



등록특허 10-2550022



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월29일
(11) 등록번호 10-2550022
(24) 등록일자 2023년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 25/00 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 25/006 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7014159
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월27일
심사청구일자 2021년09월06일
- (85) 번역문제출일자 2018년05월18일
- (65) 공개번호 10-2018-0100544
- (43) 공개일자 2018년09월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2016/053335
- (87) 국제공개번호 WO 2017/072509
국제공개일자 2017년05월04일

(30) 우선권주장
1518996.2 2015년10월27일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020090101913 A
US06376590 B2
US20080293831 A1
WO2015145787 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

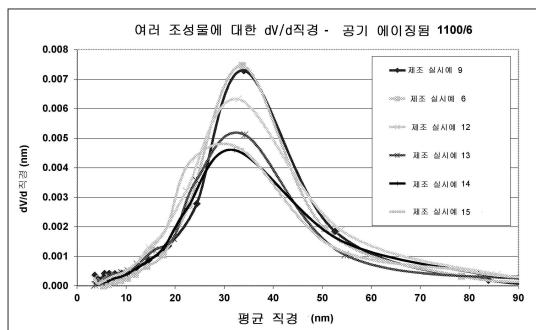
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 삼원 측매로서 사용하기 위한 지르코니아-기반 조성물

(57) 요 약

본 발명은 (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및 (b) 10-50 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는 세륨-지르코늄계 혼합 산화물로서, 조성물이 (i) 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징 후, 적어도 18m²/g의 표면적, 및 적어도 0.11cm³/g의 N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피, 및 (ii) 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C (뒷면에 계속)

대 표 도



에서 에이징 후, 적어도 $42\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는 세륨-지르코늄계 혼합 산화물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 세륨-지르코늄계 혼합 산화물을 포함하는 촉매 시스템 뿐만 아니라 배기 가스를 세륨-지르코늄계 혼합 산화물과 접촉시키는 것을 포함하는 차량 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 선행 청구항들중 어느 하나에 청구된 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물 또는 혼합 산화물을 제조하는 방법으로서, (a) 지르코늄 염을 수성 산에 용해시키는 단계, (b) 하나 이상의 착화제를 형성된 용액에 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제는 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기의 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계, (c) 단계(b)에서 형성된 용액 또는 줄을 가열시키는 단계, (d) 세륨 염을 첨가하고, 세륨 염을 첨가하기 전 또는 후에 설페이트화제를 첨가하는 단계, 및 (e) 염기를 첨가하여 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/002 (2013.01)

F01N 3/2066 (2013.01)

B01D 2255/407 (2013.01)

B01J 2523/3706 (2013.01)

B01J 2523/3712 (2013.01)

B01J 2523/3718 (2013.01)

B01J 2523/48 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
 (b) 10~50 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물로서,

조성물이 (i) 6 시간 동안 공기 대기 하에 1100°C에서 에이징된 후, 적어도 $18\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착(physisorption)에 의해 측정되는 총 기공 부피, 및 (ii) 4 시간 동안 공기 대기 하에 1000°C에서 에이징된 후, 적어도 $42\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 2

제1항에 있어서, 2 시간 동안 공기 대기 하에 1050°C에서 에이징된 후, 적어도 $33\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정된 총 기공 부피를 갖는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 2 시간 동안 공기 대기 하에 950°C에서 에이징된 후, 적어도 $48\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.29\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정된 총 기공 부피를 갖는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 12 시간 동안 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 하에 1100°C에서 열수 에이징된 후, 적어도 $18\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 적어도 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정된 총 기공 부피를 갖는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화 세륨 이외의 하나 이상의 희토류 산화물을 개별적으로 1~15 중량%, 및 모두 합해서 1~20 중량%의 양으로 포함하는, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화 세륨 및 산화 지르코늄의 총량이 적어도 80 중량%인 세륨-지르코늄계 혼합 산화물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에서 청구된 세륨-지르코늄계 혼합 산화물을 포함하는 촉매 시스템.

청구항 8

배기 가스를 제1항 또는 제2항에서 청구된 세륨-지르코늄계 혼합 산화물과 접촉시키는 것을 포함하는, 차량 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에서 청구된 세륨-지르코늄계 혼합 산화물을 제조하는 방법으로서, 방법이

- (a) 지르코늄 염을 수성 산에 용해시키는 단계,
- (b) 형성된 용액에 하나 이상의 착화제를 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제는 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기의 작용기들 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계,
- (c) 단계(b)에서 형성된 용액 또는 졸(sol)을 가열하는 단계,
- (d) 세륨 염을 첨가하고, 세륨 염을 첨가하기 전 또는 후에 설페이트화제를 첨가하는 단계, 및
- (e) 염기를 첨가하여 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 지르코늄 염이 염기성 지르코늄 카보네이트 또는 수산화 지르코늄인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 수성 산이 염산, 황산, 질산 또는 아세트산인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 수성 산이 질산인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단계(a)에서 용액 또는 졸 중의 지르코늄 이온 대 니트레이트 이온의 몰비가 1:0.8 내지 1:1.5인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 착화제가 알파 하이드록시 카복실산인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 알파 하이드록시 카복실산이 만델산인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 단계(a)에서, 용액이 적어도 40°C로 가열되는 방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 단계(c)에서, 용액 또는 졸이 80-100°C의 온도로 가열되는 방법.

청구항 18

제9항에 있어서, 설페이트화제가 황산인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 단계(d)에서, 용액이 황산을 첨가하기 전에 40°C 미만의 온도로 냉각이 허용되거나, 냉각되는 방법.

청구항 20

제9항에 있어서, 단계(d)가 수성 전해질을 첨가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 수성 전해질이 완전히 또는 부분적으로 중화된 염산, 질산 또는 아세트산인 방법.

청구항 22

제9항에 있어서, 단계(d)가 실리카, 알루미늄, 스트론튬, 전이 금속, 또는 이트륨을 포함하는 희토류 원소 중

하나 이상의 염을 첨가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제9항에 있어서, 단계(e)가 -5°C 내지 95°C의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 24

제9항에 있어서, 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물 또는 혼합 산화물이 10-50 중량%의 산화 세륨 및 적어도 20 중량%의 산화 지르코늄를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물 및 혼합 산화물을 제조하는 방법, 수산화/산화 지르코늄 및 수산화/산화 세륨을 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 차량 배기 가스를 처리하기 위한 것과 같은 촉매작용에서의 혼합 산화물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

배경

[0003]

차량의 배기 시스템에 촉매 변환기를 장착하는 것은 잘 알려져 있다. 촉매 변환기는 레독스(redox) 반응(산화 또는 환원)에 촉매작용함으로써 배기 가스의 독성 오염 물질을 독성이 적은 오염 물질로 변환시키는 배출 제어 장치이다.

[0004]

알려져 있는 촉매 변환기 중 한 유형은 삼원 촉매 변환기(TWC)이다. 삼원 촉매 변환기는 세 가지의 동시 작업을 갖는다:

[0005]

(i) 질소 산화물의 질소 및 산소로의 환원: $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$

[0006]

(ii) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

[0007]

(iii) 불소성(unburnt) 탄화수소(HC)의 이산화탄소 및 물로의 산화: $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x+1)/2]\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (\text{x}+1)\text{H}_2\text{O}$.

[0008]

산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물(또한, 세륨-지르코늄계 혼합 산화물로서 지칭됨)은 TWC에 사용하는 것으로 알려져 있다. 이러한 TWC 물질은 여러 나라에서의 입법 요구에 부합하기 위해 우수한 레독스 성질 이외에 최저 수준의 열 안정성을 가져야 한다.

[0009]

열 안정성은 일반적으로 열 에이징(ageing)시 요망하는 다공성 구조의 존재 및 유지를 입증하는 공지된 분석 시험에 의해 시험된다. 이러한 측면은 특히 열수 조건에서 가속화되는 에이징이 사용되는 경우, 배기 스트림의 TWC 물질의 내구성 및 활성 요구에 대해 에이징시 PGM의 양호한 분산 유지가 필수적이므로 TWC 분야에서 중요하다.

