(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0111251
(43) 공개일자 2021년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 25/00 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 25/00 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7020064
(22) 출원일자(국제) 2019년12월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/069037
(87) 국제공개번호 WO 2020/142472
국제공개일자 2020년07월09일
(30) 우선권주장
62/788,154 2019년01월04일 미국(US)

(71) 출원인
패서픽 인더스트리얼 디벨럽먼트 코퍼레이션
미국 미시간 48108 앤 아버 런웨이 블러바드 4788
(72) 발명자
보툰, 아나톨리
미국, 48197 미시간주, 입실란티, 손힐 드라이브 7896
셰퍼드, 데이비드
미국, 48188 미시간주, 캔톤, 코트야드레인 49635
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

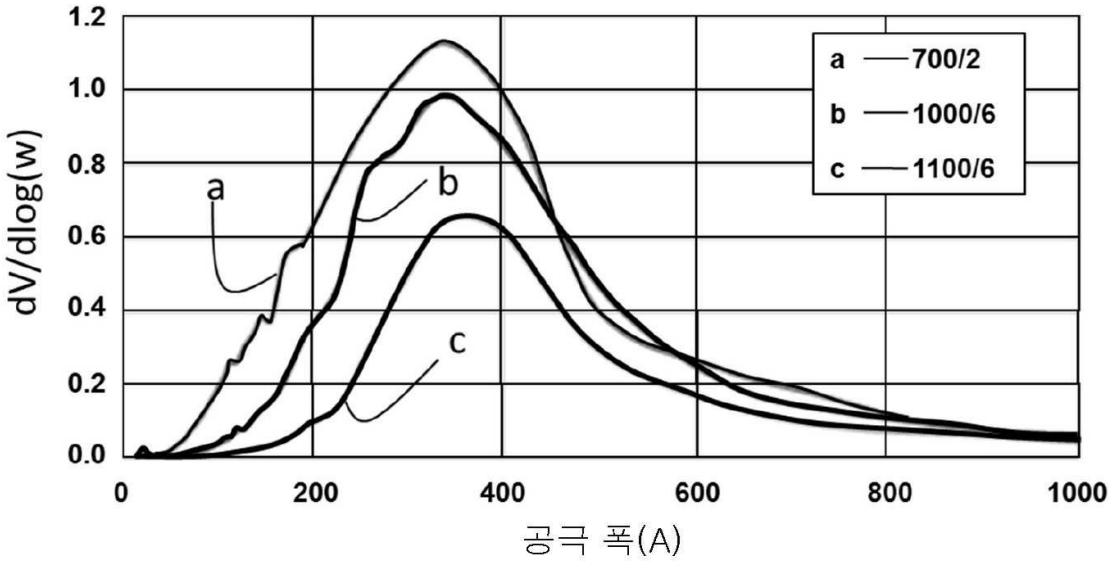
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **나노결정 크기의 세륨-지르코늄 산화물 재료 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요 약

나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 산화지르코늄 적어도 30 질량%; 산화세륨 5 질량% ~ 55 질량%; 및 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 또는 이트륨의 군으로부터 선택되는 희토류 금속의 산화물 적어도 하나 총 25 질량% 이하를 포함한다. 본 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 d_{50} 입도가 1.5 μm 미만이고; 600 ℃ 이상의 온도에서의 하소 이후 총 공극 부피가 적어도 0.7 cm^3/g이면서, 2 nm ~ 10 nm인 공극의 분율이 15% 미만인 계층적으로 정렬된 응집체를 보인다. 본 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 공침전법 수행 이후, 건조 및 하소된 산화물 재료를 밀링함으로써 제조된다. 본 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 가스 또는 디젤 엔진으로부터 발생하는 배기가스의 시스템에 사용될 수 있는 미립자 필터를 이룬다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 35/0013 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/04 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1038 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/03 (2013.01)
B01J 37/10 (2013.01)
C01G 25/006 (2013.01)
(72) 발명자
초, 진
일본, 우쓰노미야시, 도치기, 나카-오카모토-초 2920-111
보튼, 밀라
미국, 48197 미시간주, 입실란티, 손힐 드라이브 7896
리, 윤쿠웨이
미국, 48108 미시간주, 앤 하버, 프레리 던스 코트 노스 5290
우, 웨이
미국, 48105 미시간주, 앤 하버, 미도우 드라이브 5655
라샤펠, 제프리
미국, 48167 미시간주, 노스빌, 랜돌프 스트리트 521

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화지르코늄 적어도 30 질량%;

산화세륨 5 질량% 내지 55 질량%; 및

란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 또는 이트륨의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 희토류 금속의 산화물 총 25 질량% 이하

를 포함하는 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료로서,

상기 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 d_{50} 입도가 1.5 μm 미만인 계층적으로 정렬된 응집체의 형태를 띠고;

상기 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 1,000℃ 이상에서 적어도 6 시간 동안 노화된 후의 비 표면적(SSA) 및 공극 부피(PV)가, 노화되기 전의 SSA 및 PV의 70% 이상인 노화 전후 SSA 및 PV의 양상을 보이는, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화물 재료는 산화지르코늄 적어도 40%를 포함하는 혼합 산화물 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 계층적으로 정렬된 응집체의 입도는 500 nm 미만인 혼합 산화물 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계층적으로 정렬된 응집체는 그 크기가 5 nm ~ 20 nm의 범위인 산화물 결정자로 이루어진 혼합 산화물 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 산화물 재료의 노화 후 SSA 및 PV는 노화전 SSA 및 PV의 적어도 75%인 혼합 산화물 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 산화물 재료의 노화후 SSA 및 PV는 노화전 SSA 및 PV의 적어도 85%인 혼합 산화물 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 산화물은 600℃ ~ 1,100℃의 범위의 온도에서도 변하지 않은 채 유지되는 공극 크기 분포를 보이는 혼합 산화물 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 수월한 산소 저장 이동도를 보이는 혼합 산화물 재료.

