

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7012639号

(P7012639)

(45)発行日 令和4年1月28日(2022.1.28)

(24)登録日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G 25/02 (2006.01)

C 0 1 G 25/02

Z A B

C 0 1 G 25/00 (2006.01)

C 0 1 G 25/00

B 0 1 J 23/10 (2006.01)

B 0 1 J 23/10

A

B 0 1 J 37/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/10

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/08

請求項の数 24 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-519907(P2018-519907)

(86)(22)出願日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(65)公表番号 特表2019-501092(P2019-501092
A)

(43)公表日 平成31年1月17日(2019.1.17)

(86)国際出願番号 PCT/GB2016/053335

(87)国際公開番号 WO2017/072509

(87)国際公開日 平成29年5月4日(2017.5.4)

審査請求日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(31)優先権主張番号 1518996.2

(32)優先日 平成27年10月27日(2015.10.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(73)特許権者 507217615

マグネシウム エレクトロン リミテッド

イギリス国 マンチェスター エム27

8エルエス ラムズ レーン

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 230118913

弁理士 杉村 光嗣

(74)代理人 100175477

弁理士 高橋 林太郎

(72)発明者 デブロー ジェイン ハリス

イギリス国 グレーター マンチェスター

エム27 8エルエヌ マンチェスター

スウィントン ラムズ レーン ビーオー

ボックス 6 マグネシウムエレクトロン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 三元触媒として使用するためのジルコニア系組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) Ce : Zr (モル比) が1以下であり、

(b) 酸化セリウム含有量が 2.1重量%より大きく5.0重量以下%であり、(c) 酸化ランタンおよび少なくとも1つの希土類酸化物を有し、(i) 空気雰囲気中、1100 で6時間エージングした後、表面積が少なくとも18 m² / gであり、N₂ 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.11 cm³ / gであり；(ii) 空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、表面積が少なくとも42 m² / gであり、N₂ 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.31 cm³ / gである、セリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

【請求項2】

空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、表面積が少なくとも33 m² / gであり、N₂ 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.20 cm³ / gである、請求項1に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

【請求項3】

空気雰囲気中、950 で2時間エージングした後、表面積が少なくとも48 m² / gであり、N₂ 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.29 cm³ / gである、請求項1または2に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

【請求項4】

10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、表面

積が少なくとも $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも $0.11 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

【請求項 5】

酸化セリウム以外の 1 つ以上の希土類酸化物を個別に 1 ~ 15 重量%、合計で 1 ~ 20 重量%の量で含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

【請求項 6】

酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの総量は少なくとも 80 重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物を含む、触媒システム。

【請求項 8】

排気ガスを請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合酸化物と接触させる工程を含む、車両エンジンからの排気ガスの処理方法。

【請求項 9】

(a) ジルコニウム塩を水性酸に溶解する工程；

(b) 得られた溶液に 1 つ以上の錯化剤を添加する工程であって、前記 1 つ以上の錯化剤は、アミン基、有機サルフェート基、スルホネート基、ヒドロキシ基、エーテル基またはカルボン酸基の少なくとも 1 つの官能基を有する有機化合物である工程；

20

(c) 工程 (b) で形成された溶液またはゾルを加熱する工程；

(d) セリウム塩を添加し、かつ、前記セリウム塩の添加前または添加後のいずれかに硫化剤を添加する工程；および

(e) 塩基を添加してセリウム - ジルコニウム系混合水酸化物を形成する工程を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のセリウム - ジルコニウム系混合水酸化物または混合酸化物の製造方法。

【請求項 10】

前記ジルコニウム塩は、塩基性炭酸ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムである、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記水性酸は塩酸、硫酸、硝酸または酢酸である、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記水性酸は硝酸である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (a) において、溶液またはゾル中におけるジルコニウムイオン：硝酸イオン（モル比）は $1 : 0.8 \sim 1 : 1.5$ である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記錯化剤は - ヒドロキシカルボン酸である、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記 - ヒドロキシカルボン酸はマンデル酸である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

工程 (a) において、溶液は少なくとも 40°C に加熱される、請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

工程 (c) において、溶液またはゾルは $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に加熱される、請求項 9 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記硫化剤は硫酸である、請求項 9 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 19】

工程 (d) において、前記硫酸の添加前に、溶液は 40 未満に放置冷却または冷却される、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

工程 (d) は、水性電解質を添加する工程を更に含む、請求項 9 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記水性電解質は、完全にまたは部分的に中和された、塩酸、硝酸または酢酸である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

工程 (d) は、シリカ；アルミニウム；ストロンチウム；遷移金属；またはイットリウムを含む希土類元素の、1 つ以上の塩を添加する工程を更に含む、請求項 9 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

工程 (e) は、- 5 ~ 95 の温度で行われる、請求項 9 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物または混合酸化物は、10 ~ 50 重量 % の酸化セリウムおよび少なくとも 20 重量 % の酸化ジルコニウムを含む、請求項 9 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物および混合酸化物、水酸化 / 酸化ジルコニウムおよび水酸化 / 酸化セリウムを含む組成物の製造方法、ならびに車両排気ガス処理等のための触媒への該混合酸化物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒コンバータを車両の排気システムに適合させることがよく知られている。触媒コンバータは、レドックス反応（酸化または還元）を触媒することによって排気ガス中の有害な汚染物質をより毒性の低い汚染物質に変換する排出物制御デバイスである。

【0003】

触媒コンバータの知られているタイプの 1 つは、三元触媒コンバータ (three-way catalytic converter; TWC) である。三元触媒コンバータには以下の 3 つの同時に達成すべきタスクがある。

(i) 窒素酸化物を窒素と酸素に還元すること： $2\text{NO}_x + x\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$

(ii) 一酸化炭素を二酸化炭素に酸化すること： $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

(iii) 未燃炭化水素 (HC) を二酸化炭素および水に酸化すること： $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x+1)/2]\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$

【0004】

酸化ジルコニウムおよび酸化セリウム（セリウム - ジルコニウム系混合酸化物とも称される）を含む組成物が TWC で使用されることが知られている。このような TWC 材料は、様々な国の法的要件を満たすために、良好なレドックス特性に加えて、最低限レベルの熱安定性を有する必要がある。

【0005】

熱安定性は、通常、熱エージング時に所望の多孔質構造が存在・保持されることを実証する既知の分析試験によって試験される。この性質は TWC 分野において重要である。特に熱水 (hydrothermal) 条件における加速エージングが使用される場合において、排気流中の TWC 材料の耐久性および活性要件にエージング時の PGM (Platinum Group Metal; 白金族系貴金属) の良好な分散の保持が必須だからであ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 6 】

TWCで使用するための組成物に更に望まれる性質は、これらが良好な酸素拡散キネティクスを有することである。TWCで使用するための組成物の主な役割は、ガソリンを動力とする内燃機関のリーンリッチサイクルに亘って酸素の貯蔵・放出物質として作用することである。酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物の場合、これは、ジルコニア格子中のセリウムカチオンの可変酸化状態によるものである。排出規制がより厳しくなるにつれて、より効率的にだけでなく、より厳しい熱条件下で機能する触媒が望まれている。排出物の大部分は触媒のライトオフに先立って放出されるため、低温で動作できる触媒は当該分野では興味深い。

10

【 0 0 0 7 】

また触媒は、より動的な状況で効率的である必要性もある。実世界の運転サイクルおよびオンボード排出モニタリングは、従前のテストプロトコルよりも低温かつ動的なサイクルで機能する触媒の必要性を増大させている。並行して、エンジンの発展は、触媒が温度、エンジン排出レベルおよび/またはラムダ値(すなわち空気:燃料比)の変動に関して効率的に機能するように、触媒とは異なる挙動を要求している。

【 0 0 0 8 】

そのため、TWCとして使用するための酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物であって、改善された熱安定性と優れた酸素拡散特性を有するものが求められている。優れた酸素拡散特性を補足して、酸素貯蔵機能とPGMとの相互作用が改善されることにより、エージング後、活性金属のより効果的な分散が維持されると考えられる。この強化されたPGMカップリングは、より広範な動的条件下で効率的な動作を可能とする。

20

【 0 0 0 9 】

これらの材料のレドックス特性の評価は、一般に、昇温還元(Temperature Programmed Reduction; TPR)法を利用する。これは、温度を関数としたセリウムジルコニウム化合物の水素消費の尺度であり、消費水素の合計値は総酸素貯蔵容量(Total Oxygen Storage Capacity; OSC)に関連付けられる。高全酸素貯蔵容量がTWC材料における材料の使用に望まれる。