[0010]

TWC에 사용하기 위한 조성물의 추가의 요망하는 성질은 우수한 산소 확산 동력학을 갖는 것이다. TWC에 사용하기 위한 조성물의 주된 역할은 가솔린 동력의 내연 기관에서 희박-농후 사이클링을 통해 산소 저장 및 방출 물질로서 작용하는 것이다. 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물의 경우, 이는 지르코니아 격자 내의 세륨 양이온의 가변적인 산화 상태에 의한다. 배기가스 법규가 더욱 엄격해짐에 따라, 보다 엄격할 뿐만 아니라 보다 효율적으로 작용하는 촉매가 요망된다. 대다수의 배기가스는 촉매의 라이트 오프(light off) 전에 배출되기 때문에 저온에서 작용할 수 있는 촉매가 현장에서 관심을 받고 있다.

[0011]

또한, 보다 동적인 상황에서는 촉매가 효율적인 것이 필요하다. 실제 운전 사이클(Real World Driving Cycle) 및 온보드 배기 가스 모니터링(on-board Emissions Monitoring)은 이전 시험 프로토콜보다 더 낮은 온도 및 더 동적인 사이클에서 작용하는 촉매에 대한 필요성을 유도하고 있다. 이와 동시에, 엔진 개발은 또한 온도, 엔진 아웃 배출 레벨(engine out emission level) 및/또는 람다 값(즉, 공기:연료비)의 변동 측면에서 효율적으로 가능하도록 촉매와 다른 거동을 요구하고 있다.

[0012]

이에 따라, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하고, 개선된 열 안정성 및 우수한 산소 확산 특징을 갖는 TWC로

서 사용하기 위한 조성물이 추구되어 왔다. 우수한 산소 확산 특징을 보완하면서, 산소 저장 기능 및 PGM의 개선된 상호 작용은 에이징 후 활성 금속의 보다 효과적인 분산의 유지를 야기할 수 있다. 이러한 향상된 PGM 결합은 보다 광범위한 동적 조건에 대해 효율적인 작동 가능성을 허용한다.

[0013] 이들 물질의 레독스 성질에 대한 평가는 일반적으로 온도 프로그래밍된 환원 기술(Temperature Programmed Reduction technique)을 이용한다. 이는 온도의 함수로서 세륨 저르코늄 화합물의 수소 소비에 대한 척도이고, 소비된 수소의 총값은 총 산소 저장 용량(Total Oxygen Storage Capacity)(OSC)과 관련될 수 있다. 높은 총 산소 저장 용량은 TWC 물질에서 그러한 물질의 사용에 요망된다.

[0014] 수소가 프로브 분자(probe molecule)로서 일반적으로 사용되기는 하지만, 세륨 및 저르코늄계 혼합 산화물의 산소 저장 거동을 조사하는데 다른 가스 또는 다른 가스 혼합물이 사용될 수 있다. 수소 TPR는 대규모 자본 투자 없이 빠르고 저렴하며 널리 사용가능하다는 이점이 있다.

[0015] 저장(및 방출)될 수 있는 산소의 총량이 중요하더라도, 희박-농후 사이클을 통한 산소 저장 및 방출의 동력학은 틀림없이 보다 중요하다. 촉매를 통한 배기 스트림의 동적 전환은 평형에 도달하지 않을 가능성이 있음을 의미 한다. 저온에서는, 배기 가스와의 반응에 이용할 수 있는 총 산소 저장 용량의 비율이 보다 높은 것이 바람직 할 것이다. 일반적으로 사용되는 온도 프로그래밍된 환원 기술은 동력학적 데이터를 제공하는데 제한적 능력을 갖는다. 대신에, 실험실 프로토콜이 사용될 수 있고, 이로써 고농도의 환원 가스가 산화된 고형물에 대해 펄스 된다. 저온 및 고농도의 환원제에서, 첫 번째 펄스에서 보다 많은 양의 환원제를 반응시키는 능력은 물질의 '동적' 활성을 나타낸다.

[0016] 대안적으로, 촉매 시스템에서 고형물의 상대적 활성을 또한 입증하기 위해 환원된 샘플을 사용할 수 있고, 저온에서 고농도의 산화 가스를 펄스할 수 있다.

[0017] 시험 중인 물질은 열처리 또는 열수 처리를 거친, 그리고 PGM(백금족 금속, 즉, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테늄, 이리듐 및/또는 오스뮴)와 함께 또는 없이, 제조된 그대로의 것일 수 있다. 물질 상에 PGM이 분산된 적절한 에이징 조건 후에 OSC 기능을 유지하는 고형물의 능력을 아는 것이 유용하다. 이것이 실제 사용시 조건과 가장 유사할 것이다. 에이징 후 촉매작용에 이용가능한 OSC 기능의 유지가 바람직하다. 예를 들어, H₂ 펄싱 기술과 같은 시험 방법이 사용될 수 있다. 이는 100mg의 분말화된 샘플을 취하는 것을 포함한다(전형적으로 1% Pd-로딩되고, PGM 또는 다른 PGM 및 로딩은 선택될 수 없음). 이는 먼저 100°C에서 20% O₂/He를 펄싱한 후, 20% O₂/He를 500°C에서 30분 동안 유동시킴으로써 예비 산화된다. 이후, 온도가 흐르는 Ar 하에서 요망하는 실험 조건(예를 들어, 본 경우에 70°C)로 낮아진다. 70% H₂/Ar의 일련의 521 마이크로리터 펄스(총 15회)가 샘플을 통과하고, 그 반응이 TCD에 의해 모니터링된다. 샘플은 '포화되게' 되고, 제1 펄스에서의 반응량이 이 포화 한계와 비교되어 제1 펄스/'동적' OSC 값을 제공한다. 저온 및 높은 H₂ 농도는 시스템에 스트레스를 가하기 위해 사용된다. O₂ 펄스를 이용하는 유사한 시험 방법이 있다. 이것은 100mg의 분말화된 샘플을 취하는 것을 포함한다(전형적으로 PGM은 없지만, 다양한 로딩으로 사용될 수 있다). 이것은 30분 동안 850°C에서 유동 5% H₂/Ar에서 예비-환원된다. 이후, 온도가 흐르는 Ar 하에 요망하는 실험 조건(예를 들어, 본 경우에 50°C)으로 낮아진다. 20% O₂/He의 일련의 521 마이크로리터 펄스(총 14회)가 샘플을 통과하고, 그 반응이 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector)(TCD)에 의해 모니터링된다. 샘플은 '포화되게' 되고, 제1 펄스에서의 반응량이 이 포화 한계와 비교되어 제1 펄스/'동적' OSC 값을 제공한다. 혼합된 금속 산화물 상에 PGM이 로딩되어 있지 않을 경우, 총 OSC는 각 펄스의 결과를 포화점까지 합산함으로써 계산된다. 저온 및 높은 O₂ 농도는 시스템에 스트레스를 가하기 위해 사용된다.

[0018] 상기 평가 프로토콜과 병행하여, 산소 교환 속도가 추정/측정될 수 있는 보다 진보적인 기술이 있다. 예를 들어, 온도 등온 환원 기술(Temperature Isothermal Reduction technique) 및 온도 등온 동위 원소 교환(Temperature Isothermal Isotopic Exchange)(TIIE)이다.

[0019] 온도 등온 환원 기술은 등온 조건 하에서 프로브 가스에 의해 주어진 고체 금속 산화물의 환원 동력학을 결정하는 것을 포함한다. 이것은 환원 동력학이 일정 온도에서 시간의 함수인 것을 제외하고 TPR 기술과 유사한 동적 기술이다. 어떠한 제시된 온도에서, 고체의 환원 동력학은 TPR 기술에서의 단일점에 의해서 보다는 라인 프로파일(line profile)에 의해 특징화된다. 그러므로, 이 기술은 금속 또는 혼합 금속 산화물의 환원 동력학을 비교하는데 보다 유리한 것으로 제안된다.