청구항 9

(a) 중합된 지르코늄 올리고머를 함유하는 산성 용액을 제조하는 단계;

(b) 세륨과 희토류 염의 산성 용액을 지르코늄 올리고머 함유 용액과 혼합하여, 다가 금속 함유 혼합물을 제조하는 단계;

(c) 상기 다가 금속 함유 산성 혼합물을 착화 시약 용액과 혼합하는 단계;

(d) 단계 (c)에서 제조된 혼합물이, 구성 금속 수산화물을 함유하는 지르코늄 기반 전구체 슬러리로 제조되도록 허용하는 단계;

(e) 상기 지르코늄 함유 전구체 슬러리를 염기로 중화하여, 구성 금속 수산화물의 공침전과, 침전된 혼합 산화물 재료의 생성을 달성하는 단계;

(f) 상기 침전된 혼합 산화물 재료를 물로 세척하여, 미반응 양이온 및 음이온 혼합물을 제거하는 단계;

(g) 상기 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료를 수집하는 단계;

(h) 상기 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료를 주위 온도 또는 고온에서 예정된 시간 동안 노화시키는 단계;

(i) 상기 노화된 혼합 산화물 재료를 건조하는 단계;

(j) 상기 건조 및 노화된 혼합 산화물 재료를 하소시켜, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 단계; 및

(k) 상기 하소된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를, d_{50} 입도 1.5 ㎛ 미만이 될 때까지 밀링하는 단계

를 포함하는, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 하소된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 밀링함으로써, d_{50} 입도 500 ㎚ 미만을 달성하는 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 중합된 지르코늄 올리고머는 지르코늄 옥타머를 약 30% ~ 100% 범위의 양만큼 포함하는 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합된 지르코늄 올리고머는 지르코늄 졸 입자를 함유하지 않는 방법.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 착화 시약은 지르코늄에 대해 친화성을 가지는 음이온을 포함하고; 상기 착화제는 황산염, 옥살산염, 숙신산염, 푸마르산염 및 이것들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 지르코늄 기반 전구체 슬러리를 생성하기 위한, 상기 착화 시약의 양 및 다가 금속 함유 산성 혼합물중 지르코늄의 양은, 착화제 대 지르코늄의 몰 비가 약 0.35 ~ 약 1.05의 범위가 되는 양인 방법.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다가 금속 함유 혼합물은 수용성 질산염, 염화물, 황산염, 아세트산염 또는 이것들의 조합을 포함하는 방법.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기는 알칼리 금속 수산화물, 수성 암모니아 또는 테트라알킬암모늄 수산화물의 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의한 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 포함하는 미립자

필터.

청구항 18

제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 의한 방법에 의하여 제조된 나노결정 ?quot;의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 포함하는 미립자 필터.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 d_{50} 입도는 1.5 μm 미만이고, 1,000℃에서 5시간 동안 노화된 이후의 비 표면적은 적어도 40 m^2/g인 미립자 필터.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 1,000℃에서 5시간 동안의 노화 전과 후에 비 표면적(SSA)을 보이되; 노화후 SSA는 노화전 SSA의 85% 이상으로 유지되는 미립자 필터.

청구항 21

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 미립자 필터를 이루기 위해 기재에 워시코트로서 적용되는, 미립자 필터.

청구항 22

플로우-스루형 삼원 촉매(TWC) 컨버터 적용예, 가솔린 미립자 필터(GPF) 적용예 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 적용예에 있어 제17항 내지 제21항 중 어느 한 항의 미립자 필터의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 일반적으로 무기 착체(inorganic complexes), 구체적으로 산소저장능(oxygen storage capacity)을 가지고, 열 안정성이 큰 촉매 지지체 재료, 이의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다. 본 발명의 재료는 플로우-스루형(flow-through) 삼원 촉매(Three-Way Catalyst; TWC) 및 월-스루형(wall-through) 가솔린 또는 디젤 엔진 배기가스 촉매 컨버터에 사용되는 미립자 필터에 통합될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 본 섹션에서의 진술은 오로지 본 발명과 관련된 배경 정보를 제공할 뿐이고, 선행 기술을 구성할 수는 없다. 통상의 워시코트(wash coat)는 산소저장능(oxigen storage capacity:OSC)을 가지고, 백금 족 금속(PGM), 예컨대 Pt, Pd 및 Rh가 질산염 용액에 의해 도입된, 감마, 델타 및 세타 알루미나 또는 란탄(La) 안정화 알루미나, 세리아-지르코니아의 촉매 지지체를 포함한다. PGM은, 코디에라이트 벌집형 기재상에 코팅된 채, 촉매 지지체 재료 및 산소 저장재를 포함하는 슬러리 혼합물에 합하여질 수 있거나, 또는 워시코트 슬러리(촉매 지지체 재료 및 산소 저장재) 적용 후 별도의 단계로서 코팅되어, 촉매로 제조될 수 있다. 촉매는 자동차 엔진 배기가스 조성물 중의 일산화탄소(CO), 모든 종류의 탄화수소 화합물(HC), 그리고 질소산화물(NO_x)을 무해한 이산화탄소(CO_2), 물(H_2O) 및 질소(N_2)로 변환하는 기능을 갖는다.

[0003] 삼원 촉매(TWC)의 중요한 조성 요소인 지르코니아 안정화 세리아 및 기타 세리아 기반 산화물은 산소 저장에 있어 주요 역할을 담당하고, 희박하거나 풍부한 연료 조건하에 산소를 방출함으로써, 일산화탄소 및 휘발성 유기물을 산화시키고 질소산화물을 저감시킨다. 고효율 촉매 성능은 높은 비 표면적 및 열 안정성뿐만 아니라, 높은 산소저장능과 관련되어 있기도 하다.

[0004] 순수한 세리아는 최선의 산소 저장재이지만, 열 안정성이 떨어지는 관계로, 고온에서의 적용에 한계가 따른다. 지르코니아 안정화 세리아, 즉 CeO_2-ZrO_2 재료의 열 안정성과 산소저장능은, CeO_2의 열 안정성과 산소저장능에 비해 개선되었다. Ce 대 Zr의 몰 비 1:1인 착체 산화물은 입방체상 고용체인 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$를 생성할 수 있으며, 이로써 OSC 성능은 개선된다. 그럼에도 불구하고, 이러한 종류의 재료의 열 안정성은 고온에서의 노화(aging),

예를 들어 1000℃에서 수 시간 동안의 노화 이후에 저하되는데, 이로 말미암아 이 재료의 비 표면적은 통상 30 m^2/g 미만이 될 것이다.

[0005] 알루미나는 CeO_2-ZrO_2와 함께 사용되는 열 안정화 첨가제의 일례이다. 기타 첨가제로서는 알칼리토류 원소, 희토류 원소 및 규소인 원소 또는 이의 혼합물을 포함한다. 이처럼 첨가된 안정화제의 총량은, 보통 존재하는 산화물의 전체 양을 기준으로 10 wt.% 미만이 되도록 제어된다. 그러나 더욱 최근에는 열 안정성과 OSC를 개선하기 위해 90 wt.% 이하의 알루미나가 CeO_2-ZrO_2에 첨가되었다. 알루미나가 Ce-Zr 산화물에 도입되면, 열 안정성과 OSC가 효율적으로 개선되었다. 그러므로 열 안정성이 크고, OSC가 큰 촉매 지지체 재료로서, 촉매 컨버터에 사용하기 위한 새로운 유형의 촉매 지지체 재료를 제공하는 것이 요망되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 일반적으로 산소저장능을 가지고, 열 안정성이 큰 촉매 지지체 재료 조성물뿐 아니라, 이를 제조하는 방법 및 용도를 제공한다. 본 발명의 재료는 플로우-스루형 삼원 촉매(TWC)와, 월-스루형 가솔린 또는 디젤 엔진 배기가스 촉매 컨버터에 사용되는 미립자 필터에 통합될 수 있다.

