる程度に粉碎できることが確認された。

[0172] [加熱処理前、粉碎後の比表面積の測定]

上記の「粉碎容易性の確認」による湿式粉碎で粒子径D<sub>50</sub>が1μm以下となった試料を十分乾燥させて、粉碎後のジルコニア系多孔質体を得た。

得られた粉碎後のジルコニア系多孔質体の比表面積を、「加熱処理前の比表面積の測定」と同様にして測定した。結果を表1の「加熱処理前」の「粉碎後比表面積」の欄に示す。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

ZrO<sub>2</sub>ポット：500cc

ZrO<sub>2</sub>ビーズ（φ2mm）：900g

回転数：400rpm

[0173] [加熱処理前、且つ、粉碎前の粒子径D<sub>50</sub>の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体（粉末）0.15gと40mlの

0. 2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液とを50mlビーカーに投入し、卓上超音波洗浄機「W-113」（本多電子株式会社製）で5分間分散した後、装置（レーザー回折式粒子径分布測定装置（「SALD-2300」島津製作所社製））に投入し測定した。結果を表1の「加熱処理前」の「粒子径 $D_{50}$ 」の欄に示す。

[0174] [1000℃で3時間熱処理した後の比表面積の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、1000℃で3時間熱処理した。1000℃で3時間熱処理した後のジルコニア系多孔質体の比表面積を、「加熱処理前の比表面積の測定」と同様にして測定した。結果を表1の「1000℃3時間熱処理後物性」の「比表面積」の欄に示す。

[0175] [1100℃で3時間熱処理した後の細孔容積の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、1100℃で3時間熱処理した。1100℃で3時間熱処理した後ジルコニア系多孔質体について、「加熱処理前の細孔容積の測定」と同様にして細孔分布を得た。得られた細孔分布を用い、全細孔容積、20nm以上100nm未満の直径を有する細孔の細孔容積、及び、100nm以上1000nm以下の直径を有する細孔の細孔容積を求めた。結果を表1の「1100℃3時間熱処理後物性」の欄に示す。

[0176] [1100℃で3時間熱処理した後の比表面積の測定]

実施例、比較例のジルコニア系多孔質体について、1100℃で3時間熱処理した。1100℃で3時間熱処理した後のジルコニア系多孔質体の比表面積を、「加熱処理前の比表面積の測定」と同様にして測定した。結果を表1の「1100℃3時間熱処理後物性」の「粉碎前比表面積」の欄に示す。なお、表1の「1100℃3時間熱処理後物性」の「粉碎前比表面積」は、本明細書の「比表面積A」に相当する。

[0177] [粉碎後に1100℃で3時間熱処理した後の比表面積の測定]

「加熱処理前、粉碎後の比表面積の測定」の項で説明したのと同様の方法で、加熱処理前、粉碎後のジルコニア系多孔質体を得た。得られた加熱処理

前、粉碎後のジルコニア系多孔質体を1100℃で3時間熱処理した。熱処理した後のジルコニア系多孔質体の比表面積を、「加熱処理前の比表面積の測定」と同様にして測定した。結果を表1の「1100℃3時間熱処理後物性」の「粉碎後比表面積」の欄に示す。なお、表1の「1100℃3時間熱処理後物性」の「粉碎後比表面積」は、本明細書の「比表面積B」に相当する。

[0178] [比表面積維持率の算出]

上述の測定結果から、下記式1で表される比表面積維持率を算出した。結果を表1に示す。

<式1>

$$\text{(比表面積維持率)} = [ \text{(比表面積B)} / \text{(比表面積A)} ] \times 100 (\%)$$

[0179]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
組成	ZrO <sub>2</sub> (%)	60	60	65	50	40	90	55	60	65	44
	CeO <sub>2</sub> (%)	30	30	20	40	55	7	30	30	20	56
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5	5	5	5	5		5	5	5	
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5	5					5	5		
	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (%)				5						
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)			10							10
	SiO <sub>2</sub> (%)						3				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)							0.1			
	NiO (%)								5		
	単料晶比率 (%)	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
正方晶比率 (%)	45	44	0	0	0	95	45	41	44	0	
立方晶比率 (%)	55	56	100	100	100	0	55	59	56	100	
パイロクローアまたはκ相	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
加熱処理前	全細孔容積 (ml/g)	1.50	1.60	1.70	1.50	1.20	2.00	1.80	1.60	1.60	0.81
	20~100nm (ml/g)	0.08	0.05	0.01	0.06	0.02	0.10	0.02	0.45	0.50	0.01
	100~1000nm (ml/g)	0.73	0.76	0.80	0.65	0.58	0.95	0.81	0.83	0.39	0.45
	粉砕前比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	68.9	61.5	69.5	82.9	55.7	72.1	69.2	69.2	75.1	12.8
	粉砕後比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	61.8	58.7	64.3	79.8	50.1	65.8	65.6	65.6	66.7	12.0
	粒子径D <sub>50</sub> (μm)	3.3	1.9	2.1	2.1	2.0	2.7	2.5	2.3	7.9	18
	粉砕後粒子径D <sub>50</sub> (μm)	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
1000°C3時間 熱処理後物性	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	39.8	35.6	38.1	33.6	23.9	42.3	34.2	52.3	57.7	11.0
	全細孔容積 (ml/g)	0.74	0.80	0.91	1.05	0.60	1.30	0.65	0.67	0.74	0.61
	20~100nm (ml/g)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.08	0.01	0.19	0.25	0.01
	100~1000nm (ml/g)	0.45	0.58	0.56	0.57	0.35	0.53	0.32	0.41	0.07	0.42
	粉砕前比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	15.0	10.8	16.5	9.6	8.5	12.3	9.5	8.8	23.9	9.5
	粉砕後比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	13.5	10.7	15.3	9.3	8.0	11.6	9.0	8.5	15.0	18.9
	粉砕前後の比表面積維持率 (%)	90	99	93	97	94	94	95	97	63	66