[0020] WO2014/122140 및 US6171572는 세륨-지르코늄계 혼합 산화물 및 이러한 물질을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 기술된 조성물은 본 발명으로 달성되는 에이징 후 기공 부피 성질을 갖지 않는다.

발명의 내용

[0021] 발명의 진술

[0022] 본 발명의 일 양태에 따르면, 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물 또는 혼합 산화물을 제조하는 공정으로서,

[0023] (a) 지르코늄 염을 수성 산에 용해시키는 단계,

[0024] (b) 형성된 용액에 하나 이상의 착화제를 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제는 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기의 작용기들 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계,

[0025] (c) 단계(b)에서 형성된 용액 또는 콜(sol)을 가열하는 단계,

[0026] (d) 세륨 염을 첨가하고, 세륨 염을 첨가하기 전 또는 후에 설페이트화제를 첨가하는 단계, 및

[0027] (e) 염기를 첨가하여 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.

[0028] 이 공정에 의해 생성된 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물 및 산화물이, 특히 고온에서의 열수 에이징 조건(hydrothermal ageing condition)을 사용하여 에이징되는 경우, 메조기공 영역(mesoporous region)에서 기공 부피가 유리하게는 보유될 수 있다. 이는 두 가지 이점을 제공할 수 있다: (i) 형성되는 고형물에서 어떠한 가스 확산 제한을 최소화하는 기공 크기를 보유하고; (ii) PGM 분산의 소실에 의한 촉매 활성의 감소가 최소화되도록 하는 적합한 크기의 충분한 기공 부피를 보유한다.

[0029] 일부 구체예에서, 지르코늄 염은 염기성 지르코늄 카보네이트(zirconium basic carbonate) 또는 수산화 지르코늄이다. 특정 구체예에서, 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC)이 바람직한데, 그 이유는 그것이 무기 산 중에 용이하게 용해되고, 상업적으로 입수가능하고, 생성되는 카보네이트 음이온이 비산성(fugitive)이고, 이에 따라 그것들이 후속 반응을 복잡하게 하지 않기 때문이다. 일부 대안의 음이온은 환경적으로 유리하지 않을 수 있다. 일부 구체예에서, 수성 산은 염산, 황산, 질산 또는 아세트산일 수 있고, 특히, 수성 산은 질산이다. 어떠한 이론에 결부되기를 바라지 않고, 다른 산들이 사용될 수 있지만, 질산에 의해 제공되는 니트레이트 이온이 수용액 중의 지르코늄 이온과 특히 잘 배위결합하는 것으로 여겨진다.

[0030] 특히, 단계(a)에서 용액 또는 콜 중 지르코늄 이온 대 니트레이트 이온의 몰비는 1:0.8 내지 1:1.5, 더욱 특히 1:1.0 내지 1:1.3일 수 있다.

[0031] 본 발명과 관련하여, 용어 착화제는 지르코늄과 결합하는 리간드를 의미하는데 사용된다. 일부 구체예에서, 단계(b)에서 착화제는 카복실산, 디카복실산, 알파 하이드록시카복실산, 아미노산, 오가노설페이트 또는 폴리올일 수 있다. 특히, 착화제는 여러자리, 더욱 특히 두자리 리간드일 수 있다. 폴리올은 폴리사카라이드, 예를 들어 전분일 수 있다. 특히, 착화제는 알파 하이드록시카복실산일 수 있다. 착화제는 일반적으로 지르코늄과 배위 결합하는 극성 기(즉, 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기), 및 하나 이상의 탄화수소 기를 포함한다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 탄화수소 기는 하나 이상의 방향족 치환기, 더욱 특히 하나 이상의 페닐 치환기를 포함할 수 있다. 어떠한 이론에 결부되기를 바라지 않고, 여러자리 리간드는 금속 이온과 효과적으로 배위결합한다. 동일 분자내에 상이한 작용기들의 조합은 입체적 및 전자적 효과 둘 모두를 제공하여 금속 이온에 대해 상이한 배위 환경과 상호작용하는데 유리할 수 있다. 따라서, 기공 크기 및 기공 네트워크의 성질에 의거하여, 상이한 탄화수소 기와 함께 착화제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 알파 하이드록시 카복실산은 방향족(예를 들어, 페닐) 또는 비방향족 알파 하이드록시카복실산, 더욱 특히 만델산 또는 벤질산 또는 락트산일 수 있다.

[0032] 특히, 단계(a)에서 형성된 용액을 가열될 수 있다. 특히, 용액은 25°C 초과, 더욱 특히 적어도 40°C, 더욱 더 특히 적어도 50°C의 온도로, 더욱 특히 50-70°C 범위의 온도로 가열될 수 있다. 더욱 특히, 용액은 대략 60°C로 가열될 수 있다.

[0033] 임의로, 단계(a)에서, 용액의 pH는 염기를 첨가함으로써 증가될 수 있다(즉, 부분적으로 중화될 수 있다). 이러한 pH의 증가는 또한 유리 산성도의 감소로서 기술될 수 있다. 특히, pH 증가는 용액을 가열하기 전에 수행될 수 있다. 더욱 특히, 염기는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 및/또는 탄산수소칼륨일 수 있다.