[0007] 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 산화지르코늄 적어도 30 질량%; 산화세륨 5 질량% ~ 55 질량%; 그리고 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 또는 이트륨의 군으로부터 선택되는 희토류 금속의 산화물 적어도 하나 총 25 질량% 이하를 포함한다. 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 d_{50} 입도가 1.5 μm 미만이고; 600 ℃ 이상의 온도에서의 하소 이후 총 공극 부피가 적어도 0.7 cm^3/g이면서, 2 nm ~ 10 nm인 공극의 분율이 15% 미만인 계층적으로 정렬된 응집체(hierarchically ordered aggregate)를 보인다. 계층적으로 정렬된 응집체는 그 크기가 5 nm ~ 20 nm 범위인 산화물 결정자로 이루어져 있다. 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료중 공극 크기 분포는 온도 600℃ ~ 1,100℃의 범위에서도 변하지 않은 채 유지된다. 이 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 또한 1,000℃에서 5시간 동안 노화된 이후에도 적어도 40 m^2/g, 대안적으로는 적어도 50 m^2/g의 비 표면적(SSA)을 보인다.

[0008] 본 발명의 다른 양태에 다르면, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 방법이 제공된다. 이 방법은

[0009] (a) 중합된 지르코늄 올리고머를 함유하는 산성 용액을 제조하는 단계;

[0010] (b) 세륨과 희토류 염의 산성 용액을 지르코늄 함유 용액과 혼합하여, 다가 금속 함유 혼합물을 제조하는 단계;

[0011] (c) 다가 금속 함유 산성 혼합물을 착화 시약 용액과 혼합하는 단계;

[0012] (d) 단계 (c)에서 제조된 혼합물이, 구성 금속 수산화물을 함유하는 지르코늄 기반 전구체 슬러리로 제조되도록 허용하는 단계;

[0013] (e) 이 지르코늄 함유 전구체 슬러리를 염기로 중화하여, 구성 금속 수산화물의 공침전과, 침전된 혼합 산화물 재료의 생성을 달성하는 단계;

[0014] (f) 침전된 혼합 산화물 재료를 물로 세척하여, 미반응 양이온 및 음이온 혼합물을 제거하는 단계;

[0015] (g) 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료를 수집하는 단계;

[0016] (h) 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료를 주위 온도 또는 고온에서 예정된 시간 동안 노화시키는 단계;

[0017] (i) 노화된 혼합 산화물 재료를 건조하는 단계;

[0018] (j) 건조 및 노화된 혼합 산화물 재료를 하소(calcining)시켜, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 단계; 및

[0019] (k) 하소된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를, d_{50} 입도 1.5 μm 미만이 될 때까지 밀링(milling)하는 단계

[0020] 를 포함한다.

[0021] 이 방법에서, 하소된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 밀링은, d_{50} 입도를 500 nm 미만으로 만든다. 착화 시약은 지르코늄에 대한 친화성을 가지는 음이온을 포함하며, 황산염, 옥살산염, 숙신산염, 푸마르산염 및 이것들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 지르코늄 기반 전구체 슬러리를 생성하는 다가 금속 함유 산성 혼합물 중 지르코늄과 착화 시약은, 착화제 대 지르코늄의 몰 비가 약 0.35 내지 약 1.05의 범위; 대안적으로는 약 0.35 내지 약 0.85의 범위가 되는 양만큼 존재한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물이 사용되어 미립자 필터가 제조될 수 있다. 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 미립자 필터를 제조하기 위해 기재에 워시코트로서 적용될 수 있다. 미립자 필터는 삼원 촉매 컨버터(TWC) 적용예, 가솔린 미립자 필터(GPF) 적용예 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 적용예에 사용될 수 있다.

[0023] 이용 가능성이 있는 또 다른 분야는 본원에 제공된 발명의 설명을 통해 명백해질 것이다. 발명의 설명과 구체적인 실시예들은 오로지 예시를 위한 것이지 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아님이 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 본 발명이 잘 이해될 수 있도록, 첨부된 도면이 참조되어 예로서 주어진 다양한 형태가 이하에 기재될 것이다. 각 도면의 구성 요소는 반드시 일정한 비율로 그려질 수는 없으며, 오히려 본 발명의 원리를 설명하는 데 중점이 두어진다.

도 1은 밀링후 세슘-지르코늄 혼합 산화물 재료에 대해 측정된 입도 분포를 그래프로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 교시내용에 따라 제조된 세슘-지르코늄 혼합 산화물 재료 또는 분말의 조직에 관한 주사전자현미경(SEM) 영상이다.

도 3은 도 1의 세슘-지르코늄 혼합 산화물 재료의 또 다른 주사전자현미경(SEM)의 고배율 영상이다.

도 4는 본 발명의 교시내용에 따라 제조된 것으로서, 밀링되지 않은 세슘-지르코늄 혼합 산화물 재료에 대해 측정된 공극 크기 분포를 그래프로 나타낸 것이다.

도 5는 세슘-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하기 위한 방법에 관한 흐름도이다,

도 6a 및 도 6b는 본 발명의 교시내용에 따라 제조된 미립자 필터를 포함하는, 차량 배기 장치의 사시도를 나타낸다.

본원에 기재된 도면의 간단한 설명은 단지 예시를 위한 것이지, 어떤 방식 으로든 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 기재사항은 원래부터 오로지 예시를 위한 것으로서, 본 발명 또는 이의 적용 또는 용도를 결코 제한하고자 하는 것은 아니다. 예를 들어 본원에 포함된 교시내용에 따라 제조 및 사용된 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는, 구조적 요소와 이의 용도를 더 완벽히 설명하기 위해, 본 발명 전반에 걸쳐 자동차 배기가스 촉매 컨버터에 사용하기 위한 미립자 필터와 함께 기재되어 있다. 이러한 혼합 산화물 재료의 다른 적용예, 예컨대 다양한 산업 공정에서의 촉매 지지체(이에 한정되는 것은 아님)로의 통합과 그 용도는 본 발명의 범위내에 있는 것으로 고려된다. 발명의 설명 및 도면 전체에 걸쳐 대응하는 참조 번호는 유사하거나 대응하는 부분 및 특징을 나타냄이 이해되어야 할 것이다.

[0026] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "약" 및 "실질적으로"는 본원에서 당업자들에게 공지된 예상 변화(예를 들어, 측정의 제한 및 가변성)로 말미암아 측정 가능한 값 및 범위와 관련하여 사용된다.