【 0 0 1 0 】

水素がプローブ分子として一般的に使用されるが、他のガスや他のガス混合物を使用してセリウムおよびジルコニウム系混合酸化物の酸素貯蔵挙動を調べることができる。水素によるTPRは、迅速かつ安価で、大規模な設備投資なしで広く利用できるという利点がある。

30

【 0 0 1 1 】

貯蔵(および放出)可能な酸素の総量は重要であるが、リーンリッチサイクル中の酸素の貯蔵および放出のキネティクスがより重要であると思われる。触媒から排気流への動的な切り替えは、平衡に達する可能性が低いことを意味する。低温では、排気ガスとの反応に利用可能な総酸素貯蔵容量の割合をより大きくした方が望ましいであろう。一般的に使用される昇温還元法は動力学的数据を得るのに限界がある。代わりに、高濃度の還元性ガスを酸化された固体上にパルスする実験室プロトコルを使用することができる。低温かつ高還元剤濃度では、第1のパルスにおいてより多くの量の還元剤に反応する能力は、材料の「動的活性」を示す。

40

【 0 0 1 2 】

あるいは、還元された試料を使用し、低温で高濃度の酸化性ガスを当該試料にパルスして、触媒システムにおける固体の相対活性を実証することもできる。

【 0 0 1 3 】

試験材料は、PGM(白金族系金属、すなわち、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよび/またはオスミウム)を有するかまたは有さない、そのままの状態のものや熱処理または熱水処理したものとすることができる。固体上にPGMを分散させた状態で適切なエージング条件後の当該材料のOSC機能保持能を知ることは有用である

50

。これは実際の条件に最も似ている。エージング後に触媒作用に利用可能なOSC機能が保持されていることが望ましい。例えば、H₂パルス法などの試験方法を使用することができる。この方法では、100mgの粉末試料（典型的には1%のPdが添加されるが、PGM無しとすることや、他のPGMおよび添加量も選択され得る）を取る。これを、最初に100で20%O₂/Heをパルスし、続いて500で20%O₂/Heを30分間流してプレ酸化する。次に、Arを流しながら、温度を所望の実験条件（本願の場合、例えば70）に下げる。521マイクロリットルの一連の70%H₂/Arパルス（合計15）をサンプルに通過させ、その反応を熱導電率検出器（TCD）でモニターする。試料は「飽和」状態になり、第1のパルスにおける反応量をこの飽和限界値と比較し、第1のパルス/「動的」OSC値を得る。システムにストレスをかけるために、低温および高H₂濃度が使用される。O₂パルスを利用した同様の試験方法がある。この方法では、100mgの粉末試料（通常PGMはないが、様々な添加量でPGMが使用され得る）を取る。これを、850で30分間、5%H₂/Ar流中でプレ還元する。次いで、Arを流しながら、温度を所望の実験条件（本願の場合、例えば50）に下げる。521マイクロリットルの一連の20%O₂/Heパルス（合計14）をサンプルに通過させ、その反応をTCDでモニターする。試料は「飽和」状態になり、第1のパルスにおける反応量をこの飽和限界値と比較し、第1のパルス/「動的」OSC値を得る。混合金属酸化物にPGMが添加されていない場合、各パルスの結果を飽和点まで合計することによって総OSCを計算する。システムにストレスをかけるために、低温および高O₂濃度が使用される。

10

20

【0014】

上記の評価プロトコルと並行して、酸素交換速度を推定/決定することができるより高度な技術がある。例えば、温度等温還元（Temperature Isothermal Reduction）技術および温度等温同位体交換（Temperature Isothermal Isotopic Exchange; TIIIE）がある。

【0015】

温度等温還元技術では、等温条件下でブローガスによる所定の固体金属酸化物の還元キネティクスを決定する。これは、還元キネティクスが一定温度での時間の関数であることを除いて、TPR技術と同様の動的な技術である。任意の所定の温度において、固体の還元キネティクスは、TPR技術の単一点ではなく線プロファイルによって特徴付けられる。したがって、この技術は、金属または混合金属酸化物の還元キネティクスを比較するためにより有利であることが示唆される。

30

【0016】

特許文献1および2およびには、セリウム-ジルコニウム系混合酸化物および当該材料の製造方法が記載されている。しかしながら、開示された組成物は、本発明により達成される、エージング後の細孔容積特性を有さない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【文献】国際公開第2014/122140号公報
米国特許第6171572号明細書

40

【発明の概要】

【0018】

本発明の一態様によれば、

（a）ジルコニウム塩を水性酸に溶解する工程；

（b）得られた溶液に1つ以上の錯化剤を添加する工程であって、前記1つ以上の錯化剤は、アミン基、有機サルフェート基、スルホネート基、ヒドロキシル基、エーテル基またはカルボン酸基の少なくとも1つの官能基を有する有機化合物である工程；

（c）工程（b）で形成された溶液またはゾルを加熱する工程；

（d）セリウム塩を添加し、また前記セリウム塩の添加前または添加後のいずれかに硫化

50

剤を添加する工程；および

(e) 塩基を添加してセリウム - ジルコニウム系混合水酸化物を形成する工程を含む、セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物または混合酸化物の製造方法が提供される。

【0019】

当該方法により製造されたセリウム - ジルコニウム系混合水酸化物および酸化物は、特に高温な熱水エージング条件でエージングされた場合、メソポーラス領域の細孔容積が有利に保持できる。これには以下の2つの利点があり得る。すなわち、(i) 得られた固体におけるガス拡散の制限を最小限に抑える細孔径が保持されること、および(ii) PGM分散の喪失による触媒活性の低下が最小限に抑えられるように、適切なサイズの細孔が十分な容積で保持されることである。

10

【0020】

いくつかの実施形態において、ジルコニウム塩は塩基性炭酸ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムであり得る。ある実施形態では、塩基性炭酸ジルコニウム(zirconium basic carbonate; ZBC)が好ましい。鉱酸に容易に溶解し、市販されており、また、生成される炭酸塩アニオンは一過性であるため後続の反応に関与せず後続の複雑な反応に関与しないからである。いくつかの代替的なアニオンは環境的に好ましくないことがある。いくつかの実施形態では、水性酸は塩酸、硫酸、硝酸または酢酸であり、特に水性酸は硝酸である。いかなる理論にも束縛されることを望まないが、他の酸を使用してもよいが、硝酸によって提供される硝酸塩イオンは、水溶液中のジルコニウムイオンと特によく配位すると考えられる。いくつかの実施形態では、水性酸は塩酸、硫酸、硝酸または酢酸であり得る。特に、水性酸は硝酸である。いかなる理論にも束縛されることを望まないが、他の酸を使用してもよいが、硝酸によって提供される硝酸イオンは、水溶液中のジルコニウムイオンと特に良く配位すると考えられる。

20

【0021】

特に、工程(a)において、溶液またはゾル中におけるジルコニウムイオン：硝酸イオン(モル比)は、1:0.8~1:1.5、より具体的には1:1.0~1:1.3であり得る。

【0022】

本発明の文脈において、用語「錯化剤」はジルコニウムに結合する配位子(リガンド)を意味するために使用される。いくつかの実施形態において、工程(b)では、錯化剤は、カルボン酸、ジカルボン酸、 α -ヒドロキシカルボン酸、アミノ酸、有機サルフェート、またはポリオールであり得る。特に、錯化剤は、多座配位性、より具体的には二座配位子性のリガンドであり得る。ポリオールは、多糖、例えばスターチであり得る。特に、錯化剤は α -ヒドロキシカルボン酸であり得る。錯化剤は、一般的に、ジルコニウムに配位する極性基(すなわち、アミン基、有機サルフェート基、スルホネート基、ヒドロキシル基、エーテル基またはカルボン酸基)と、1つ以上の炭化水素基とを有する。いくつかの実施形態では、1つ以上の炭化水素基は、1つ以上の芳香族置換基、より具体的には1つ以上のフェニル置換基を有し得る。いかなる理論にも拘束されることを望まないが、多座配位子は金属イオンに対して効果的に配位する。同一分子内で様々な官能基を組み合わせることは金属イオン上の様々な配位環境と相互作用する上で有利であり得、立体効果と電子効果の両方をもたらす。そのため、細孔サイズおよび細孔ネットワークの性質に応じて、様々な炭化水素基を有する錯化剤が使用され得る。例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸は、芳香族(例えば、フェニル)または非芳香族の α -ヒドロキシカルボン酸、より具体的にはマンデル酸、ベンジル酸または乳酸であり得る。