- [0034] 특히, 단계(b)는 물, 일반적으로 탈이온수를 가열된 용액에 첨가하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 더욱 특히, 단계(b)에서, 치화제, 및 임의의 물을 첨가한 후, 용액은 ZrO₂로서 표현되는 5-25 중량%의, 더욱 특히 ZrO₂로서 표현되는 10-20 중량%, 더욱 더 특히 12-16 중량%의, 당량 지르코늄 함량을 갖는다. ZrO₂로서 표현되는 당량 지르코늄 함량은 예를 들어, 100g의 15 중량% 용액이 15g의 ZrO₂과 동일한 지르코늄 함량을 가질 것임을 의미한다.
- [0035] 더욱 특히, 단계(c)에서, 가열은 1-15 시간 동안 60-100°C, 더욱 특히 80-100°C의 온도로 용액 또는 콜을 가열하는 것을 포함할 수 있다. 특히, 가열은 1-5 시간 동안 수행될 수 있다. 더욱 특히, 단계(c)에서, 용액 또는 콜의 온도는 0.1-1.5°C/min의 비율로 증가될 수 있다.
- [0036] 특히, 단계(d)에서 용액 또는 콜은 세레이트화제를 첨가하기 전에 냉각이 허용되거나, 냉각될 수 있다. 더욱 특히, 용액 또는 콜은 40°C 미만, 더욱 더 특히 30°C 미만의 온도로 냉각이 허용되거나, 냉각될 수 있다. 가능한 세레이트화제는 세레이트, 바이세레이트, 세파이트, 바이세파이트의 수용성 염이다. 특히, 세레이트화제는 황산일 수 있다. 세레이트화제는 지르코늄 이온 대 세레이트 이온의 몰비가 1:0.05 내지 1:1이 되도록 첨가될 수 있다. 단계(d)에서 세레이트 첨가 후, 공정은 예를 들어 여과에 의해 용액 또는 콜로부터 고형물을 분리시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 더욱 특히, 단계(d)는 세레이트화제의 첨가 전에 수성 전해질을 첨가하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 수성 전해질은 세륨 염의 첨가 전에 첨가될 수 있다. 특히, 수성 전해질은 완전히 또는 부분적으로 중화된 염산, 완전히 또는 부분적으로 중화된 질산 또는 완전히 또는 부분적으로 중화된 아세트산일 수 있다. 부분적으로 중화된 질산은 또한 산성화된 소듐 니트레이트로서 지칭된다.
- [0038] 더욱 특히, 세륨 염은 세륨 카보네이트, 세륨 클로라이드, 세륨 니트레이트(예를 들어, 세리스 니트레이트(cerous nitrate), 세리 니트레이트(ceric nitrate) 또는 이들의 혼합물) 또는 암모늄 세륨 니트레이트일 수 있다. 특히, 단계(d)는 실리카, 알루미늄, 스트론튬, 전이 금속(더욱 특히 주석, 니오븀, 텅스텐, 망간 및/또는 철), 또는 희토류 원소(더욱 특히 스칸듐, 란타넘, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 이트륨, 가돌리늄 및/또는 사마륨)의 하나 이상의 염을 첨가하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명과 관련하여, 이트륨은 희토류 원소인 것으로 간주된다.
- [0039] 단계(e)에서, 염기는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 수산화칼륨, 탄산칼륨 및/또는 탄산수소칼륨일 수 있다. 더욱 특히, 단계(e)에서, 염기의 첨가는 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 침전물을 형성시키는 것이다. 단계(e)는 용액 또는 콜이 동결되지 않은 임의 온도, 즉, -5°C 내지 95°C, 더욱 특히, 10°C 내지 80°C에서 수행될 수 있다.
- [0040] 일부 구체예에서, 공정은 단계(e) 후에 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 열 처리하는 단계(f)를 포함할 수 있다. 열처리는 열수 처리일 수 있다. 열수 처리는 용액 또는 콜을 오토클레이브에서 1-15 시간 동안 80-250°C, 더욱 특히 100-250°C의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다.
- [0041] 더욱 특히, 단계(e)와 (f) 사이에서, 공정은 예를 들어 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물을 여과, 및/또는 세척함으로써 분리시키는 단계를 포함할 수 있다. 이들 단계는 요망에 따라 클로라이드 이온, 세레이트 이온, 니트레이트 이온, 아세테이트 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온 및/또는 유기 친류물을 제거하기 위해 수행될 수 있다. 세레이트 이온의 수준은 0.3 중량% 또는 그 미만, 더욱 특히 0.1 중량% 또는 그 미만으로 감소될 수 있다. 나트륨, 칼륨 및 클로라이드 이온의 수준은 각각 0.05 중량% 또는 그 미만, 더욱 특히 각각 0.01 중량% 또는 그 미만으로 감소될 수 있다.
- [0042] 일부 구체예에서, 공정은 단계(f) 후에, 또는 단계(f)가 수행되지 않을 경우 단계(e) 후에, 세륨-지르코늄 혼합 수산화물을 건조시키는 단계(g)를 포함할 수 있다. 특히, 이는 오븐-건조, 분무-건조 또는 진공-건조에 의해 수행될 수 있다. 건조는 산화, 불활성(예로, N₂) 또는 환원 대기 하에서 수행될 수 있다. 더욱 특히, 세륨-지르코늄계 혼합 수산화물은 50-200°C의 온도에서 건조될 수 있다. 진공이 사용되는 경우, 건조 온도는 상기 범위의 하단에 있을 수 있다. 진공이 없다면, 상기 범위의 상단의 온도, 예를 들어, 100-150°C가 요구될 수 있다.
- [0043] 일부 구체예에서, 공정은 단계(g) 후에, 또는 단계(f) 및/또는 (g)가 수행되지 않을 경우 단계(e) 또는 (f) 후에, 세륨-지르코늄 혼합 수산화물을 하소시켜 세륨-지르코늄계 혼합 산화물을 형성시키는 단계(h)를 포함할 수 있다. 더욱 특히, 하소 단계는 500-1300°C, 더욱 더 특히 700-1100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 하소 단계

는 1-10 시간, 더욱 특히 2-8 시간 동안 수행될 수 있다. 하소 단계는 어떠한 가스 대기 하에서 수행될 수 있다. 특히, 하소 단계는 환원성 또는 중립 대기가 사용될 수 있는 하지만, 정적 또는 유동 공기 대기 중에서 수행될 수 있다. 본 발명의 공정에서, 공기 대기가 유기 화학종의 제거를 도울 수 있기 때문에 일반적으로 바람직하다. 중립 대기는 일반적으로, 그러한 대기 중의 조성물을 산화시키지도 않는 대기로서 정의된다. 이는 대기로부터 공기를 제거하거나 산소를 제거함으로써 이루어질 수 있다. 중립 대기의 추가의 예는 질소 대기이다. 추가로, 하소 대기는 가스-발화 가마(gas-fired kiln)로부터 생성된 연소 가스의 대기일 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기 공정에 의해 수득가능한 조성물에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 추가의 양태에 따르면,

[0046] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0047] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0048] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 적어도 48m²/g의 표면적을 갖는 조성물이 제공된다.

[0049] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 적어도 60m²/g, 임의로 적어도 70m²/g의 표면적을 갖는다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 120m²/g 미만의 표면적을 갖는다.

[0050] 본 발명의 세번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0051] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0052] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0053] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 적어도 0.29cm³/g의 N₂ 물리흡착(N₂ physisorption)에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는 조성물이 제공된다.

[0054] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 적어도 0.37cm³/g, 임의로 적어도 0.41cm³/g의 N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후 1.0cm³/g 미만의 N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0055] 본 발명의 네번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0056] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0057] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0058] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후, 12 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기(crystallite size)를 갖는 조성물이 제공된다.

[0059] 본원에서 논의된 모든 결정립 크기 측정에 대해, "관련 피크"는 X-선 회절(XRD) 스캔에서 준안정 정방 시스템 또는 입방 시스템의 지르코니아에 대한 회절 피크이다.

[0060] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 950°C에서 에이징된 후, 10 nm 이하, 더욱 바람직하게는 9.5nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0061] 본 발명의 다섯번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0062] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0063] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

- [0064] 조성물이 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, 적어도 $42\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물이 제공된다.
- [0065] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, 적어도 $50\text{m}^2/\text{g}$, 임의로 적어도 $60\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, $120\text{m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖는다.
- [0066] 본 발명의 여섯번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0067] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0068] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0069] 조성물이 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, 적어도 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는, 조성물이 제공된다.
- [0070] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후 적어도 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$, 임의로 적어도 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$, 일부 구체예에서, 적어도 $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.
- 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 미만의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.
- [0071] 본 발명의 일곱번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0072] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0073] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0074] 조성물이 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, 14 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 조성물이 제공된다.
- [0075] 조성물이 공기 대기 중에서 4 시간 동안 1000°C에서 에이징된 후, 11 nm 이하, 일부 구체예에서, 10nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0076] 본 발명의 여덟번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0077] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0078] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0079] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, 적어도 $33\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, $120\text{m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖는다.
- [0080] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, 적어도 $38\text{m}^2/\text{g}$, 임의로 적어도 $40\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.
- [0081] 본 발명의 아홉번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0082] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0083] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0084] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, 적어도 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는, 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안

1050°C에서 에이징된 후 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 미만의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0085] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후 적어도 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$, 임의로 적어도 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0086] 본 발명의 열번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0087] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0088] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0089] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, 15 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 조성물이 제공된다.

[0090] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 1050°C에서 에이징된 후, 13 nm 이하, 일부 구체예에서, 12nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0091] 본 발명의 열한번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0092] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0093] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0094] 조성물이 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 적어도 $18\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, $120\text{m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖는다.

[0095] 조성물이 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 적어도 $20\text{m}^2/\text{g}$, 일부 구체예에서, 적어도 $23\text{m}^2/\text{g}$, 임의로 적어도 $25\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 것이 바람직하다.

[0096] 본 발명의 열두번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0097] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0098] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0099] 조성물이 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 적어도 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는, 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 미만의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0100] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후 적어도 $0.14\text{cm}^3/\text{g}$, 임의로 적어도 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0101] 본 발명의 열세번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

[0102] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

[0103] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0104] 조성물이 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 26 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 조성물이 제공된다.

[0105] 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 20 nm 이하, 임의로 18nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는다.