## 請求の範囲

- [請求項1] 水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が $1.0 \text{ ml/g}$ 以上であり、 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の直径を有する細孔の細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.5 \text{ ml/g}$ 以上であることを特徴とするジルコニア系多孔質体。
- [請求項2] (1) 単斜晶相、(2) 正方晶相、及び、(3) パイロクロア相及び $\kappa$ 相以外の立方晶相からなる群より選択される1以上の結晶相を含むことを特徴とする請求項1に記載のジルコニア系多孔質体。
- [請求項3] 前記全細孔容積が $1.2 \text{ ml/g}$ 以上であり、前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $0.7 \text{ ml/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のジルコニア系多孔質体。
- [請求項4] 前記全細孔容積が $3.0 \text{ ml/g}$ 以下であり、前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積が $1.7 \text{ ml/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載のジルコニア系多孔質体。
- [請求項5]  $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の水銀圧入法に基づく細孔分布において、全細孔容積が $0.3 \text{ ml/g}$ 以上であり、 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 未満の細孔容積が $0.1 \text{ ml/g}$ 以下であり、且つ、 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の細孔容積が $0.2 \text{ ml/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載のジルコニア系多孔質体。
- [請求項6]  $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の前記全細孔容積が $2.0 \text{ ml/g}$ 以下であり、 $1100^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した後の前記 $100 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下の細孔容積が $1.6 \text{ ml/g}$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載のジルコニア系多孔質体。
- [請求項7] 比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴

とする請求項 1～6 のいずれか 1 に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項8] 前記比表面積が  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項9]  $1000^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理した後の比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項10]  $1000^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理した後の比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とする請求項 9 に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項11]  $1100^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理した後の比表面積を A とし、  
 $100 \text{ g}$  のジルコニア多孔質体を  $250 \text{ g}$  のイオン交換水に分散し、硝酸で  $\text{pH} 4.0$  に調整し、粒子径  $D_{50}$  が  $1 \mu\text{m}$  以下になるまで下記湿式粉碎条件にて湿式粉碎し、乾燥させた後に  $1100^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理をした後の比表面積を B としたとき、

下記式 1 で表される比表面積維持率が  $80\%$  以上であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 に記載のジルコニア系多孔質体。

<湿式粉碎条件>

粉碎装置：遊星型ボールミル

$\text{ZrO}_2$  ポット：  $500 \text{ cc}$

$\text{ZrO}_2$  ビーズ ( $\phi 2 \text{ mm}$ )：  $900 \text{ g}$

回転数：  $400 \text{ rpm}$

<式 1 >

(比表面積維持率) = [ (比表面積 B) / (比表面積 A) ] × 100 (%)

[請求項12] 希土類元素から選ばれる 1 種以上の酸化物を 1 質量%以上 60 質量%以下含有することを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項13] 前記希土類元素から選ばれる 1 種以上の酸化物を 1 質量%以上 50 質量%以下含有することを特徴とする請求項 12 に記載のジルコニア