30

40

【0023】

特に、工程(a)において、形成された上記溶液は加熱され得る。特に、上記溶液は25℃を超える温度、より具体的には少なくとも40℃、さらにより具体的には少なくとも50℃、より具体的には50~70℃の範囲の温度に加熱され得る。より具体的には、上記溶液は約60℃に加熱され得る。

【0024】

50

任意で、工程（a）中、塩基の添加によって上記溶液のpHは上昇（すなわち、部分的に中和）され得る。このpHの上昇は遊離酸度の低下として説明することもできる。特に、pHの上昇は溶液の加熱前に行われ得る。より具体的には、塩基は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムおよび／または炭酸水素カリウムであり得る。

【0025】

特に、工程（b）は、加熱された溶液に水、通常は脱イオン水を添加する工程を更に含み得る。より具体的には、工程（b）において、錯化剤および任意の水を添加した後、溶液は、5～25重量％、より具体的には10～20重量％、更により具体的には12～16重量％の、 ZrO_2 として表される当量のジルコニウム含有量を有する。 ZrO_2 として表される当量のジルコニウム含有量は、例えば、100gの15重量％溶液が15gの ZrO_2 と同じジルコニウム含有量を有することを意味する。

10

【0026】

より具体的には、工程（c）において、上記加熱は、上記溶液またはゾルを60～100、より具体的には80～100の温度に、1～15時間加熱することを含み得る。特に、加熱は1～5時間行われ得る。より具体的には、工程（c）において、上記溶液またはゾルの温度は0.1～1.5 / 分の速度で上昇され得る。

【0027】

特に、工程（d）において、上記溶液またはゾルは、硫化剤を添加する前に、放置冷却または冷却され得る。より詳細には、上記溶液またはゾルは、40未満、更により具体的には30未満の温度に放置冷却または冷却され得る。可能な硫酸化剤は、硫酸塩、重硫酸塩、亜硫酸塩、重亜硫酸塩の水溶性塩である。特に、硫化剤は硫酸であり得る。硫化剤は、ジルコニウムイオン：硫酸イオン（モル比）が1：0.05～1：1となるように添加され得る。上記方法は、工程（d）で硫酸塩を添加した後、溶液またはゾルから濾過等により固体を単離する工程を含み得る。

20

【0028】

より具体的には、工程（d）は、硫化剤の添加前に水性電解質を添加する工程を更に含み得る。水性電解質はセリウム塩の添加前に添加され得る。特に、水性電解質は、完全にまたは部分的に中和された塩酸、完全にまたは部分的に中和された硝酸、または、完全にまたは部分的に中和された酢酸であり得る。部分的に中和された硝酸は、酸性化硝酸ナトリウムとも称される。

30

【0029】

より具体的には、セリウム塩は、炭酸セリウム、塩化セリウム、硝酸セリウム（例えば、硝酸第一セリウム（cerous nitrate）、テトラ硝酸セリウム（ceric nitrate）、またはその混合物）、あるいは硝酸セリウムアンモニウムであり得る。特に、工程（d）は、シリカ、アルミニウム、ストロンチウム、遷移金属（より具体的には、スズ、ニオブ、タンゲステン、マンガンおよび／または鉄）、または希土類元素（より具体的には、スカンジウム、ランタン、ネオジム、プラセオジム、イットリウム、ガドリニウムおよび／またはサマリウム）の1つ以上の塩を添加する工程を更に含み得る。本発明の文脈において、イットリウムは希土類元素であると考えられる。

40

【0030】

工程（e）において、塩基は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムおよび／または炭酸水素カリウムであり得る。より具体的には、工程（e）において、塩基の添加は、セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物沈殿物を形成するためである。工程（e）は、上記溶液またはゾルが凍結しない任意の温度、すなわち - 5 ～ 95、より具体的には10 ～ 80 で実施され得る。

【0031】

いくつかの実施形態において、上記方法は、工程（e）の後に、（f）セリウム - ジルコ

50

ニウム系混合水酸化物を熱処理する工程を含み得る。この熱処理は熱水処理であり得る。熱水処理は、上記溶液またはゾルをオートクレーブ中で $80 \sim 250$ 、より具体的には $100 \sim 250$ の温度に $1 \sim 15$ 時間加熱する工程を含み得る。

【0032】

より具体的には、工程 (e) と (f) との間に、上記方法は、セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物を例えば濾過により単離する工程、および / または洗浄する工程を含み得る。これらの工程は、必要に応じて、塩化物イオン (chloride ions)、硫酸イオン (sulfate ions)、硝酸イオン (nitrate ions)、酢酸イオン (acetate ions)、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンおよび / または有機残基を除去するために実施され得る。硫酸イオンのレベルは、 0.3 重量% 以下、より具体的には 0.1 重量% 以下に低減され得る。ナトリウムイオン、カリウムイオンおよび塩化物イオンの各レベルは、 0.05 重量% 以下、より具体的には 0.01 重量% 以下に低減され得る。

10

【0033】

いくつかの実施形態では、上記方法は、工程 (f) の後に、または工程 (f) が実施されない場合は工程 (e) の後に、(g) セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物を乾燥する工程を含み得る。特に、これはオープン乾燥、噴霧乾燥または真空乾燥によるものであり得る。乾燥は、酸化性雰囲気、不活性雰囲気 (例えば N_2)、または還元性雰囲気中で実施され得る。より具体的には、セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物は、 $50 \sim 200$ の温度で乾燥され得る。真空を使用する場合、乾燥温度はこの範囲の下限とすることができる。真空を使用しない場合、この範囲の上限の温度、例えば $100 \sim 150$ が必要とされ得る。

20

【0034】

いくつかの実施形態では、上記方法は、工程 (g) の後に、あるいは工程 (f) および / または工程 (g) が実施されない場合は工程 (e) または工程 (f) の後に、(h) セリウム - ジルコニウム系混合水酸化物を焼成してセリウム - ジルコニウム系混合酸化物を形成する工程を含み得る。より具体的には、焼成工程は、 $500 \sim 1300$ 、さらにより具体的には $700 \sim 1100$ の温度で実施され得る。焼成工程は、 $1 \sim 10$ 時間、より具体的には $2 \sim 8$ 時間実施され得る。焼成工程は、任意の気体雰囲気中で実施され得る。特に、焼成工程は、還元雰囲気または中性雰囲気を使用することができるが、静的または流動的空気雰囲気中で実施され得る。本発明の方法では、有機種の除去を助けることができるので空気雰囲気が一般的に好ましい。中性雰囲気は、一般的に、当該雰囲気中で組成物を酸化も還元もしない雰囲気と定義される。これは、雰囲気から空気を除去するか酸素を除去することによって行うことができる。中性雰囲気の更なる例は窒素雰囲気である。また、焼成雰囲気はガス窯から発生する燃焼ガスのものであり得る。

30

【0035】

本発明はまた、上記方法によって得ることができる組成物に関する。

【0036】

本発明の更なる一態様によれば、

(a) $Ce : Zr$ (モル比) が 1 以下であり、

(b) 酸化セリウムの含有量が少なくとも 5 重量% であり、

40

空気雰囲気中、 950 で 2 時間のエージングを行った後、表面積が少なくとも $4.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0037】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、 950 で 2 時間のエージング後、表面積が少なくとも $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、場合により少なくとも $7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、 950 で 2 時間エージングした後、表面積が $12.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。

【0038】

本発明の第3の態様、および / または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) $Ce : Zr$ (モル比) が 1 以下であり、

50

(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、950 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.29 cm³/gである、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0039】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、950 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.37 cm³/g、場合により少なくとも0.41 cm³/gである。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、950 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が1.0 cm³/g未満である。

10

【0040】

本発明の第4の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce:Zr (モル比)が1以下であり、

(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、

空気雰囲気中、950 で2時間エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが12 nm以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0041】

本明細書で論じられる全ての結晶子サイズ測定について、「関連ピーク」は、X線回折(XRD)スキャンにおける準安定正方晶系または立方晶系のいずれかにおけるジルコニアの回折ピークである。

20

【0042】

上記組成物は、空気雰囲気中、950 で2時間エージング後、Scherrerの式をそのXRDスキャン中の関連ピークに適用して測定した結晶サイズが10 nm以下であることが好ましく、9.5 nm以下であることがより好ましい。

【0043】

本発明の第5の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce:Zr (モル比)が1以下であり、

(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、

空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、表面積が少なくとも42 m²/gである、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

30

【0044】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、表面積が少なくとも50 m²/gであり、場合により少なくとも60 m²/gである。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、表面積が120 m²/g未満である。

【0045】

本発明の第6の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce:Zr (モル比)が1以下であり、

(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、

空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.31 cm³/gである、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