[0027] 본 발명의 목적을 위해, 요소 "적어도 하나" 및 "하나 이상의"라는 용어는 호환되어 사용되고 있으며, 동일한 의미를 가질 수 있다. 단일 요소 또는 다수의 요소를 포함하는 것을 지칭하는 이러한 용어들은 또한, 해당 요소의 끝에 접미사 "(들)"이 표시될 수도 있다. 예를 들어, "금속 적어도 하나", "금속 하나 이상" 및 "금속(들)"

은 호환되어 사용될 수 있으며, 동일한 의미를 가지도록 의도된다.

[0028] 본 발명은, 일반적으로 플로우-스루형 삼원 촉매(TWC) 컨버터와, 월-스루형 가솔린 미립자 필터(GPF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 적용예에 사용하기 적합한, 나노결정 크기의 세리아-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제공한다. 본 세륨-지르코니아 혼합 산화물 재료는 수월하게 얻어지는 산소 저장 이동도를 보인다. 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료에 특이적인 특징은, 1,000℃에서 5시간 동안 노화를 진행시키기 전과 후의 비 표면적(SSA)에 있어, 노화후 SSA가 노화전 SSA의 85% 이상 유지되는 양상을 보인다는 점이다. 1,000℃에서의 노화후 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 SSA는 40 m^2/g 이상이고, 이때 밀링후 d_{50} 입도는 1.5 μm 미만이다. 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는, 그 크기가 5 nm ~ 20 nm 범위인 산화물 결정자로서, 입도가 1.5 μm 미만; 대안적으로 500 nm 미만; 대안적으로 약 200 nm 미만인 계층적으로 정렬된 응집체로 조립되는, 산화물 결정자를 포함하거나, 이것으로 이루어져 있거나, 본질적으로 이것으로 이루어져 있다.

[0029] 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는, 산화지르코늄, 산화세륨 및 희토류 금속의 산화물 적어도 하나의 혼합물을 포함하거나, 이것으로 이루어져 있거나, 본질적으로 이것으로 이루어져 있다. 희토류 금속은, 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 또는 이트륨일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 대안적으로, 희토류 금속은 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 또는 이트륨중 어느 하나이도록 선택된다. 본 발명의 일 양태에 따르면, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 조성물은, 일반적으로 산화지르코늄 적어도 30 질량%; 산화세륨 5 질량% ~ 55 질량%; 그리고 희토류 금속의 산화물 적어도 하나 총 25 질량% 이하를 포함한다. 대안적으로 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 조성물은 산화지르코늄 적어도 35 질량%; 대안적으로 산화지르코늄 적어도 40 질량%를 포함한다. 대안적으로 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료중 희토류 금속 산화물의 양은 약 1 질량% ~ 약 25 질량%; 대안적으로 5 질량% ~ 20 질량%의 범위이다.

[0030] 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 d_{50} 입도가 1.5 μm 미만인 계층적으로 정렬된 응집체로서, 크기가 5 nm ~ 20 nm 범위인 산화물 결정자로 이루어진 응집체를 보인다. 대안적으로 계층적으로 정렬된 응집체의 d_{50} 입도는 1 마이크로미터(μm) 미만; 대안적으로 약 500 나노미터(nm) 미만; 대안적으로 약 300 nm 미만; 대안적으로 200 nm 이하이다. 도 1이 참조되었을 때, 본 발명의 교시내용에 따라 제조된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료 1회분에 대해 측정된 입도는 500 nm 미만이고, 최대 크기는 약 200 nm 미만인 것으로 보인다. 입도 분포는 공지된 임의의 종래 기술, 예컨대 레이저 입도 분석기(이에 한정되는 것은 아님)가 사용되어 측정될 수 있다.

[0031] 1,000℃에서 5 시간 동안의 노화후 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 비 표면적(SSA)은 적어도 40 m^2/g이다. 대안적으로 1,000℃에서 5 시간 동안의 노화후 비 표면적(SSA)은 적어도 50 m^2/g, 대안적으로는 55 m^2/g 이상이다.

[0032] 600℃ 이상의 온도에서의 하소후 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 총 공극 부피는 적어도 0.7 cm^3/g이고, 이때 2 nm ~ 10 nm인 공극의 분율은 15% 미만이다. 대안적으로 1,000℃에서의 하소후 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 총 공극 부피는 적어도 0.4 cm^3/g이고, 이때 2 nm ~ 10 nm인 공극의 분율은 10% 미만이다.

[0033] 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 또한 공극 크기 분포가 600℃ ~ 1,100℃의 온도 범위에서도 변하지 않은 채 유지된다. 이제 도 2가 참조될 때, (a) 700℃에서 2 시간 동안; (b) 1,000℃에서 6 시간 동안; 그리고 (c) 1,100℃에서 6 시간 동안 노화된 세륨-지르코늄 혼합 산화물에 대한 공극 크기 분포가 비교된다. (a), (b) 및 (c)에 보인 공극 크기 분포는 본질적으로 변하지 않은 채 유지된다.

[0034] 노화전 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료에 대해 측정된 비 표면적(SSA) 및 공극 부피(PV)는, 1,000℃ 이상에서 적어도 6 시간 동안 하소 또는 노화된 후에도 노화전 측정된 SSA 및 PV의 적어도 70% 수준으로 유지된다. 대안적으로, SSA 및 PV는 노화된 후에도 노화전 측정된 SSA 및 PV의 적어도 75%; 대안적으로는 적어도 85% 수준으로 유지된다. 비 표면적(SSA) 및 공극 부피(PV)는 종래의 Brunauer, Emmett 및 Teller(BET) 방법이 사용되어 측정될 수 있다.

[0035] 이제 도 3이 참조될 때, 실시예 1에 따라서 제조된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의, 주사전자현미경(SEM)을 통해 촬영된 바와 같은 영상이 제공된다. 세륨-지르코늄 혼합 산화물은, 그 크기가 약 2 마이크로미터 ~ 약 3 마이크로미터(μm)로부터 약 10 μm ~ 약 15 μm에 이르기까지의 범위로 가변적인, 불규칙적 형상 또는 구와 유

사한 형상을 가지는 응집체를 포함하거나, 이것으로 이루어져 있거나, 본질적으로 이것으로 이루어져 있는 분말형 재료로서 관찰된다. 이처럼 마이크론 크기의 응집체 하나의 고배율 촬영 SEM 영상(도 4 참조)은, 이 응집체가 실제로 복잡한 미세 구조를 보인다는 사실을 규명하였다. 이 복잡한 미세 구조는 치수가 약 50 나노미터(nm)에서 약 200 nm의 범위인 나노 크기의 입자로 생성된다. 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 x-선 회절법(XRD) 및/또는 투과전자현미경(TEM) 데이터에 의해 확정되는 바와 같은 결정자 평균 크기가 약 5 nm ~ 약 20 nm인 결정질 재료이므로, 세륨-지르코늄 혼합 산화물은 계층 정돈 구조를 포함한다.