[0106] 본 발명의 열네번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

- [0107] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0108] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0109] 조성물이 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, 적어도 $18\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물이 제공된다.
- [0110] 일부 구체예에서, 조성물은 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, 적어도 $19\text{m}^2/\text{g}$, 임의로 적어도 $20\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.
- [0111] 본 발명의 열다섯번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0112] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0113] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0114] 조성물이 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, 적어도 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는, 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 미만의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.
- [0115] 일부 구체예에서, 조성물은 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후 적어도 $0.13\text{cm}^3/\text{g}$, 임의로 적어도 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 의 N_2 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.
- [0116] 본 발명의 열여섯번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0117] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0118] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0119] 조성물이 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, 25 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는 조성물이 제공된다.
- [0120] 일부 구체예에서, 조성물은 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, 22 nm 이하, 더욱 바람직하게는 19 nm 이하의, Scherrer 방정식을 그것의 XRD 스캔의 관련 피크에 적용함으로써 측정되는 결정립 크기를 갖는다.
- [0121] 본 발명의 열일곱번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0122] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0123] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0124] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 800°C에서 에이징된 후, 600°C에서 $500\mu\text{mol/g}$ 초과의 $\text{H}_2\text{-TIR}$ 에 의해 측정되는 동적-산소 저장 용량(D-OSC) 값을 갖는 조성물이 제공된다. 일부 구체예에서, 조성물은 공기 대기 중에서 2 시간 동안 800°C에서 에이징된 후, 600°C에서 $1500\mu\text{mol/g}$ 미만의 $\text{H}_2\text{-TIR}$ 에 의해 측정되는 D-OSC 값을 갖는다.
- [0125] 조성물이 공기 대기 중에서 2 시간 동안 800°C에서 에이징된 후, 700°C에서 $875\mu\text{mol/g}$ 초과, 더욱 바람직하게는 800°C에서 $950\mu\text{mol/g}$ 초과의 $\text{H}_2\text{-TIR}$ 에 의해 측정되는 D-OSC 값을 갖는 것이 바람직하다.
- [0126] 본 발명의 열여덟번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,
- [0127] (a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및
- [0128] (b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,
- [0129] 조성물이 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, N_2 물리흡착

에 의해 측정되는 조성물의 평균 기공 직경에서의 증가가 50% 이하인 조성물이 제공된다.

[0130] 10 부피%의 물을 포함하는 공기 대기 중에서 12 시간 동안 1100°C에서 열수 에이징된 후, N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 조성물의 평균 기공 직경에서의 증가가 30% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하인 것이 바람직하다.

[0131] 본 발명의 열아홉번째 양태, 및/또는 상기 정의된 조성 특징과 조합하여 따르면,

(a) 1 또는 그 미만의 Ce:Zr 몰비, 및

(b) 적어도 5 중량%의 산화 세륨 함량을 갖는, 산화 지르코늄 및 산화 세륨을 포함하는 조성물로서,

[0134] N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피의 80% 초과가 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 18nm 내지 78nm의 평균 직경을 갖는 기공으로 이루어지는 조성물이 제공된다. N₂ 물리흡착에 의해 측정되는 총 기공 부피의 85%초과가 공기 대기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후, 18nm 내지 78nm의 평균 직경을 갖는 기공으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0135] 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 산화 세륨 이외의 하나 이상의 희토류 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 각각의 산화 세륨 이외의 하나 이상의 희토류 산화물은 바람직하게는 개별적으로 일부 구체예에서 1-15 중량%, 일부 구체예에서, 1.5-10 중량%, 추가의 구체예에서 2-6 중량%의 양으로 존재한다. 희토류 원소는 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틈륨, 이터븀 및 루테튬이다. 세륨 이외의 바람직한 희토류 산화물은 산화 이트륨(이트리아), 산화 네오디뮴, 산화 프라세오디뮴 및 산화 란타넘이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 조성물은 3-7 중량%, 바람직하게는 약 5 중량%의, 산화 프라세오디뮴 및 3-7 중량%, 바람직하게는 약 5 중량%의, 산화 란타넘을 포함한다. 일부 구체예에서, 조성물은 또한 산화 주석, 산화 니오븀, 산화 텅스텐, 실리카 및 산화 철 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 산화 세륨 이외의 희토류 산화물의 총량은 바람직하게는 30 중량% 미만이다. 일부 구체예에서, 산화 세륨 이외의 희토류 산화물의 총량은 20 중량% 미만, 임의로 15 중량% 미만이다.

[0136] 바람직하게는, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 5-50 중량%의 산화 세륨, 더욱 바람직하게는 10-50 중량%의 산화 세륨, 더욱 더 바람직하게는 20-45 중량%의, 일부 구체예에서, 약 40 중량%의 산화 세륨을 포함한다.

[0137] 본원에서 유도된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 적어도 20 중량%의 산화 지르코늄, 더욱 바람직하게는 적어도 30 중량%의 산화 지르코늄을 포함하는 것이 바람직하다.

[0138] 바람직하게는, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물에서, 산화 세륨 및 산화 지르코늄의 총량은 적어도 80 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 85 중량%이다.

[0139] 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은, 일반적으로 불순물로서 산화 하프늄(하프니아)를 포함한다. 이는 일반적으로 지르코늄 공급원으로서 사용되는 물질로부터 유래된다. 하프니아의 양은 일반적으로 지르코늄의 수준에 의거하지만, 일반적으로 2 중량% 미만이고, 흔히 1 중량% 미만이다.

[0140] 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 0.3 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 SO₄를 포함하는 것이 바람직하다. SO₄ 함량이 하기 기술되는 제조 방법의 관련된 세척 단계를 반복함으로써 추가로 감소될 수 있기는 하지만, 0.1 중량%의 상한이 대부분의 용도에 허용될 수 있다. 보다 일반적으로, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 바람직하게는 부수적 불순물(즉, 의도적으로 첨가되지 않은 것들)을 0.5 중량% 이하의 양으로 포함한다. 용어 "부수적 불순물"은 예를 들어, 카보네이트, 설페이트 또는 니트레이트 이온을 포함하지 않는데, 왜냐하면 이들은 의도적으로 첨가될 수 있기 때문이다.

[0141] 추가로, 일부 구체예에서, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은, 0.10 중량% 미만, 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.02 중량% 미만의 Cl을 포함한다. Cl 함량이 하기 기술되는 제조 방법의 관련된 세척 단계를 반복함으로써 추가로 감소될 수 있기는 하지만, 0.02 중량%의 상한이 대부분의 용도에 허용될 수 있다.

[0142] 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 250ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 더욱 바람직하게는 125ppm 미만의 Na 또는 K를 포함하는 것이 바람직하다. 나트륨 또는 칼륨 함량이 하기 기술

되는 제조 방법의 관련된 세척 단계를 반복함으로써 추가로 감소될 수 있기는 하지만, 125ppm의 상한이 대부분의 용도에 허용될 수 있다.

[0143] 일부 구체예에서, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물은 5 중량% 이하, 일반적으로 2 중량% 이하의 백금족 금속, 일부 구체예에서 대략 1 중량%의 백금족 금속(PGM)을 포함할 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, PGM은 팔라듐, 백금, 로듐, 루테늄, 이리듐 및/또는 오스뮴이다. 팔라듐, 로듐 및 백금이 가장 보편적으로 사용되는 PGM이다. 이들 금속은 일반적으로 다른 성분들과 함께 포뮬레이션으로 수용액으로서 조성물에 첨가되고, 단일체(monolith) 상에 코팅된 후, 하소되는 것이 일반적이다.

[0144] 바람직하게는, 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물에 대해, 정방 시스템 또는 입방 시스템의 지르코니아에 대한 일종의 회절 피크가 XRD 스캔에서 관찰된다.

[0145] 본원에서 정의된, 또는 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물이, 특히 고온에서 열수 에이징 조건 하에 에이징되는 경우, 메조기공 영역에서 기공 부피가 인상적으로 유지될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 효과는 두 가지 이점을 가질 수 있는데, 하나는 생성된 고형물에서 임의 가스 확산 제한을 최소화하는 기공 크기를 보유하는 것이고, 두 번째는 PGM 분산의 손실에 의한 촉매 활성의 감소가 최소화되는 적절한 크기의 기공의 부피를 충분히 보유하는 것이다. 기공 크기 분포 및 기공 부피의 변화가 없다는 것은 고체 상태 소결 공정의 억제를 나타내며, 이에 따라 이것이 캡슐화를 통해 PGM 분산의 바람직한 작은 변화를 유도할 수 있다. 이러한 작용이 촉매가 적은 PGM으로 동일 활성을 달성하게 할 수 있고, 이에 따라 촉매 시스템의 비용을 절감할 수 있다고 제안하는 것은 부당하지 않다.