40

【0046】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.35 cm³/gであり、場合により少なくとも0.40 cm³/gであり、またいくつかの実施形態では、少なくとも0.45 cm³/gである。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が1.0 cm³/g未満である。

50

【0047】

本発明の第7の態様、および／または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) Ce : Zr (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、1000 で4時間エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが14 nm以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0048】

上記組成物は、空気雰囲気中、1000 で4時間エージング後、Scherrerの式をそのXRDスキャン中の関連ピークに適用して測定した結晶サイズが11 nm以下であることが好ましく、いくつかの実施形態では10 nm以下であることが好ましい。

10

【0049】

本発明の第8の態様、および／または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) Ce : Zr (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、表面積が少なくとも33 m² / gである、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、表面積が120 m² / g未満である。

【0050】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、表面積が少なくとも38 m² / gであり、場合により少なくとも40 m² / gである。

20

【0051】

本発明の第9の態様、および／または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) Ce : Zr (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.20 cm³ / gである、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が1.0 cm³ / g未満である。

30

【0052】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも0.25 cm³ / gであり、場合により少なくとも0.28 cm³ / gである。

【0053】

本発明の第10の態様、および／または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) Ce : Zr (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが15 nm以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

40

【0054】

上記組成物は、空気雰囲気中、1050 で2時間エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが13 nm以下であることが好ましく、いくつかの実施形態では12 nm以下であることが好ましい。

【0055】

本発明の第11の態様、および／または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

50

(a) Ce : Zr (モル比) が 1 以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも 5 重量%であり、
空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、表面積が少なくとも $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、表面積が $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。

【0056】

上記組成物は、空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、表面積が少なくとも $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、いくつかの実施形態では少なくとも $23 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、場合により少なくとも $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0057】

本発明の第 12 の態様、および / または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce : Zr (モル比) が 1 以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも 5 重量%であり、
空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも $0.11 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である。

【0058】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも $0.14 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であり、場合により少なくとも $0.17 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

【0059】

本発明の第 13 の態様、および / または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce : Zr (モル比) が 1 以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも 5 重量%であり、
空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、その XRD スキャンにおける関連ピークに Scherrer の式を適用することによって測定される結晶子サイズが 26 nm 以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0060】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、1100 で 6 時間エージングした後、その XRD スキャンにおける関連ピークに Scherrer の式を適用することによって測定される結晶子サイズが 20 nm 以下であり、場合により 18 nm 以下である。

【0061】

本発明の第 14 の態様、および / または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce : Zr (モル比) が 1 以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも 5 重量%であり、
10 体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で 12 時間熱水エージングした後、表面積が少なくとも $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

【0062】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、10 体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で 12 時間熱水エージングした後、表面積が少なくとも $19 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、場合により少なくとも $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0063】

本発明の第 15 の態様、および / または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、

(a) Ce : Zr (モル比) が 1 以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも 5 重量%であり、
10 体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で 12 時間熱水エージングした後、 N_2

10

20

30

40

50

物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である。

【0064】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される全細孔容積が少なくとも $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、場合により少なくとも $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0065】

本発明の第16の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) $\text{Ce}:\text{Zr}$ (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが25nm以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

10

【0066】

いくつかの実施形態では、上記組成物は、10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、そのXRDスキャンにおける関連ピークにScherrerの式を適用することによって測定される結晶子サイズが22nm以下であり、より好ましくは19nm以下である。

20

【0067】

本発明の第17の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) $\text{Ce}:\text{Zr}$ (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
空気雰囲気中、800 で2時間エージングした後、 H_2 -TIRによって測定される動的酸素貯蔵容量(Dynamic-Oxygen Storage Capacity; D-OSC) 値が600 において $500 \mu\text{mol}/\text{g}$ よりも大きい、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、上記組成物は、空気雰囲気中、800 で2時間エージングした後、 H_2 -TIRによって測定されるD-OSC 値が600 において $1500 \mu\text{mol}/\text{g}$ 未満である。

30

【0068】

上記組成物は、空気雰囲気中、800 で2時間エージングした後、 H_2 -TIRによって測定されるD-OSC 値が700 において $875 \mu\text{mol}/\text{g}$ よりも大きいことが好ましく、より好ましくは800 において $950 \mu\text{mol}/\text{g}$ よりも大きい。

【0069】

本発明の第18の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) $\text{Ce}:\text{Zr}$ (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、
10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される平均細孔直径の増加が50%以下である、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。

40

【0070】

10体積%の水を含む空気雰囲気中、1100 で12時間熱水エージングした後、 N_2 物理吸着によって測定される上記組成物の平均細孔直径の増加は30%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

【0071】

本発明の第19の態様、および/または上記規定の構成的特徴との組み合わせによれば、
(a) $\text{Ce}:\text{Zr}$ (モル比) が1以下であり、
(b) 酸化セリウム含有量が少なくとも5重量%であり、

50

空気雰囲気中、1100 で6時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積の80%超は平均直径18nm~78nmの細孔からなる、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムを含む組成物が提供される。空気雰囲気中、1100 で6時間エージングした後、N₂物理吸着によって測定される全細孔容積の85%超が平均直径18nm~78nmの細孔からなることが好ましい。

【0072】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、酸化セリウム以外の1つ以上の希土類酸化物を含むことが好ましい。酸化セリウム以外のこれらの1つ以上の希土類酸化物は、それぞれ、1~15重量%、いくつかの実施形態では1.5~10重量%、更なる実施形態では2~6重量%の量で個々に存在することが好ましい。希土類元素はスカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、およびルテチウムである。セリウム以外の好ましい希土類酸化物は、酸化イットリウム（イットリア）、酸化ネオジウム、酸化プラセオジウム、および酸化ランタンである。本発明の好ましい実施態様では、上記組成物は、3~7重量%、好ましくは約5重量%の酸化プラセオジウム、および3~7重量%、好ましくは約5重量%の酸化ランタンを含む。いくつかの実施形態では、上記組成物は、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化タングステン、シリカ、および酸化鉄の1つ以上を含み得る。酸化セリウム以外の希土類酸化物の総量は、好ましくは30重量%未満である。いくつかの実施形態では、酸化セリウム以外の希土類酸化物の総量は、20重量%未満、場合によっては15重量%未満である。

10

20

【0073】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、5~50重量%、より好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは20~45重量%、いくつかの実施形態では約40重量%の酸化セリウムを含むことが好ましい。

【0074】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、少なくとも20重量%、より好ましくは少なくとも30重量%の酸化ジルコニウムを含むことが好ましい。

【0075】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物において、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの総量は、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも85重量%であることが好ましい。

30

【0076】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、一般的に、不純物として酸化ハフニウム（ハフニア）を含む。これは、通常、ジルコニウム源として使用される材料に由来する。ハフニアの量は一般的にジルコニウムのレベルに依存するが、通常は2重量%未満であり、多くの場合1重量%未満である。

【0077】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満のSO₄を含むことが好ましい。下記製造方法の関連する洗浄工程を繰り返すことによりSO₄含有量を更に減らすことができるが、0.1重量%の上限が殆どの用途で許容できる。より一般的には、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、偶発的不純物（すなわち、意図的に添加されない不純物）を最大0.5重量%の量で含むことが好ましい。「偶発的不純物」との用語には、例えば、炭酸イオン、硫酸イオン、または硝酸イオンは含まれない。これらは意図的に添加され得るからである。

40

【0078】

また、いくつかの実施形態では、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、0.10重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、より好ましく

50

は 0.02 重量%未満の Cl を含む。下記製造方法の関連する洗浄工程を繰り返すことにより Cl 含有量を更に減らすことができるが、0.02 重量%の上限が殆どの用途で許容できる。

【0079】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、250 ppm 未満、好ましくは 200 ppm 未満、より好ましくは 125 ppm 未満の Na または K を含むことが好ましい。下記の製造方法の関連する洗浄工程を繰り返すことによりナトリウムまたはカリウムの含有量を更に減らすことができるが、125 ppm の上限が大部分の用途で許容できる。

【0080】

いくつかの実施形態では、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、最大で 5 重量%、通常は最大 2 重量%、いくつかの実施形態では約 1 重量%の白金族金属 (PGM) を含み得る。上述のとおり、PGM は、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、および / またはオスミウムである。パラジウム、ロジウム、および白金が最も一般的に使用される PGM である。これらの金属は、通常、他の成分と配合した水溶液として組成物に添加され、モノリス上に塗布され、次いで焼成される。