[0036] 본 발명의 또 다른 양태는 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 침전법을 특징으로 한다. 이 방법은, 일반적으로 지르코늄에 대한 친화성을 가지는 착화 시약과 상호작용할 수 있는 예비 중합 지르코늄 올리고머, 세륨, 희토류 및 전이 금속염을 함유하는 용액을 제조하여 지르코늄 기반 전구체를 제조하는 단계를 포함한다. 이 전구체 중에 존재하는 모든 구성 금속 수산화물과 염기의 공침전 후, 재료를 수집, 세척 및 건조하는 단계가 진행된다. 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 대상으로 밀링 공정이 수행된 후, 나노결정 크기의 재료가 수득된다.

[0037] 이제 도 5가 참조될 때, 여기에는 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 방법이 상세히 기재되어 있다. 이 방법(100)은 도 5에 기재되어 있고 본원에 추가로 정의되어 있는 바와 같은 단계 (a) ~ 단계 (k)를 포함한다. 단계 (a)는 중합된 지르코늄 올리고머를 함유하는 산성 용액을 제조하는 단계(105)를 포함한다. 그 다음, 단계 (b)에서 세륨 및 희토류 염의 산성 용액은 지르코늄 올리고머 함유 용액과 혼합되고, 그 결과 다가 금속 함유 혼합물이 제조된다(110). 단계 (c)에서 다가 금속 함유 산성 혼합물은 착화 시약 용액과 혼합된다(115). 그 다음, 단계 (c)에서 제조된 혼합물은 단계 (d)에서 반응이 허용되고, 구성 금속 수산화물을 함유하는 지르코늄 기반 전구체 슬러리로 제조될 수 있다(120). 그 다음, 지르코늄 함유 전구체 슬러리는 단계 (e)에서 염기로 중화되고, 구성 금속 수산화물의 공침전이 일어나고, 침전된 혼합 산화물 재료가 생성된다(125). 단계 (f)에서, 침전된 혼합 산화물 재료는 물로 세척되고, 그 결과 임의의 미반응 양이온 및 음이온 혼합물이 제거된다(130). 이후, 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료는 단계 (g)에서 수집되고(135), 이 수집된 재료를 대상으로 단계 (h)에서 주위 온도 또는 고온에서 예정된 길이의 시간 동안 노화가 진행된다(140). 그 다음, 노화된 혼합 산화물은 단계 (i)에서 건조된 후(145), 단계 (j)에서 하소되며, 그 결과 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료가 제조된다(150). 마지막으로 단계 (k)에서는, 하소된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료가 밀링되고(155), 그 결과 입도가 감소하게 된다. 밀링후, 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료의 d_{50} 입도는 1.5 μm 미만; 대안적으로는 1.0 μm 미만; 대안적으로는 500 nm 미만; 대안적으로는 300 nm 미만; 대안적으로는 약 200 nm 미만이다.

[0038] 단계 (a)에서, 중합된 지르코늄 올리고머는 지르코늄 옥타머를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 지르코늄 옥타머는 지르코늄 올리고머의 약 30 질량% 내지 100 질량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 일 양태에 따르면, 중합된 지르코늄 올리고머는 지르코니아 졸 입자를 함유하지 않는다.

[0039] 단계 (b)에서, 세륨 및 희토류 금속 염의 산성 용액은 세륨 및 희토류 금속의 수용성 염(염에서 음이온은 질산 이온, 염소 이온, 황산 이온, 아세트산 이온 또는 이것들의 조합임) 1개 이상이 사용되어 제조될 수 있다.

[0040] 단계 (c)에서, 착화 시약은 지르코늄에 대하여 친화성을 가지는 음이온을 포함할 수 있다. 착화제는 황산염, 옥살산염, 숙신산염, 푸마르산염 및 이것들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단계 (d)에서 지르코늄 기반 전구체 슬러리 제조에 사용되는 다가 금속 함유 산성 혼합물중에 존재하는 지르코늄의 양 및 착화 시약의 양은, 착화제 대 지르코늄의 몰 비가 약 0.35 내지 약 1.05의 범위; 대안적으로 약 0.35 내지 약 0.85의 범위가 되는 양이다.

[0041] 단계 (e)에서, 지르코늄 기반 전구체 슬러리를 중화하기 위해 사용되는 염기는 알칼리 금속 수산화물, 수성 암모니아 및 테트라알킬암모늄 수산화물의 군으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로 염기는 암모니아 용액, 탄산암모늄 및 탄산수소암모늄 또는 이것들의 혼합물을 포함할 수 있다. 공침전 동안 pH는 약 6.0 내지 약 10.0의 범위 이내, 대안적으로는 약 6.0 내지 약 9.0의 범위 이내로 선택될 수 있고; 침전 온도는 약 40℃ ~ 약 90℃의 범위로 선택될 수 있다.

[0042] 침전물은 여과된 다음(단계 g), 계면활성제 존재 또는 부재하에 세척되고(단계 f), 마지막으로 건조되며(단계 i), 그 결과 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료가 수득된다. 계면활성제가 사용될 때, 이 계면활성제는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐아민, 폴리에틸렌글리콜-200(PEG-200), 이소프로필알코올(IPA), 에탄올, 그리고 멜라민중 임의의 것 하나 또는 이것들의 조합을, 약 1% ~ 약 30%, 대안적으로는 약 6% ~ 약 10% 범위의 용량 또는 양만큼

포함할 수 있다.

[0043] 건조 및 노화된 혼합 산화물 재료는 약 500℃ ~ 약 1100℃에서 약 2 시간 ~ 약 6 시간 동안 하소되고, 그 결과 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료가 분말의 형태로 제조된다. 대안적으로 건조 및 노화된 혼합 산화물 재료는 약 600℃ ~ 약 800℃에서 약 3 시간 ~ 약 5 시간 동안 하소된다.

[0044] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 조성 및 특성이 전술된 바와 같은 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료가 미립자 필터를 제조하는데 사용된다. 대안적으로 미립자 필터는 도 5의 방법에 따라 제조된 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 산화물 재료가 사용되어 제조된다. 이 미립자 필터는 플로우-스루형 삼원 촉매(TWC) 컨버터, 가솔린 미립자 필터(GPF) 적용예 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 적용예에 사용될 수 있다.

[0045] 나노입자 크기의 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료는 자기 지지형 미립자(self-supporting particulate), 일체형 구조의 형태를 가지는 촉매 조성물을 제조하거나, 기재 표면상에 분배되어 미립자 필터를 생성하는 워시코트 1개 이상으로서의 촉매 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 이제 도 6a 및 도 6b가 참조될 때, 차량(5)용 배기 시스템(1)이 보이는데, 여기서 배기 가스(10)는 차량 엔진(15)으로부터 나와서 파이프 또는 배관(20) 및 미립자 필터(25)를 관통하여 통과한다. 이 미립자 필터(25)는, 삼원 촉매(TWC) 컨버터(30)의 일부로 통합될 수 있거나(도 6a 참조), 또는 그것과 나란히 배치될 수 있다(도 6b 참조).