[0146] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 본원에서 정의되는 조성물을 제조하는 대안의 공정으로서,

[0147] (a) 지르코늄 하이드록시니트레이트 용액 또는 지르코늄 옥시니트레이트 용액을 제조하는 단계,

[0148] (b) 용액을 열 처리하는 단계,

[0149] (c) 용액을 냉각시키는 단계,

[0150] (d) 두자리 또는 여러자리 리간드를 첨가하는 단계,

[0151] (e) 세륨 함유 용액을 첨가하는 단계, 및

[0152] (f) 용액의 pH를 >8로 조절하기 위해 염기를 첨가하여 세륨-지르코늄 혼합 수산화물을 침전시키는 단계를 포함하는 공정이 제공된다.

[0153] 단계(a)에서, 니트레이트 대 지르코늄 몰비는 1.6 미만인 것이 바람직하다. 단계(b)는 메조기공 분말 제조를 위한 최적의 폴리머/올리고머 크기를 보장하기 위해 수행된다. 열 처리는 일반적으로 용액을 실온보다 높은 온도로 가열하는 것을 포함한다.

[0154] 단계(b) 동안, 또는 단계(a)와 (b) 사이에서, 공정은 계면활성제 또는 유기 템플레이팅 분자(organic templating molecule), 예컨대, 폴리올, 아미노산, α -하이드록시산, 카보하이드레이트 폴리머, 및/또는 설페이트 유도체를 용액에 첨가하는 선택적 단계를 포함할 수 있다. 단계(c)에서, 용액은 바람직하게는 40°C 미만으로 냉각된다. 단계(d)에서, 두자리/여러자리 리간드는 포스페이트, 니트레이트 또는 설페이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 단계(e)에서, 세륨 이외의 희토류 금속을 포함하는 가용성 용액이 첨가될 수 있다. 이는 지르코늄과 희토류 원소의 긴밀한 혼합으로 혼합된 지르코늄-희토류 분산물을 제공하기 위한 것이다. 대안적으로, 성분들의 양호한 혼합물을 제공하기 위해 설페이트 이온 및 희토류 니트레이트를 동시에 지르코늄 니트레이트 용액/줄에 첨가할 수 있다. 이러한 경우, 지르코늄 옥시클로라이드가 또한 사용될 수 있다. 또한, 희토류 금속 또는 그 밖의 원소, 예컨대 주석, 니오븀, 텉스텐, 실리카, 스트론튬 또는 철을 상기 언급된 단계 중 어느 하나 또는 단계(f) 동안 또는 후에 첨가하는 것이 가능하다.

[0155] 상기 단계(f)에서 언급된 바와 같이 지르코늄과 희토류가 적절히 혼합되면, 수화된 혼합된 지르코늄 희토류 혼탁액을 침전시키기 위해 pH >8로의 염기의 첨가가 요구된다. 대안의 구체예에서, 용액의 pH를 >8로 조절하기 위해 염기를 첨가하는 것이 단계(e) 전에 수행될 수 있다. 이러한 구체예에서, 수산화 지르코늄은 세륨 함유 용액(및 임의의 그 밖의 희토류)의 첨가 전에 침전된다. 용액이 조절될 수 있는 pH는 사용되는 염기에 의존한다. 염기는 수산화암모늄 또는 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화나트륨일 수 있다. 수산화암모늄에 대해, 달성될 수 있는 최대 pH는 일반적으로 약 pH 10이다. 알칼리 금속 수산화물에 대해, pH는 pH 11-13 또는 그 초과로 조절될 수 있다. 또한, 과산화수소가 침전물에 첨가될 수 있다(즉, 단계(f) 후 또는 염기의 첨가 전

예(즉, 단계(f) 전에). 침전물을 임의로 30분 내지 24 시간 동안 최소 50°C로 가열될 수 있다. 단계(f) 후, 공정은 침전물을 여과 및/또는 세척하는 추가 단계를 포함할 수 있다. 이는 불순물 이온, 예컨대 나이트륨, 칼륨, 살레이트, 포스페이트 및/또는 니트레이트를 제거하기 위해 수행된다. 알칼리 금속 이온은 세척된 침전 케이크를 재슬러리화시키고, 무기 산을 첨가하는 추가의 단계에 의해 제거될 수 있다. 무기 산은 바람직하게는 약 10% 내지 60% 중량% 농도의 질산일 수 있다. 용액의 pH는 일반적으로 9 미만의 pH로 조절되고, 바람직하게는 pH 7-9로 조절된다. 선택적인 추가의 여과 단계 후, 공정은 침전물을 수성 매질 중에 재분산시키고, 형성되는 분산된 슬러리 또는 습윤 케이크를 100°C 내지 350°C, 바람직하게는 100°C 내지 200°C로 가열하는 선택적 단계를 포함할 수 있다. 이는 오토클레이브와 같은 밀폐된 반응 용기에서, 또는 개방된 용기 내 100°C 이하에서 수행될 수 있다.

[0156] 이후, 공정은 분산된 슬러리 또는 습윤 케이크를 건조시키는 선택적 단계를 포함할 수 있다. 이는 건조 장치, 예컨대 분무 건조기, 정적 오븐, 간접적으로 가열되는 재킷 용기, 또는 실제로 어떠한 실험 또는 상업적 규모의 건조기에서 수행될 수 있다. 임의로, 슬러리 또는 케이크는 하소를 위한 가마에 직접 도입될 수 있다.

[0157] 하소 단계는 일반적으로 공기 중에서, 가스 발화 또는 전기 점화 가마에서 약 800°C-1000°C, 바람직하게는 대략 900°C에서의 하소에 의해 수행된다. 일반적으로, 온도에서의 시간은 적어도 30분, 더욱 일반적으로 2-3 시간이다. 온도에서의 시간은 하소되는 열 질량에 의존할 수 있으며, 고형물의 미세 구조의 요구되는 정도, 균질성 및 발달 정도를 보장하기 위해 온도에서의 적절한 시간이 이용되는 것이 일관성을 위해 필요하다.

[0158] 하소된 분말은 임의로 공지된 방법, 예컨대 시이빙(sieving), 시프팅(sifting), 대향 에어 밀링(opposed air milling), 임팩트 밀링(impact milling), 볼 밀링(ball milling), 비드 밀링(bead milling) 등을 사용하여 탈 응집 또는 밀링될 수 있다. 분말은 또한 수성 또는 비수성 액체 중의 슬러리(즉, "습윤")의 형태로 밀링될 수 있다.

[0159] 하소는 바람직하게는 2-4 시간 동안 800-1000°C에서, 더욱 바람직하게는 대략 3 시간 동안 920°C에서 수행된다. 임의로, 고형물은 밀링될 수 있다.