【0081】

好ましくは、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物の場合、XRD スキャンにおいて、正方晶系または立方晶系のいずれかのジルコニアの 1 種類の回折ピークが観察される。

【0082】

本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物は、特に高温の熱水エージング条件下でエージングされた場合に、印象的なことに、メソポーラス領域の細孔容積を保持できることがわかる。この効果には以下の 2 つの利点があり得る。1 つ目は、得られた固体におけるガス拡散の制限を最小限に抑える細孔径が保持されることであり、2 つ目は、PGM 分散の喪失による触媒活性の低下が最小限に抑えられるように、適切なサイズの細孔が十分な容積で保持されることである。細孔径分布および細孔容積に変化がないことは固相焼結プロセスの障害を示しており、これにより、好適なことに、カプセル化を介して PGM 分散の変化が小さくなり得る。このような挙動によって触媒はより少ない PGM で同じ活性を達成することができ、それにより触媒システムの低コスト化が図れると提言することは不合理ではない。

【0083】

本発明の更なる一態様によれば、

(a) ヒドロキシ硝酸ジルコニウム (zirconium hydroxynitrate) 溶液またはオキシ硝酸ジルコニウム (zirconium oxynitrate) 溶液を調製する工程；

(b) 上記溶液を熱処理する工程；

(c) 上記溶液を冷却する工程；

(d) 二座配位子または多座配位子を添加する工程；

(e) セリウム含有溶液を添加する工程；および

(f) セリウム - ジルコニウム混合水酸化物を沈殿させるために、塩基を添加して得られた溶液の pH を > 8 に調整する工程を含む、

本明細書で規定される組成物を製造するための別の方法が提供される。

【0084】

工程 (a) において、硝酸塩：ジルコニウム (モル比) は 1.6 未満であることが好ましい。工程 (b) は、メソポーラスな粉末を調製するための最適なポリマー / オリゴマーサイズを確実に得るために実施される。熱処理は、通常、溶液を室温よりも高い温度に加熱することを含む。

【0085】

上記方法は、工程 (b) 中に、または工程 (a) と (b) との間に、ポリオール、アミノ酸、ヒドロキシ酸、炭水化物ポリマー、および / または硫酸塩誘導体などの界面活性

10

20

30

40

50

剤または有機テンプレート分子を溶液に添加する任意の工程を含み得る。工程(c)において、溶液は40 未満に冷却されることが好ましい。工程(d)において、二座/多座配位子は、リン酸塩、硝酸塩もしくは硫酸塩、またはそれらの混合物でもよい。工程(e)では、セリウム以外の希土類金属を含む可溶性溶液が添加され得る。これは、混合ジルコニウム-希土類分散液においてジルコニウムと希土類元素とをよく混合させるためである。あるいは、硝酸ジルコニウム溶液/ゾルに硫酸イオンおよび硝酸希土類を同時に添加して当該成分を良好に混合させることができる。この場合、オキシ塩化ジルコニウムも使用することができる。また、上記の段階のいずれかにおいて、または工程(f)中にもしくは工程(f)後に、希土類金属や、スズ、ニオブ、タングステン、シリカ、ストロンチウムまたは鉄などの他の元素を添加することもできる。

10

【0086】

ジルコニウムと希土類とを十分混合後、上記工程(f)のとおり、水和混合ジルコニウム希土類の懸濁液を得るために $pH > 8$ となるまで塩基を添加する必要がある。別の一実施形態では、溶液 pH を > 8 に調整する塩基の添加は工程(e)の前に実施することができる。本実施形態では、水酸化ジルコニウムはセリウム含有溶液(および任意の他の希土類)の添加前に沈殿させられる。調整可能な溶液 pH は使用する塩基に依存する。塩基は、水酸化アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物のいずれか、好ましくは水酸化ナトリウムとすることができる。水酸化アンモニウムの場合、達成され得る最大 pH は通常約10である。アルカリ金属水酸化物の場合、 pH は11~13またはそれ以上に調整することができる。過酸化水素を沈殿物に加えることもできる(すなわち、工程(f)の後または塩基の添加前(すなわち工程(f)の前)。沈殿物は、任意で、最低50 で30分~24時間加熱され得る。上記方法は、工程(f)後、沈殿物を濾過および/または洗浄する更なる工程を含み得る。これは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、硫酸イオン、リン酸イオンおよび/または硝酸イオンなどの不純物イオンを除去するために行われる。アルカリ金属イオンは、洗浄した沈殿ケーキを再スラリー化し、鉱酸を添加する追加の工程によって除去され得る。鉱酸は、好ましくは濃度約10重量%~60重量%の硝酸である。溶液の pH は、一般的に9未満、好ましくは7~9に調整される。上記方法は、任意の更なる濾過工程後、沈殿物を水性媒体中に再分散させ、得られた分散スラリーまたは湿潤ケーキを100 ~350 、好ましくは100 ~200 に加熱する任意の工程を含み得る。これは、オートクレーブなどの密閉された反応容器中において、または開放容器において最大100 で行うことができる。

20

30

【0087】

上記方法は、次いで、分散スラリーまたは湿潤ケーキを乾燥させる任意の工程を含み得る。これは、スプレードライヤー、静的オープン、間接加熱ジャケット付き容器や、任意の実験室規模または商業規模のドライヤーなどの乾燥装置で実施できる。任意で、スラリーまたはケーキは窯に直接導入して焼成することができる。

【0088】

焼成工程は、ガス窯または電気窯中、通常は空气中で約800 ~1000 、好ましくは約900 で焼成することによって行われる。通常、当該温度における焼成時間は少なくとも30分、より一般的には2~3時間である。焼成時間は焼成される熱質量に依存し得、固体に要求される結晶度、均質性および微細構造の形成を確実に得るために十分な焼成時間とする必要である。

40

【0089】

焼成粉末は、任意で、ふるい分け、選別、対向空気ミリング、衝撃ミリング、ボールミリング、ピーズミリングなどの公知の方法を用いて解凝集または粉碎(ミル)することができる。粉末は、水性または非水性液体中のスラリー形態(すなわち、「ウェット」な形態)で粉碎することもできる。

【0090】

焼成は、好ましくは800~1000 で2~4時間、より好ましくは約920 で約3時間行う。任意で固体を粉碎することができる。

50

【 0 0 9 1 】

本発明の更なる一態様によれば、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物を含む触媒システムが提供される。いくつかの実施形態では、1つ以上のPGMおよび/または遷移金属が上記組成物に添加され得る。そして、上記組成物は触媒コンバータとして使用することができる。いくつかの実施形態では、上記組成物に他の活性成分（すなわち、他の触媒活性材料）を混合して完全な配合とされた触媒が製造され得る。本発明の別の態様によれば、排気ガスを本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物と接触させる工程を含む、車両エンジンからの排気ガスの処理方法が提供される。いくつかの実施形態では、上記処理方法は、排気ガスにおける、（a）窒素酸化物の窒素への還元、（b）一酸化炭素の二酸化炭素への酸化、および（c）炭化水素の酸化のうちの1つ以上を含む。いくつかの実施形態では、上記処理方法は、排気ガスにおける、（a）窒素酸化物の窒素への還元、（b）一酸化炭素の二酸化炭素への酸化、および（c）炭化水素の酸化を含む。本発明はまた、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物を含む、ディーゼル酸化触媒、NO_xトラップ、受動NO_x吸収剤、ガソリン微粒子フィルタコーティング、またはリーンNO_xトラップに関する。本発明の更なる一態様によれば、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物、あるいは当該組成物とゼオライトまたは金属交換ゼオライトとの混合物に排気ガスを接触させる工程を含む、ディーゼルエンジンからの排気ガスの処理方法が提供される。この方法は、選択的触媒還元（Selective Catalytic Reduction：SCR）プロセスであり得る。本発明の別の態様によれば、本明細書で規定される組成物または上記方法によって製造される組成物を排ガス流と接触させる工程を含む、車両エンジンからの排ガス流中の煤を酸化する方法が提供される。

10

20

【 0 0 9 2 】

以下の図を参照して本発明を更に説明するが、これらの図は特許請求の範囲に記載の発明の範囲を限定するものではない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 3 】

【 図 1 】 実施例 6，9 および 11～14 の組成物についての空気エージング（1100 / 6 時間）孔隙率データを示す図である。

30

【 図 2 】 実施例 6，9 および 11～14 の組成物についての空気エージング（1100 / 6 時間）増分細孔容積データを示す図である。

【 図 3 】 実施例 6，9 および 11～14 の組成物についての空気エージング（1100 / 6 時間）増分細孔容積データを示す図である。

【 図 4 】 実施例 3，5 および 8 ならびに比較例 1 についての H₂ パルスデータを示す図である。

【 図 5 】 実施例 3，5 および 8 および比較例 1 についての O₂ パルスデータを示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 9 4 】