[0046] 촉매 조성물은, 일반적으로 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 산화물 단독 또는 백금 족 금속 1개 이상이 통합된 나노결정 크기의 세륨-지르코늄 산화물을 포함한다. 워시코트는 결합제 재료, 예컨대 알루미나, 실리카, (비 제올라이트) 실리카-알루미나, 자연 발생 점토, TiO_2, ZrO_2 및 SnO_2를 추가로 포함할 수 있다.

[0047] 기재 또는 일체형 구조체는 가스 유로 1개 이상이 확장되어 관통하는 임의의 세라믹 또는 금속 벌집 구조체를 포함할 수 있다. 일체형 기재의 벌집 형상은 총 크기(overall size)가 최소이고, 압력이 강하된 큰 촉매 표면을 제공한다. 촉매 조성물은 상기 통로를 한정하는 구조체 벽의 일부에 적용될 수 있으며, 그 결과 이 통로를 관통하여 흐르는 가스는 촉매 조성물과 접촉하게 된다. 유로는 얇은 벽을 가지는 채널로서, 임의의 요망되는 횡단면 형상, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 타원형 및 원형(이에 한정되는 것은 아님), 또는 크기를 가진다.

[0048] 당 업자는, 기재 또한 월 플로우형 필터 기재일 수 있으며, 여기서 유로는 교번적으로 차단되어 있는 관계로 가스는 오로지 하나의 보편적 방향으로만 흐를 수 있음을 이해할 것이다. 그러므로 월 플로우형 기재의 사용은, 흐르는 가스로부터 기체상 오염물과 함께 미립자 물질을 제거할 수 있다는 부가 이익을 제공한다. 월 플로우형 필터 기재는 당 분야에 일반적으로 공지된 재료, 예컨대 몇 가지 예를 들면 코디에라이트, 티탄산알루미늄 또는 탄화규소로 제조될 수 있다. 월 플로우형 기재에 적용되는 촉매 조성물의 양은 기재의 특성, 예컨대 공극도 및 벽의 두께에 따라 달라질 것이다.

[0049] 본 발명에 제공된 특정 예는 본 발명의 다양한 구현예를 설명하기 위해 제공되는 것이지, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 구현예는 명세서가 명확하고 간결하게 작성될 수 있는 방식으로 기재되었지만, 본 발명은 벗어나지 않고 구현예들이 다양하게 결합되거나 분리될 수 있다는 것이 의도되고, 그와 같이 이해될 것이다. 예를 들어, 본원에 기재된 바람직한 특징 모두는 본원에 기재된 본 발명의 모든 양태에 적용 가능하다는 것이 이해될 것이다.

[0050] 실시예 1: 30% CeO_2-60% ZrO_2-5% La_2O_3-5% Pr_6O_{11}을 포함하는 세륨-지르코늄 산화물 재료의 제조

[0051] $ZrOCl_2*8H_2O$ 결정 총 76.6 그램과 $Ce(NO_3)_3*6H_2O$ 결정 총 37.9 그램을 탈이온(DI)수 1,000 그램에 용해하였다. 그 다음, 27.4 wt.% 질산프라세오디뮴 용액 9.1 그램 및 26.85 wt.% 질산란탄 용액 9.3 그램을 세륨-지르코늄 함유 용액에 첨가하여, 다가 금속 함유 용액을 제조하였다. 이후, 10 wt.% NaOH 용액 총 78 그램을 다가 금속 함유 용액에 첨가한 다음, 이 용액이 투명해질 때까지 혼합하였다. 마지막으로, 탈이온(DI)수 200 그램에 용해한 $(NH_4)_2SO_4$ 결정 총 9.6 그램과, $(NH_4)_2C_2O_4$ 결정 총 6.9 그램을 다가 금속 혼합물에 첨가한 다음, 반응 혼합물 염기도가 pH 13이 될 때까지 20 wt.% NaOH 용액을 천천히 첨가하였다. 그 다음, 생성된 침전물을 Buchner 깔대기를 사용하여 여과한 다음, 탈이온수로 세척하여, 과량의 양이온 및/또는 음이온을 제거하였다.

[0052] 수집한 습윤 침전물을 오븐(130℃)에서 약 12 시간 동안 건조한 다음, 700℃에서 2 시간 동안 공기중에서 하소시켰다. 이후, 하소시킨 혼합 산화물을 1,000℃에서 6 시간 더, 그리고 1,100℃에서 6 시간 더 노화시켰다. 700℃에서 하소시킨 후, 그리고 1,000℃ 및 1,100℃에서 추가로 노화시킨 후 재료의 공극 반경을 측정하였다(도 2 참조).

[0053] 700℃에서 하소시킨 세륨-지르코늄 혼합 산화물을 DI수에 다시 슬러리화하여 20 wt.% 슬러리를 제조할 수 있었으며, 그 다음, 자 밀(jar mill)을 사용하여 습윤 볼 밀링함으로써 입도(d_{50}) 150 nm로 만들었다(도 1 참조). 밀링한 세륨-지르코늄 혼합 산화물을 수집하고 나서, 오븐(110℃)에서 약 12 시간 동안 건조한 다음, 700℃에서 2 시간 동안 공기 중에 하소시켰다. 그 다음, 하소시켜 밀링한 혼합 산화물을 1,000℃ 및 1,100℃에서 6 시간 동안 더 노화시켰다.

[0054] 1,000℃ 및 1,100℃에서 하소시킨 후 밀링한 세륨-지르코늄 혼합 산화물 및 밀링하지 않은 세륨-지르코늄 혼합 산화물의 비 표면적(SSA) 및 공극 부피(PV)를 표 1에 요약하여 제시하였다.

표 1

[0055]

	SSA-1000, m2/g	PV-1000, cc/g	SSA-1100, m2/g	PV-1100, cc/g
밀링하지 않음	51.7	0.41	25.3	0.23
밀링함	43.3	0.33	21.4	0.18
변화율(%)	-16	-20	-15	-22

[0056] 실시예 2: 8% CeO_2-76% ZrO_2-3.5% La_2O_3-12.5% Y_2O_3를 포함하는 세륨-지르코늄 산화물 재료의 제조

[0057] $ZrOCl_2$*$8H_2O$ 97.0 그램, $Ce(NO_3)_3$*$6H_2O$ 10.1 그램, 26.85 wt.% 질산란탄 용액 6.5 그램, 그리고 18.4 wt.% 질산이트륨 용액 33.9 그램을 탈이온(DI)수 1,000 그램과 혼합하여 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 란탄(La) 및 이트륨(Y) 염을 함유하는 용액을 제조하였다. 그 다음, 10 wt.% NaOH 용액 120 그램을 다가 금속 함유 용액에 첨가한 다음, 투명 용액이 생성될 때까지 혼합하였다. 이후, 20 wt.% Na_2SO_4 용액 총 100 그램을, 중합 지르코늄 올리고머를 함유하는 용액에 첨가한 다음, 반응 혼합물의 염기도가 pH 13이 될 때까지 20 wt.% NaOH 용액을 천천히 첨가하였다. 생성된 침전물을 Buchner 깔대기를 사용하여 여과한 다음, 탈이온수로 세척하여, 과량의 염소 이온, 질산 이온, 황산 이온 및 나트륨 이온을 제거하였다.