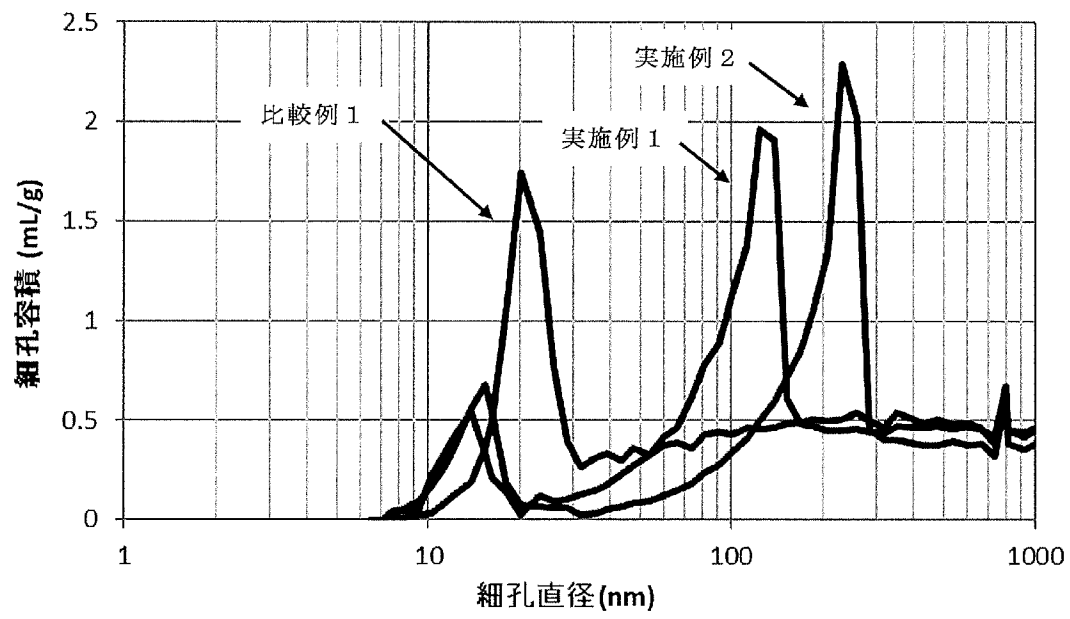


系多孔質体。

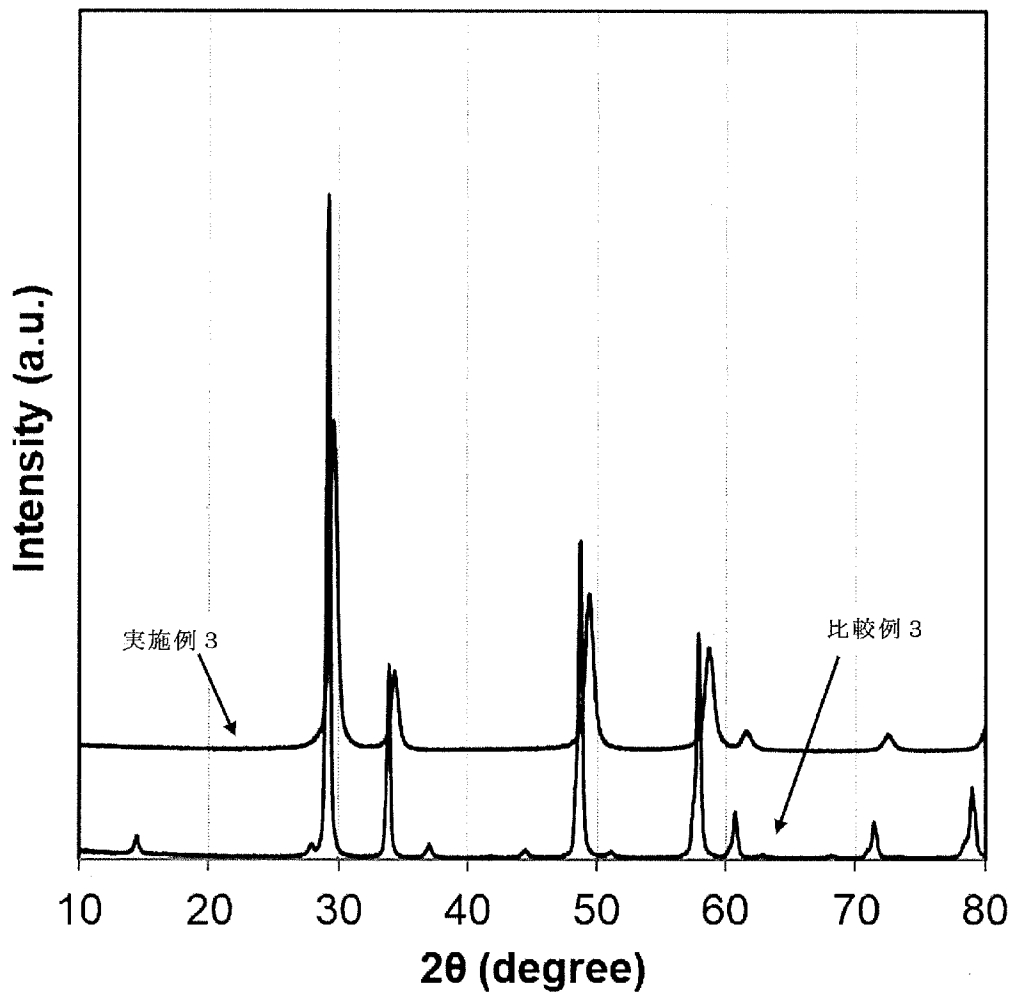
[請求項14] 酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム、及び、酸化イットリウムからなる群から選ばれる1種以上の酸化物を1質量%以上60質量%以下含有することを特徴とする請求項1～11のいずれか1に記載のジルコニア系多孔質体。