[0160] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 본원에서 정의된, 또는 본원에서 정의된 공정에 의해 제조된 조성물을 포함하는 촉매 시스템이 제공된다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 PGM 및/또는 전이 금속이 조성물에 첨가될 수 있다. 이후, 조성물은 촉매 변환기로서 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 조성물은 다른 활성 성분(즉, 다른 촉매 활성 물질)과 혼합되어 완전히 포뮬레이션된 촉매를 제조할 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 배기 가스를 본원에서 정의된, 또는 본원에서 정의된 공정에 의해 제조된 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는, 차량 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 공정이 제공된다. 일부 구체예에서, 처리 공정은 배기 가스 중의 (a) 질소 산화물의 질소로의 환원, (b) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화, 및 (c) 탄화수소의 산화 중 하나 이상을 포함한다. 일부 구체예에서, 처리 공정은 배기 가스 중의 (a) 질소 산화물의 질소로의 환원, (b) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화, 및 (c) 탄화수소의 산화를 포함한다. 본 발명은 또한 본원에서 정의된, 또는 본원에서 정의된 공정에 의해 제조된 조성물을 포함하는, 디젤 산화 촉매, NO_x 트랩(NO_x trap), 수동 NO_x 흡수장치, 가솔린 미립자 필터 코팅(gasoline particulate filter coating) 또는 린 NO_x 트랩(lean NO_x trap)에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 배기 가스를 본원에서 정의된, 또는 본원에서 정의된 공정에 의해 제조된 조성물과, 또는 조성물과 제올라이트 또는 금속-교환된 제올라이트와의 혼합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 공정이 제공된다. 이러한 공정은 선택적 촉매 환원(SCR) 공정일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 배기 스트림을 본원에서 정의된, 또는 본원에서 정의된 공정에 의해 제조된 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는, 차량 엔진으로부터의 배기 스트림 중 그을음(soot)을 산화시키는 공정이 제공된다.

[0161] 본 발명은 청구되는 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아닌 하기 도면을 참조하여 추가로 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0162] 도 1은 제조 실시예 6, 9 및 11-14의 조성물에 대한 공기 에이징된(1100°C/6hr) 다공성 데이터를 나타낸다.

도 2는 제조 실시예 6, 9 및 11-14의 조성물에 대한 공기 에이징된(1100°C/6hr) 충분 기공 부피 데이터를 나타낸다.

도 3은 제조 실시예 6, 9 및 11-14의 조성물에 대한 공기 에이징된(1100°C/6hr) 충분 기공 부피 데이터를 나타

낸다.

도 4는 제조 실시예 3, 5 및 8 및 비교 실시예 1에 대한 H₂ 펠스 데이터를 나타낸다.

도 5는 제조 실시예 3, 5 및 8 및 비교 실시예 1에 대한 O₂ 펠스 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0163] 본 발명은 이제 하기 실시예를 참조하여 예로서 기술될 것이다.

비교 실시예 1 - 40Ce/5La/5Pr

[0165] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0166] 118.8g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 42.1% ZrO₂)를 126.9g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 이후, 119.5g의 물을 첨가하였다. 이 실시예에서, 착화제는 용액에 첨가되지 않았다. 이후, 이 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0167] 실온으로 냉각시킨 후, 156.3g 세륨(III) 니트레이트(25.6% CeO₂), 23.3g 란타넘 니트레이트(21.5% La₂O₃), 25.6g 프라세오디뮴 니트레이트(19.5% Pr₆O₁₁) 용액 및 355.6g의 탈이온수를 첨가하였다. 이후, 98.7g의 황산을 첨가하였다.

[0168] 이후, 10wt% NaOH 수용액을 교반하면서 혼합물에 적가하였다. pH가 대략 8이 될 때까지 10wt% NaOH 수용액의 교반 및 첨가를 계속하였다. 이 시점에서, 10wt% 수용액 대신에 28wt% NaOH 수용액으로 대체하고, pH가 대략 13이 될 때까지 교반하면서 계속 적가하였다.

[0169] 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다. 이후, 케이크를 재분산시킨 후, 30wt% 질산 용액을 사용하여 pH 8.0으로 조절하였다. 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다.

[0170] 최종 필터 케이크를 오토클레이브에서 1 시간 동안 127°C로 가열하였다. 이후, 형성된 혼탁액을 여과하고, 형성된 필터 케이크를 930°C에서 3 시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 밀링하여 세륨-지르코늄계 혼합 산화물을 얻었다.

제조 실시예 2 - 40Ce/5La/5Pr

[0172] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0173] 119.9g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 41.7% ZrO₂)를 126.9g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 이후, 108.0g의 물과 함께 3.0g의 가용성 전분을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0174] 실온으로 냉각시킨 후, 156.3g 세륨(III) 니트레이트(25.6% CeO₂), 23.3g 란타넘 니트레이트(21.5% La₂O₃), 25.6g 프라세오디뮴 니트레이트(19.5% Pr₆O₁₁) 용액 및 355.6g의 탈이온수를 첨가하였다. 이후, 98.7g의 황산을 첨가하였다.

[0175] 이후, 최종 필터 케이크의 형성까지 하기 제조 실시예 3과 동일한 절차에 따랐다.

[0176] 최종 필터 케이크를 공기 중에서 2 시간 동안 850°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

제조 실시예 3 - 40Ce/5La/5Pr

[0178] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0179] 118.8g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 42.1% ZrO₂)를 126.9g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 이후, 110.2g의 물과 함께 0.92g의 만텔산을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열

비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0180] 실온으로 냉각시킨 후, 161.9g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 24.2g 란타넘 니트레이트(20.7% La₂O₃), 23.4g 프라세오디뮴 니트레이트(21.4% Pr₆O₁₁) 용액 및 362.9g의 탈이온수를 첨가하였다. 이후, 98.7g의 황산을 첨가하였다.

[0181] 이후, 용액의 pH를 끓은 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH 13.0으로 조절하였다. 이후, 45.2g의 35wt% 과산화수소 용액을 첨가하였다.

[0182] 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다. 이후, 케이크를 재분산시킨 후, 30wt% 질산 용액을 사용하여 pH 8.0으로 조절하였다. 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다.

[0183] 침전물을 공기 중에서 3 시간 동안 920°C에서 하소시키고, 밀링하였다.

제조 실시예 4a 및 4b - 40Ce/5La/5Pr

[0185] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0186] 제조 실시예 3에서와 동일한 절차에 따르되, 단, 124.4g의 질산을 사용하여 ZBC를 용해시키고, 96.7g의 황산을 이어서 첨가하였다. 이에 따라 제조 실시예 4a를 제조하였다.

[0187] 4a를 추가의 밀링 단계로 처리하여 제조 실시예 4b를 제조하였다.

제조 실시예 5 - 40Ce/5La/5Pr

[0189] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0190] 최종 필터 케이크를 오토클레이브에서 1 시간 동안 127°C로 가열하였다. 이후, 형성된 혼탁액을 정적 공기 오븐(static air oven)에서 110°C에서 건조시켰다. 고형물을 930°C에서 3 시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 밀링하였다.

제조 실시예 6 - 40Ce/5La/5Pr

[0192] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0193] 117.1g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 42.7% ZrO₂)를 120.6g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 이후, 118.5g의 물과 함께 0.92g의 만델산을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0194] 실온으로 냉각시킨 후, 296.5g의 소듐 니트레이트 용액, 233.1g의 탈이온수 및 98.7g의 황산을 이후 첨가하였다. 이에 이어 161.9g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 22.8g 란타넘 니트레이트(21.9% La₂O₃) 및 25.6g 프라세오디뮴 니트레이트(19.5% Pr₆O₁₁) 용액을 첨가하였다.

[0195] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0196] 최종 필터 케이크를 공기 중에서 3 시간 동안 910°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

비교 실시예 7 - 40Ce/5La/5Pr

[0198] 241.5g의 ZOC(20.7% ZrO₂), 156.3g 세륨(III) 니트레이트(25.6% CeO₂), 23.3g 란타넘 니트레이트(21.5% La₂O₃), 26.7g 프라세오디뮴 니트레이트(18.8% Pr₆O₁₁), 121.0g의 황산 및 98.0g의 탈이온수를 배합함으로써 혼합 용액 A를 제조하였다.

[0199] 반응 용기를 실온에서 765g의 탈이온수로 채웠다. 이것에 45.2g의 35% 과산화수소 용액을 첨가하고, pH를 수산화나트륨 용액을 사용하여 ~9.75로 조절하였다.

[0200] 혼합 용액 A를, 9.5-10의 시스템 pH를 유지하면서, ~80분에 걸쳐 첨가를 완료하는 속도로 반응 용기에 27% 수산화나트륨 용액에 대해 적정하였다. 이후, 27% 수산화나트륨을 더 첨가하여 pH를 13으로 증가시켰다. 이 실시

예에서, 착화제는 용액에 첨가되지 않았다.