[0058] 수집한 습윤 침전물을 우선 오븐(130℃)에서 약 12 시간 동안 건조한 다음, 800℃에서 2 시간 동안 공기 중에서 하소시켰다. 하소시킨 시료를 1,000℃에서 4 시간 더 노화시켰다.

[0059] 700℃에서 하소시킨 세륨-지르코늄 혼합 산화물을 탈이온(DI)수에 다시 슬러리화하여 20 wt.% 슬러리를 제조할 수 있었으며, 그 다음, 자 밀을 사용하여 습윤 볼 밀링함으로써 입도(d_{50}) 280 nm로 만들었다. 밀링한 세륨-지르코늄 혼합 산화물을 전기 오븐(110℃)에서 약 12 시간 동안 건조한 다음, 700℃에서 2 시간 동안 공기중에 하소시켰다. 그 다음, 하소시켜 밀링한 혼합 산화물을 1,000℃에서 4 시간 동안 더 노화시켰다.

[0060] 1,000℃에서 하소시킨 후 밀링한 세륨-지르코늄 혼합 산화물 및 밀링하지 않은 세륨-지르코늄 혼합 산화물의 비 표면적 및 공극 부피를 표 2에 요약하여 제시하였다.

표 2

[0061]

	SSA-1000, m2/g	PV-1000, cc/g
밀링하지 않음	46.6	0.40
밀링함	41.6	0.35
변화율(%)	-11	-13

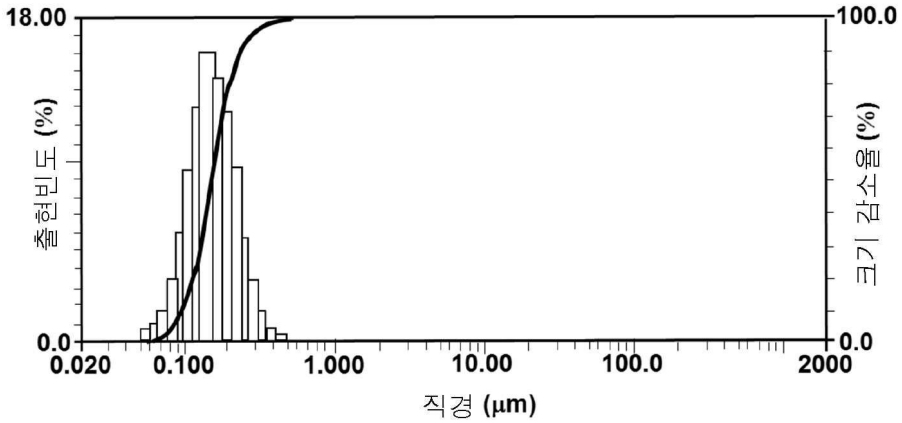
[0062] 당업자는, 본 발명에 비추어 보아, 본 명세서에 개시된 특정 구현예들에 많은 변화가 가하여질 수 있되, 여전히 본 발명의 사상 또는 그 사상을 벗어나거나 초과하지 않으면서 비슷하거나 유사한 결과가 얻어질 수 있음을 이해할 것이다. 당업자는 또한, 본원에 보고된 임의의 특성이 일상적으로 측정되고 다수의 상이한 방법에 의해 얻어질 수 있는 특성을 나타냄을 추가로 이해할 것이다. 본원에 기재된 방법은 이러한 방법 한 가지를 나타내며,

다른 방법들은 본 발명의 범위를 초과하지 않고 활용될 수 있다.

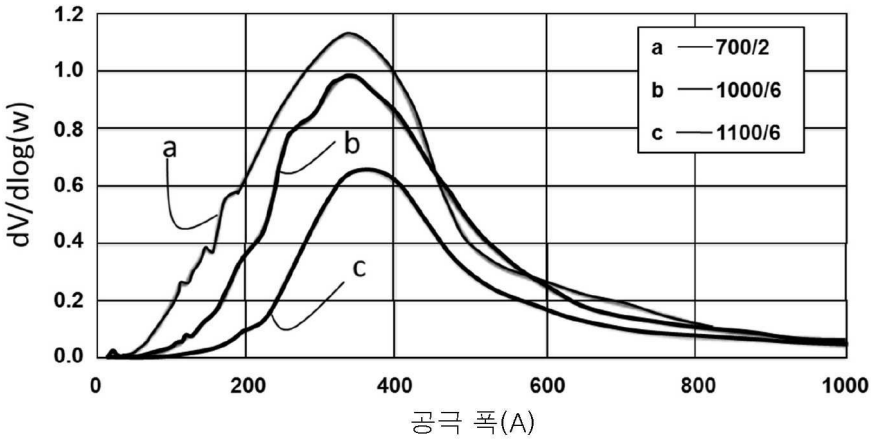
[0063] 본 발명의 다양한 형태에 대하여 전술된 바는 예시 및 설명의 목적으로 제시되었다. 본 발명을 배타적이면서 개시된 정확한 형태로 제한하고자 하는 것은 아니다. 상기 교시내용에 비추어 여러 가지 수정이나 변경이 이루어질 수 있다. 논의된 형태는 본 발명의 원리 및 그 실제 적용에 대한 최상의 예시를 제공하기 위해 선택 및 기재되었으며, 이로써 당업자는 고려된 특정 용도에 적합한 다양한 형태 및 다양한 수정을 가해가면서 본 발명을 이용할 수 있게 된다. 그러한 수정 및 변경 모두는 그것들이 공정하고, 합법적이며, 동등하게 자격이 주어진 범위에 따라 해석될 때, 첨부된 특허청구의 범위에 의해 확정되는 바와 같은 본 발명의 범위 내에 있다.