[請求項15] 希土類元素以外の遷移金属元素、アルミニウム、及び、ケイ素からなる群から選択される1種以上の酸化物を0.1質量%以上30質量%以下含有することを特徴とする請求項1～14のいずれか1に記載のジルコニア系多孔質体。

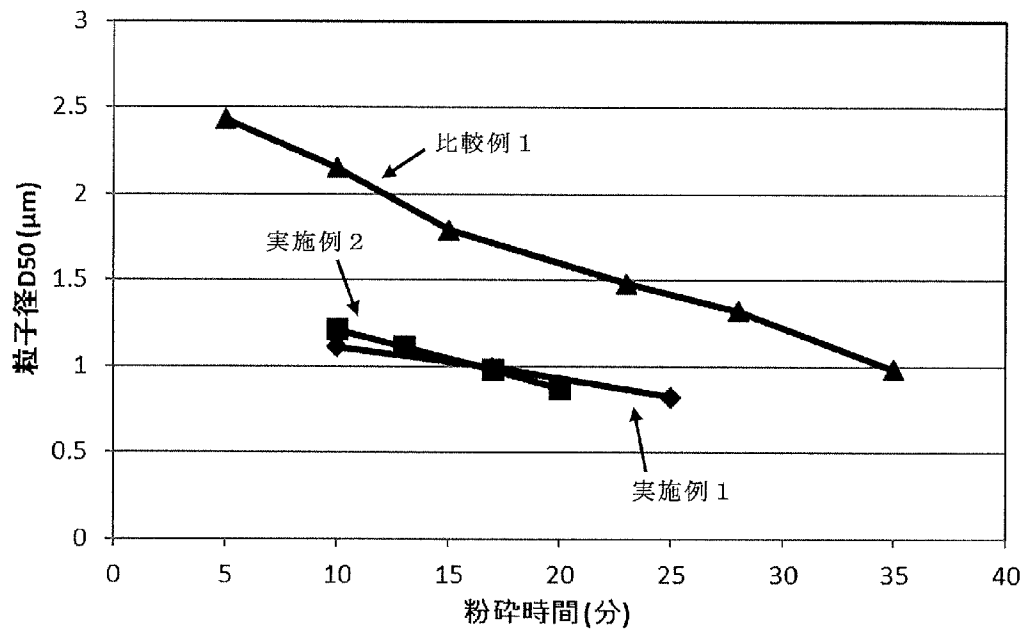
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/011191

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. G01G25/02 (2006.01) i, B01J32/00 (2006.01) i  
 FI: C01G25/02, B01J32/00

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)

Int. Cl. C01G25/02, B01J32/00

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 1971-2020  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-145087 A (TOYOTA CENTRAL RESEARCH AND DEVELOPMENT LABORATORIES, INC.) 20 September 2018, entire text	1-15
A	JP 2004-2148 A (TOYOTA CENTRAL RESEARCH AND DEVELOPMENT LABORATORIES, INC.) 08 January 2004, entire text	1-15
A	JP 2008-81392 A (DAIICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO.) 10 April 2008, entire text	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  
03.04.2020

Date of mailing of the international search report  
21.04.2020

Name and mailing address of the ISA/  
 Japan Patent Office  
 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/JP2020/011191

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-145087 A	20.09.2018	US 2018/0252139 A1 entire text	
JP 2004-2148 A	08.01.2004	US 2003/0224931 A1 entire text	
JP 2008-81392 A	10.04.2008	US 2008/0050593 A1 entire text EP 1894620 A1 CN 101372420 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 25/02(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i FI: C01G25/02; B01J32/00		
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）） C01G25/02; B01J32/00 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
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
A	JP 2018-145087 A (株式会社豊田中央研究所) 20.09.2018 (2018 - 09 - 20) 全文	1 - 15
A	JP 2004-2148 A (株式会社豊田中央研究所) 08.01.2004 (2004 - 01 - 08) 全文	1 - 15
A	JP 2008-81392 A (第一稀元素化学工業株式会社) 10.04.2008 (2008 - 04 - 10) 全文	1 - 15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 03.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020	
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） 青木 千歌子 4G 9351 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/JP2020/011191

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-145087	A	20.09.2018	US	2018/0252139	A1	
				全文			
JP	2004-2148	A	08.01.2004	US	2003/0224931	A1	
				全文			
JP	2008-81392	A	10.04.2008	US	2008/0050593	A1	
				全文			
				EP	1894620	A1	
				CN	101372420	A	