本発明を以下の実施例を参照して例示説明する。

【 0 0 9 5 】

比較例 1 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物（すなわち、40重量%酸化セリウム（IV）、5重量%酸化ランタン、5重量%酸化プラセオジウム、および残部（すなわち約50重量%）二酸化ジルコニウム）に従ってサンプルを製造した。

【 0 0 9 6 】

118.8gの塩基性炭酸ジルコニウム（ZBC、42.1% ZrO₂）を126.9gの硝酸に溶解した。次いで、この溶液を60℃に加熱した。119.5gの水を添加した。この例では錯化剤を溶液に添加しなかった。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2時間

50

沸騰させた。

【0097】

室温まで冷却後、156.3 gの硝酸セリウム(III)(25.6% CeO_2)溶液、23.3 gの硝酸ランタン(21.5% La_2O_3)溶液、25.6 gの硝酸プラセオジム(19.5% Pr_6O_{11})溶液、および355.6 gの脱イオン水を添加した。次に98.7 gの硫酸を添加した。

【0098】

次いで、攪拌しながら10重量% NaOH 水溶液を得られた混合物に滴下した。10重量% NaOH 水溶液の攪拌および添加を、pHが約8になるまで続けた。この時点で、10重量%溶液の代わりに28重量% NaOH 水溶液を用い、pHが約13になるまで攪拌しながら滴下を続けた。

10

【0099】

次いで、得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを60の脱イオン水で洗浄した。次いでケーキを再分散させ、30重量%の硝酸溶液でpH8.0に調整した。次いで得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを60の脱イオン水で洗浄した。

【0100】

最終濾過ケーキをオートクレーブ中、127に1時間加熱した。得られた懸濁液を濾過し、得られた濾過ケーキを空气中、930で3時間焼成し、粉碎し、セリウム-ジルコニウム系混合酸化物を得た。

【0101】

20

実施例2 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物(すなわち、40重量%酸化セリウム(IV)、5重量%酸化ランタン、5重量%酸化プラセオジム、および残部(すなわち約50重量%)二酸化ジルコニウム)に従ってサンプルを製造した。

【0102】

119.9 gの塩基性炭酸ジルコニウム(ZBC、41.7% ZrO_2)を126.9 gの硝酸に溶解した。次いで、この溶液を60に加熱した。3.0 gの可溶性スターチを108.0 gの水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2時間沸騰させた。

【0103】

30

室温まで冷却後、156.3 gの硝酸セリウム(III)(25.6% CeO_2)溶液、23.3 gの硝酸ランタン(21.5% La_2O_3)溶液、25.6 gの硝酸プラセオジム(19.5% Pr_6O_{11})溶液、および355.6 gの脱イオン水を添加した。次に98.7 gの硫酸を添加した。

【0104】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、以下の実施例3と同じ手順を行った。

【0105】

最終濾過ケーキを空气中、850で2時間焼成し、次いで粉碎した。

【0106】

実施例3 40Ce / 5La / 5Pr

40

上記規定の組成物(すなわち、40重量%酸化セリウム(IV)、5重量%酸化ランタン、5重量%酸化プラセオジム、および残部(すなわち約50重量%)二酸化ジルコニウム)に従ってサンプルを製造した。

【0107】

118.8 gの塩基性炭酸ジルコニウム(ZBC、42.1% ZrO_2)を126.9 gの硝酸に溶解した。次いで、この溶液を60に加熱した。0.92 gのマンデル酸を110.2 gの水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2時間沸騰させた。

【0108】

室温まで冷却後、161.9 gの硝酸セリウム(III)(24.7% CeO_2)溶液

50

、24.2 gの硝酸ランタン(20.7% La_2O_3)溶液、23.4 gの硝酸プラセオジム(21.4% Pr_6O_{11})溶液、および362.9 gの脱イオン水を添加した。次に98.7 gの硫酸を添加した。

【0109】

次いで、希水酸化ナトリウム溶液を用いて溶液のpHを13.0に調整した。次いで45.2 gの35重量%過酸化水素溶液を添加した。

【0110】

次いで、得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを60の脱イオン水で洗浄した。次いでケーキを再分散させ、30重量%の硝酸溶液でpH8.0に調整した。次いで得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを60の脱イオン水で洗浄した。

【0111】

沈殿物を空气中、920で3時間焼成し、粉碎した。

【0112】

実施例4aおよび4b 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物(すなわち、40重量%酸化セリウム(IV)、5重量%酸化ランタン、5重量%酸化プラセオジム、および残部(すなわち約50重量%)二酸化ジルコニウム)に従ってサンプルを製造した。

【0113】

124.4 gの硝酸を用いてZBCを溶解し、続いて96.7 gの硫酸を添加した以外は実施例3と同じ手順に従った。このようにして実施例4aを製造した。

【0114】

実施例4aを追加の粉碎工程に供して実施例4bを製造した。

【0115】

実施例5 40Ce / 5La / 5Pr

最終濾過ケーキの形成まで、実施例3と同じ手順を行った。

【0116】

最終濾過ケーキをオートクレーブ中、127に1時間加熱した。次いで、得られた懸濁液を静的エアオープン中、110で乾燥させた。固体を空气中、930で3時間焼成し、次いで粉碎した。

【0117】

実施例6 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物(すなわち、40重量%酸化セリウム(IV)、5重量%酸化ランタン、5重量%酸化プラセオジム、および残部(すなわち約50重量%)二酸化ジルコニウム)に従ってサンプルを製造した。

【0118】

117.1 gの塩基性炭酸ジルコニウム(ZBC、42.7% ZrO_2)を120.6 gの硝酸に溶解した。次いで、この溶液を60に加熱した。0.92 gのマンデル酸を118.5 gの水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2時間沸騰させた。

【0119】

室温まで冷却後、296.5 gの硝酸ナトリウム溶液、233.1 gの脱イオン水、および98.7 gの硫酸を添加した。その後、161.9 gの硝酸セリウム(III)(24.7% CeO_2)溶液、22.8 gの硝酸ランタン(21.9% La_2O_3)溶液、および25.6 gの硝酸プラセオジム(19.5% Pr_6O_{11})溶液を添加した。

【0120】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、実施例3と同じ手順を行った。

【0121】

最終濾過ケーキを空气中、910で3時間焼成し、次いで粉碎した。

【0122】

比較例7 40Ce / 5La / 5Pr

10

20

30

40

50

241.5 g の ZrO_2 (20.7% ZrO_2)、156.3 g の硝酸セリウム (III) (25.6% CeO_2)、23.3 g の硝酸ランタン (21.5% La_2O_3)、26.7 g の硝酸プラセオジム (18.8% Pr_6O_{11})、121.0 g の硫酸、および 98.0 g の脱イオン水を組み合わせて混合溶液 A を調製した。

【0123】

反応容器に 765 g の脱イオン水を室温で入れた。これに 35% 過酸化水素溶液 45.2 g を加え、水酸化ナトリウム溶液で pH を約 9.75 に調整した。

【0124】

反応容器中、系の pH を 9.5 ~ 10 に維持しながら約 80 分で添加を完了させる速度で、混合溶液 A を 27% 水酸化ナトリウム溶液に対して滴定した。その後、27% 水酸化ナトリウムを更に添加して pH を 13 に上昇させた。この例では錯化剤を溶液に添加しなかった。

10

【0125】

次いで、得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを 60 の脱イオン水で洗浄した。次いでケーキを再分散させ、30 重量% の硝酸溶液で pH 8.0 に調整した。次いで得られたスラリーを濾過した。濾過ケーキを 60 の脱イオン水で洗浄した。

【0126】

沈殿物を 127 で 1 時間熱水処理した。次いで、得られた懸濁液を静的エアオープン中、110 で乾燥させ、空气中、800 で 2 時間焼成し、次いで粉碎した。

【0127】

20

比較例 8 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物 (すなわち、40 重量% 酸化セリウム (IV)、5 重量% 酸化ランタン、5 重量% 酸化プラセオジム、および残部 (すなわち約 50 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。このサンプルは欧州特許第 1444036 B1 号明細書に従って製造した (すなわち、錯化剤無し)。

【0128】

実施例 9 40Ce / 5La / 5Pr

126.9 g の硝酸を使用して ZBC を溶解した以外は、実施例 6 と同じ方法で製造した。沈殿物をオートクレーブ中、127 で 1 時間加熱した。次いで、得られた懸濁液を濾過し、得られた濾過ケーキを空气中、930 で 3 時間焼成し、粉碎した。