도면

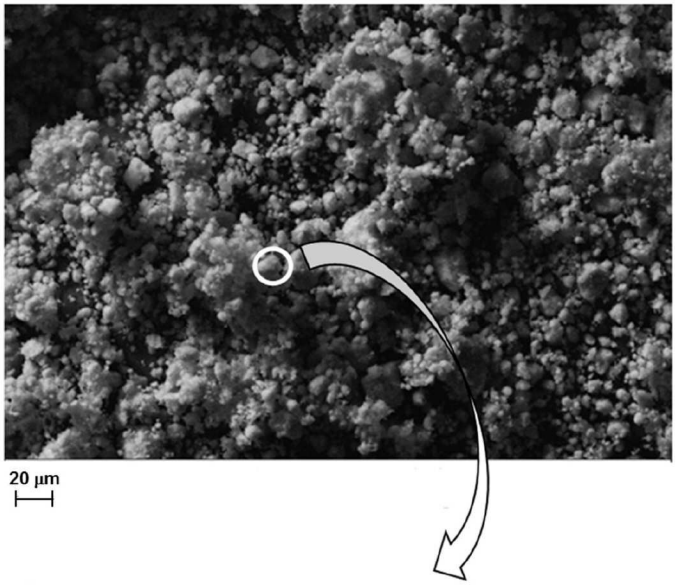
도면1



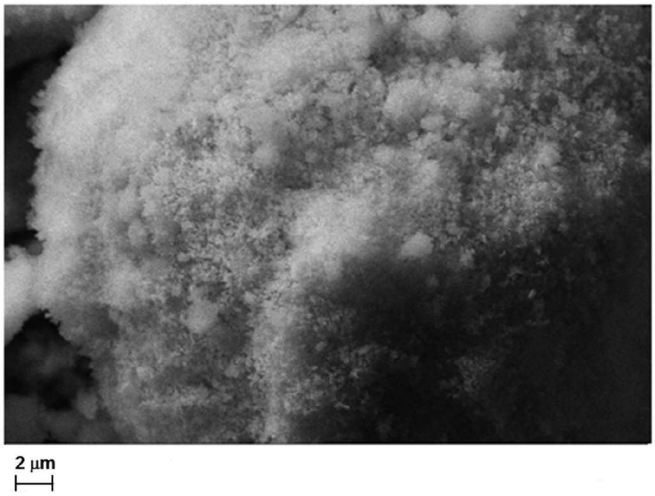
도면2



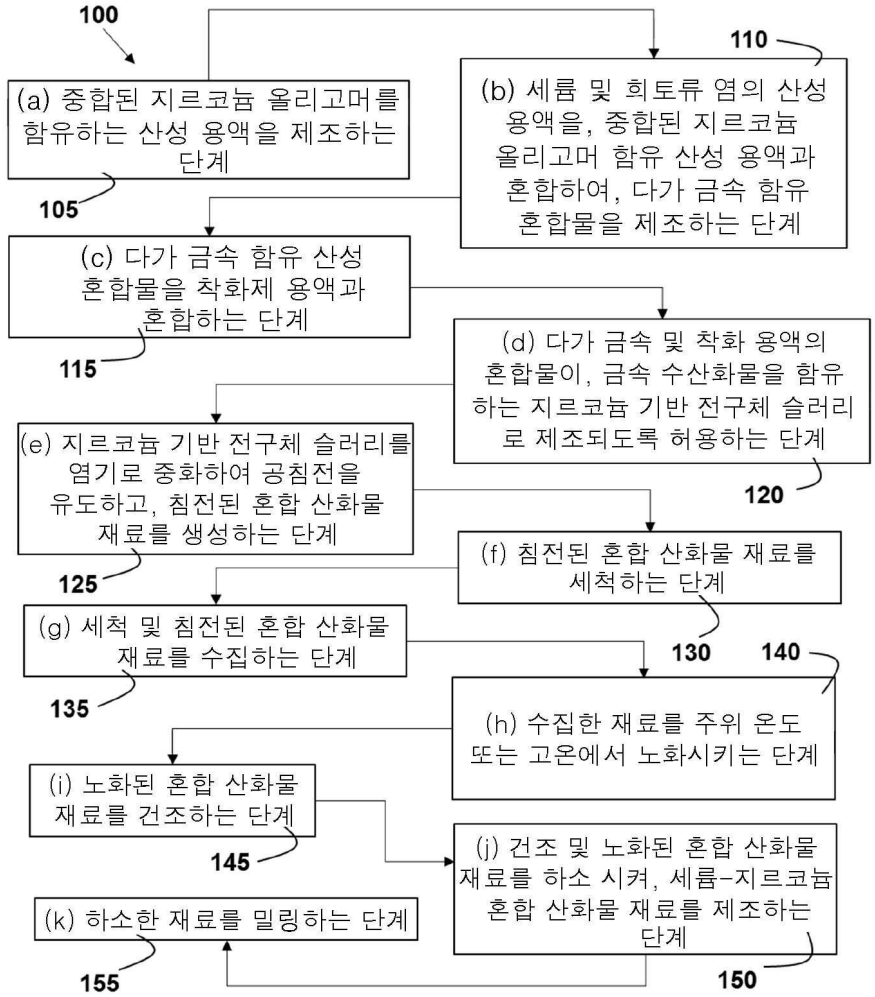
도면3



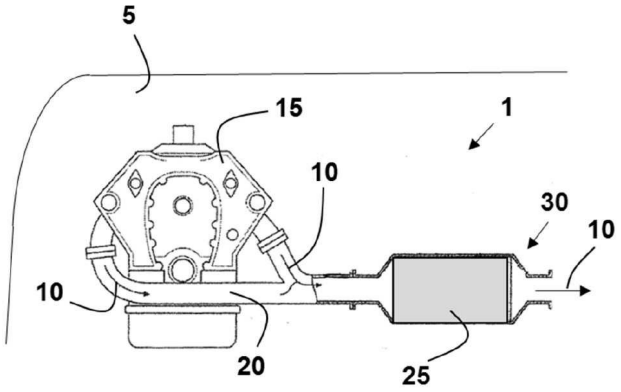
도면4



도면5


100
(a) 중합된 지르코늄 올리고머를 함유하는 산성 용액을 제조하는 단계
105
110
(b) 세륨 및 희토류 염의 산성 용액을, 중합된 지르코늄 올리고머 함유 산성 용액과 혼합하여, 다가 금속 함유 혼합물을 제조하는 단계
(c) 다가 금속 함유 산성 혼합물을 착화제 용액과 혼합하는 단계
115
(d) 다가 금속 및 착화 용액의 혼합물이, 금속 수산화물을 함유하는 지르코늄 기반 전구체 슬러리로 제조되도록 허용하는 단계
120
(e) 지르코늄 기반 전구체 슬러리를 염기로 중화하여 공침전을 유도하고, 침전된 혼합 산화물 재료를 생성하는 단계
125
(f) 침전된 혼합 산화물 재료를 세척하는 단계
130
(g) 세척 및 침전된 혼합 산화물 재료를 수집하는 단계
135
140
(h) 수집한 재료를 주위 온도 또는 고온에서 노화시키는 단계
(i) 노화된 혼합 산화물 재료를 건조하는 단계
145
(j) 건조 및 노화된 혼합 산화물 재료를 하소 시켜, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 재료를 제조하는 단계
150
(k) 하소한 재료를 밀링하는 단계
155

도면6a


5
15
1
10
30
10
10
20
25

도면6b