30

【0129】

比較例 10 40Ce / 5La / 5Pr

上記規定の組成物 (すなわち、40 重量% 酸化セリウム (IV)、5 重量% 酸化ランタン、5 重量% 酸化プラセオジム、および残部 (すなわち約 50 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。塩基性硫酸ジルコニウム前駆体を参考文献「S.M. Flask, I.A. Sheka, "Interaction of zirconium oxychloride and sulfuric acid in aqueous solution", Russ. J. Inorg. Chem. 1969, 17 (1), 60-65」に従って製造した。50 g の ZrO_2 当量を含む該前駆体の試料を、161.9 g の硝酸セリウム (III) (24.7% CeO_2) 溶液、22.8 g の硝酸ランタン (21.9% La_2O_3) 溶液、および 25.6 g の硝酸プラセオジム (19.5% Pr_6O_{11}) 溶液と混合した。この例では、錯化剤を溶液に添加しなかった。次いで、27% 水酸化ナトリウム溶液で溶液の pH を 13.0 に調整した。次いで 45.2 g の 35 重量% 過酸化水素溶液を添加した。サンプルを空气中 600 で 2 時間焼成した。

40

【0130】

実施例 11 45Ce / 5La / 5Y

上記規定の組成物 (すなわち、45 重量% 酸化セリウム (IV)、5 重量% 酸化ランタン、5 重量% 酸化イットリウム、および残部 (すなわち約 45 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。

【0131】

109.0 g の塩基性炭酸ジルコニウム (ZBC、41.3% ZrO_2) を 107.4

50

g の硝酸に溶解した。次いで、この溶液を 60 に加熱した。0.83 g のマンデル酸を 104.2 g の水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2 時間沸騰させた。

【0132】

室温まで冷却後、266.8 g の硝酸ナトリウム溶液、248.3 g の脱イオン水、および 88.8 g の硫酸を添加した。その後、182.2 g の硝酸セリウム (III) (24.7% CeO_2) 溶液、22.8 g の硝酸ランタン (21.9% La_2O_3) 溶液、および 26.6 g の硝酸イットリウム (18.8% Y_2O_3) 溶液を添加した。

【0133】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、実施例 3 と同じ手順を行った。

10

【0134】

最終濾過ケーキを 127 で 1 時間熱水処理した。次いで、得られた懸濁液を静的エアオーブン中、110 で乾燥させ、空气中、900 で 3 時間焼成し、次いで粉碎した。

【0135】

実施例 12 45 Ce / 5 La / 5 Y

116.8 g の硝酸を使用して ZBC を溶解し、1.07 g のマンデル酸を添加した以外は、実施例 10 と同じ方法で製造した。最終濾過ケーキは熱水処理しなかった。これを空气中、900 で 3 時間焼成し、粉碎した。

【0136】

実施例 13 35.5 Ce / 5.5 La

20

上記規定の組成物 (すなわち、35.5 重量% 酸化セリウム (IV)、5.5 重量% 酸化ランタン、および残部 (すなわち約 59 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。

【0137】

142.9 g の塩基性炭酸ジルコニウム (ZBC、41.3% ZrO_2) を 149.8 g の硝酸に溶解した。次いで、この溶液を 60 に加熱した。1.09 g のマンデル酸を 127.6 g の水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2 時間沸騰させた。

【0138】

室温まで冷却後、138.7 g の硝酸セリウム (III) (25.6% CeO_2) 溶液、25.6 g の硝酸ランタン (21.5% La_2O_3) 溶液、および 306.7 g の脱イオン水を添加した。98.7 g の硫酸を次いで添加した。

30

【0139】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、実施例 3 と同じ手順を行った。

【0140】

最終濾過ケーキを空气中、900 で 3 時間焼成し、次いで粉碎した。

【0141】

実施例 14 25 Ce / 3.5 La / 4 Y

上記規定の組成物 (すなわち、25 重量% 酸化セリウム (IV)、3.5 重量% 酸化ランタン、4 重量% 酸化イットリウム、および残部 (すなわち約 67.5 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。

40

【0142】

163.4 g の塩基性炭酸ジルコニウム (ZBC、41.3% ZrO_2) を 188.5 g の硝酸に溶解した。次いで、この溶液を 60 に加熱した。0.54 g のマンデル酸を 129.7 g の水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2 時間沸騰させた。

【0143】

室温まで冷却後、400.3 g の硝酸ナトリウム溶液、444.4 g の脱イオン水、および 133.3 g の硫酸を添加した。その後、101.2 g の硝酸セリウム (III) (24.7% CeO_2) 溶液、16.0 g の硝酸ランタン (21.9% La_2O_3) 溶液、

50

および 21.3 g の硝酸イットリウム (18.8% Y_2O_3) 溶液を添加した。

【0144】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、実施例 3 と同じ手順を行った。

【0145】

最終濾過ケーキを空气中、900 で 3 時間焼成し、次いで粉碎した。

【0146】

実施例 15 20Ce / 1.5La / 5Nd

上記規定の組成物 (すなわち、20 重量% 酸化セリウム (IV)、1.5 重量% 酸化ランタン、5 重量% 酸化ネオジウム、および残部 (すなわち約 73.5 重量%) 二酸化ジルコニウム) に従ってサンプルを製造した。

【0147】

178.0 g の塩基性炭酸ジルコニウム (ZBC、41.3% ZrO_2) を 205.3 g の硝酸に溶解した。次いで、この溶液を 60 に加熱した。0.59 g のマンデル酸を 141.1 g の水と共に溶液に添加した。次いで、この溶液を加熱沸騰し、2 時間沸騰させた。

【0148】

室温まで冷却後、491.1 g の硝酸ナトリウム溶液、302.3 g の脱イオン水、および 145.1 g の硫酸を添加した。その後、81.0 g の硝酸セリウム (III) (24.7% CeO_2) 溶液、6.9 g の硝酸ランタン (21.9% La_2O_3) 溶液、および 23.5 g の硝酸ネオジウム (21.3% Nd_2O_3) 溶液を添加した。

【0149】

次いで、最終濾過ケーキの形成まで、実施例 3 と同じ手順を行った。

【0150】

最終濾過ケーキを空气中、900 で 3 時間焼成し、次いで粉碎した。

【0151】

実施例 A

上記の通り製造したサンプルを、そのまま (すなわち、「フレッシュ」な状態で) 表面積 (Surface Area; SA)、全細孔容積 (Total Pore Volume; TPV、 N_2 物理吸着により測定)、結晶子サイズ (Crystallite Size; CS、XRD スキャンにおける関連ピークに Scherrer の式を適用して測定)、および平均細孔径 (Average Pore Diameter; APD、 N_2 物理吸着により測定) について分析した。データを下記の表 1 に示す。

【0152】

空气中、1100 で 6 時間エージングした実施例 6, 9 および 12 ~ 15 の結果を図 1 にグラフで示す。このグラフの y 軸の dV/d 直径測定値は、平均細孔直径を x 軸に示した、特定のサイズの細孔の数の効果的な測定値である。このデータは、1100 で 6 時間、空气中でエージング後、本発明の組成物の孔隙率 (porosity) が向上したことを示す。図 2 はこれらのサンプルの増分細孔容積 (incremental pore volume) を示し、図 3 は累積細孔容積 (cumulative pore volume) を示す。図 4 および図 5 は、それぞれ、実施例 3, 5 および比較例 8, 10 の H_2 パルスデータおよび O_2 パルスデータを示す。図 5 において、比較例 10 の O_2 パルスデータは双方のエージング条件でゼロである。

【0153】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1】

表 1

	プレッシャー				950℃/2時間				1000℃/4時間(空気)				1050℃/2時間(空気)			
	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	APD (nm)	CS (n m)	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	CS (n m)	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	APD (nm)	CS (n m)	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	CS (nm)		
サンプル																
比較例 1	74	0.35	18.9	7.7				51	0.29	22.6	10					
比較例 8	88	0.38	17.3	5	64	0.33	7	48	0.29	24.5	9	39	0.24	11		
比較例 10	71	0.08	4.6	5.5				15	0.04	10.2	11					
比較例 7	70	0.35	20.1	5.6	49	0.30	8	43	0.30	27.5	9.6	34	0.23	12		
実施例 3	77	0.34	17.9	7.9	65	0.32	8.5	57	0.33	22.8	10	41	0.22	13		
実施例 4b	83	0.46	22.0	8.1	73	0.42	8.9	57	0.40	28.2	10	41	0.25	13		
実施例 4a	83	0.52	24.9	8.1				62	0.41	26.2	11					
実施例 5	82	0.39	19.1	8.1	64	0.37	9.2	55	0.33	24.3	11	42	0.29	13		
実施例 6	85	0.50	23.5	7.9				61	0.40	26.5	10					
実施例 9	79	0.40	20.5	7.6												
実施例 2	87	0.42	23.4	6.3												
実施例 14	70	0.40	22.8	10												
実施例 15	76	0.45	23.8	12												
実施例 13	82	0.41	19.9	7.3												
実施例 11	90	0.54	24.0	7.6				57	0.38	26.3	10					
実施例 12	82	0.44	21.4	7.2												

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

表 1 (続き)

	1100 °C/6 時間(空気)				1100 °C/12 時間(熱水)			
	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	APD (nm)	CS (nm)	SA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	APD (nm)	CS (nm)
サンプル								
比較例 1	24	0.14	23.9	19				
比較例 8	17	0.13	31.3	17	19	0.15	31.9	17
比較例 10	3.5	0.01	9.7	19	3.6	0.01	11.8	19
比較例 7	21	0.15	28.7	18	21	0.15	28.6	17
実施例 3	24	0.13	21.8	19	23	0.13	23.1	18
実施例 4b	23	0.15	25.9	20	20	0.14	27.6	19
実施例 4a	22	0.15	28.3	20	20	0.14	26.9	19
実施例 5	21	0.14	27.0	21	21	0.16	29.1	19
実施例 6	23	0.20	35.3	20	21	0.17	31.2	20
実施例 9	28	0.21	30.1	18				
実施例 2	20	0.12	23.4	24				
実施例 14	21	0.17	33.2	22	20	0.15	29.9	22
実施例 15	22	0.17	31.7	22				
実施例 13	23	0.17	29.9	12*				
実施例 11	23	0.18	30.6	21	25	0.16	26.4	19
実施例 12	28	0.22	32.2	19	22	0.20	36.6	20

10

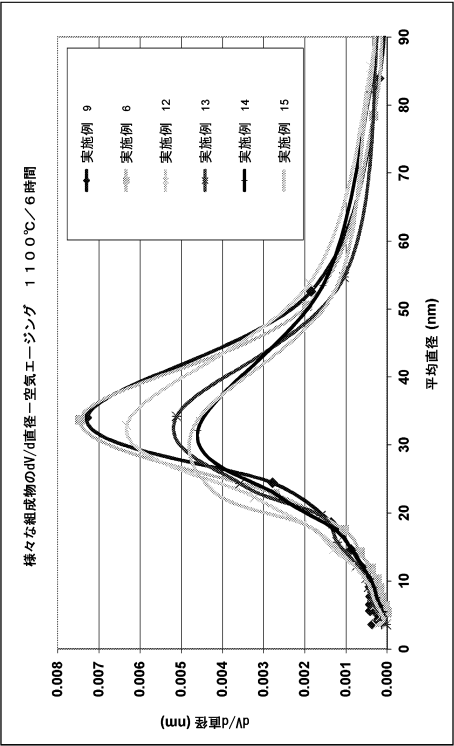
20

30

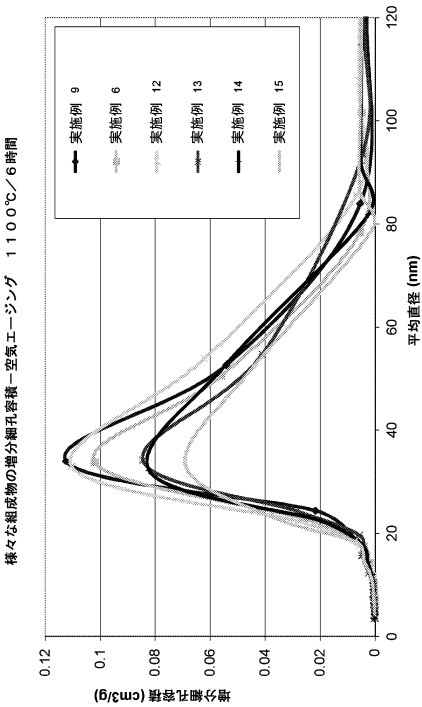
40

50

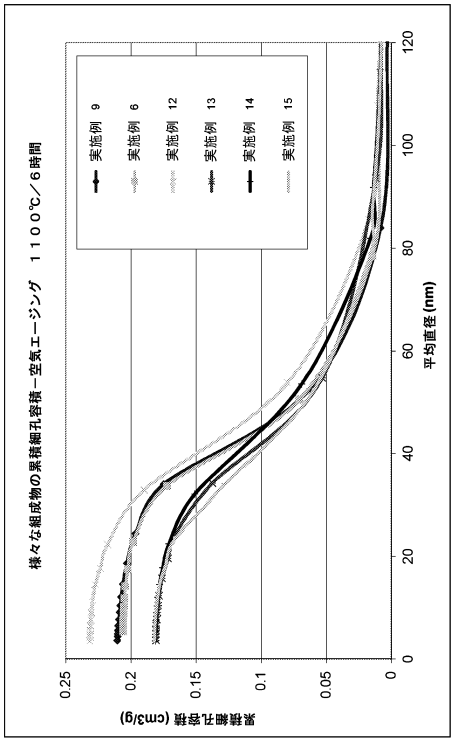
【図面】
【図 1】



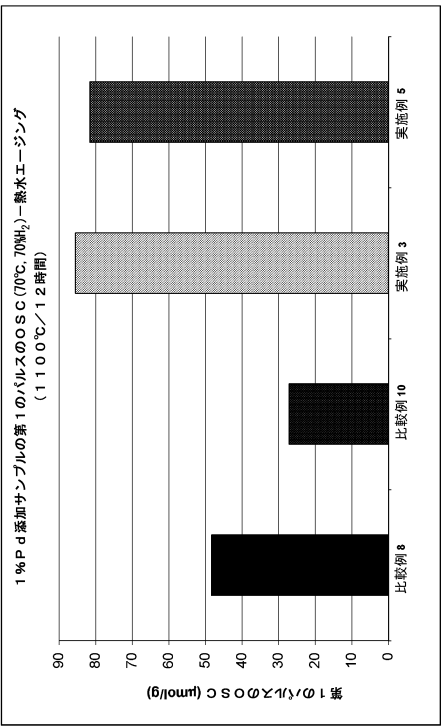
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

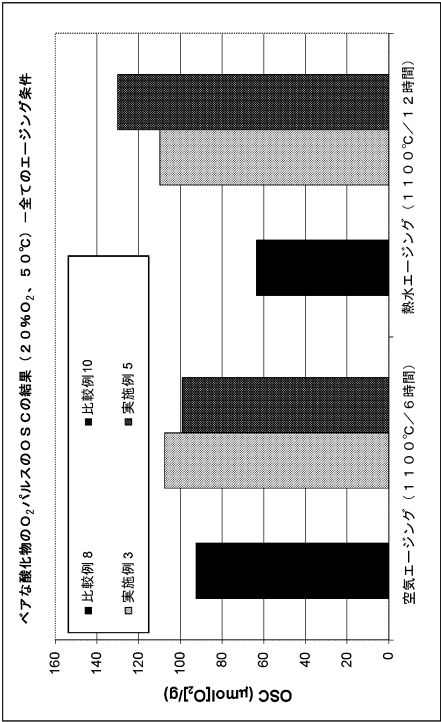
20

30

40

50

【図5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J **35/10** (**2006.01**)
B 0 1 D **53/94** (**2006.01**)
F 0 1 N **3/10** (**2006.01**)
F 0 1 N **3/28** (**2006.01**)

B 0 1 J 35/10 3 0 1 F
 B 0 1 D 53/94 2 2 2
 B 0 1 D 53/94 2 4 5
 B 0 1 D 53/94 2 8 0
 F 0 1 N 3/10 A
 F 0 1 N 3/28 3 0 1 P
 F 0 1 N 3/28 3 0 1 A

リミテッド ケミカルズ内

(72)発明者 デビッド アラスター スケイペンズ

イギリス国 グレーター マンチェスター エム 2 7 8 エルエヌ マンチェスター スウィントン ラ
 ムズ レーン ピーオー ボックス 6 マグネシウムエレクトロンリミテッド ケミカルズ内

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 5 7 8 7 (W O , A 1)

特表 2 0 1 7 - 5 3 2 2 7 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 ; 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 B 0 1 D 5 3 / 9 4
 F 0 1 N 3 / 1 0
 F 0 1 N 3 / 2 8