[0201] 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다. 이후, 케이크를 재분산 시킨 후, 30wt% 질산 용액을 사용하여 pH 8.0으로 조절하였다. 이후, 형성된 슬러리를 여과하였다. 필터 케이크를 60°C에서 탈이온수로 세척하였다.

[0202] 침전물을 1 시간 동안 127°C에서 열수 처리하였다. 형성된 혼탁액을 정적 공기 오븐에서 110°C에서 건조시키고, 800°C에서 2 시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 밀링하였다.

비교 실시예 8 - 40Ce/5La/5Pr

[0204] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다. 샘플을 특히 EP1444036B1에 따라 제조하였다 (즉, 착화제 없음).

제조 실시예 9 - 40Ce/5La/5Pr

[0206] 이를 제조 실시예 6과 동일한 방식으로 제조하되, 단, 126.9g의 질산을 사용하여 ZBC를 용해시켰다. 침전물을 오토클레이브에서 1 시간 동안 127°C로 가열하였다. 이후, 형성된 혼탁액을 여과하고, 형성된 필터 케이크를 공기 중에서 3 시간 동안 930°C에서 하소시키고, 밀링하였다.

비교 실시예 10 - 40Ce/5La/5Pr

[0208] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 40 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 프라세오디뮴 및 나머지(즉, ~50 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다. 염기성 지르코늄 살레이트 전구체를 하기 참고 문헌에 따라 제조하였다[S.M. Flas, I.A. Sheka, "Interaction of zirconium oxychloride and sulfuric acid in aqueous solution", Russ. J. Inorg. Chem. 1969, 17 (1), 60-65]. 50g ZrO₂ 등가물을 함유하는 이 전구체의 샘플을 161.9g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 22.8g 란타넘 니트레이트(21.9% La₂O₃) 및 25.6g 프라세오디뮴 니트레이트(19.5% Pr₆O₁₁) 용액과 혼합하였다. 이 실시예에서, 착화제는 용액에 첨가되지 않았다. 이후, 용액의 pH를 27% 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH 13.0으로 조절하였다. 이후, 45.2g의 35wt% 과산화수소 용액을 첨가하였다. 샘플을 공기 중에서 2 시간 동안 600°C에서 하소시켰다.

제조 실시예 11 - 45Ce/5La/5Y

[0210] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 45 중량% 산화 세륨(IV), 5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 이트륨 및 나머지(즉, ~45 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0211] 109.0g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 41.3% ZrO₂)를 107.4g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 이후, 104.2g의 물과 함께 0.83g의 만델산을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0212] 실온으로 냉각시킨 후, 266.8g의 소듐 니트레이트 용액, 248.3g의 탈이온수 및 88.8g의 황산을 이후 첨가하였다. 이어서 182.2g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 22.8g 란타넘 니트레이트(21.9% La₂O₃) 및 26.6g 이트륨 니트레이트(18.8% Y₂O₃) 용액을 첨가하였다.

[0213] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0214] 최종 필터 케이크를 1 시간 동안 127°C에서 열수 처리하였다. 이후, 형성된 혼탁액을 정적 공기 오븐에서 110°C에서 건조시키고, 공기 중에서 3 시간 동안 900°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

제조 실시예 12 - 45Ce/5La/5Y

[0216] 이를 제조 실시예 10과 동일한 방식으로 제조하되, 단, 116.8g의 질산을 사용하여 ZBC를 용해시키고, 1.07g의 만델산을 첨가하였다. 최종 필터 케이크를 열수 처리하지 않았다. 공기 중에서 3 시간 동안 900°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

제조 실시예 13 - 35.5Ce/5.5La

[0218] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 35.5 중량% 산화 세륨(IV), 5.5 중량% 산화 란타넘, 및 나머지(즉, ~59

중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0219] 142.9g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 41.3% ZrO₂)를 149.8g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 127.6의 물과 함께 1.09g의 만델산을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0220] 실온으로 냉각시킨 후, 138.7g 세륨(III) 니트레이트(25.6% CeO₂), 25.6g 란타넘 니트레이트(21.5% La₂O₃) 용액 및 306.7g의 탈이온수를 첨가하였다. 이후, 98.7g의 황산을 첨가하였다.

[0221] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0222] 최종 필터 케이크를 공기 중에서 3 시간 동안 900°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

제조 실시예 14 - 25Ce/3.5La/4Y

[0224] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 25 중량% 산화 세륨(IV), 3.5 중량% 산화 란타넘, 4 중량% 산화 이트륨 및 나머지(즉, ~67.5 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0225] 163.4g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 41.3% ZrO₂)를 188.5g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 129.7g의 물과 함께 0.54g의 만델산을 용액에 첨가하였다. 이후, 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0226] 실온으로 냉각시킨 후, 400.3g의 소듐 니트레이트 용액, 444.4g의 탈이온수 및 133.3g의 황산을 이후 첨가하였다. 이어서 101.2g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 16.0g 란타넘 니트레이트(21.9% La₂O₃) 및 21.3g 이트륨 니트레이트(18.8% Y₂O₃) 용액을 첨가하였다.

[0227] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0228] 최종 필터 케이크를 공기 중에서 3 시간 동안 900°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

제조 실시예 15 - 20Ce/1.5La/5Nd

[0230] 샘플을 상기 정의된 조성에 따라, 즉, 20 중량% 산화 세륨(IV), 1.5 중량% 산화 란타넘, 5 중량% 산화 네오디뮴 및 나머지(즉, ~73.5 중량%) 이산화 지르코늄으로 제조하였다.

[0231] 178.0g의 염기성 지르코늄 카보네이트(ZBC, 41.3% ZrO₂)를 205.3g의 질산 중에 용해시켰다. 이후, 이 용액을 60°C로 가열하였다. 141.1g의 물과 함께 0.59g의 만델산을 용액에 첨가하였다. 이후, 이 용액을 가열 비등시키고, 2 시간 동안 비등시켰다.

[0232] 실온으로 냉각시킨 후, 491.1g의 소듐 니트레이트 용액, 302.3g의 탈이온수 및 145.1g의 황산을 이후 첨가하였다. 이어서 81.0g 세륨(III) 니트레이트(24.7% CeO₂), 6.9g 란타넘 니트레이트(21.9% La₂O₃) 및 23.5g 네오디뮴 니트레이트(21.3% Nd₂O₃) 용액을 첨가하였다.

[0233] 최종 여과 케이크의 형성까지는 제조 실시예 3에서와 동일한 절차를 따랐다.

[0234] 최종 필터 케이크를 공기 중에서 3 시간 동안 900°C에서 하소시킨 후, 밀링하였다.

실시예 A

[0236] 상기와 같이 제조된 샘플을 제조된 대로(즉, 프레쉬(fresh)) 이들의 표면적(SA), 총 기공 부피(TPV, N₂ 물리흡착에 의한), 결정립 크기(CS, 그것의 XRD 스캔에서 관련 피크에 Scherrer 방정식을 적용함으로써), 및 평균 기공 직경(APD, N₂ 물리흡착에 의한)에 대해 분석하였다. 이 데이터가 하기 표 1에 보여진다.

[0237] 공기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 제조 실시예 6, 9 및 12-15에 대한 결과가 도 1에 그래프로 보여진다. 이 그래프의 y 축 상의 dV/d직경 측정은 x-축에 따라 보이는 평균 기공 직경과 함께 특정 크기의 기공 수를 효과적으로 측정한 것이다. 이 데이터는 공기 중에서 6 시간 동안 1100°C에서 에이징된 후 본 발명의 조성물의 개선된 다공성(porosity)을 보여준다. 도 2는 이들 샘플에 대한 충분 기공 부피를 보여주고, 도 3은 누적 기공 부피를 보여준다. 도 4 및 5는 제조 실시예 3 및 5, 뿐만 아니라 비교 실시예 8 및 10에 대해 각각 H₂ 및 O₂ 펄스 데이터를 보여준다. 도 5에서, 비교 실시예 10에 대한 O₂ 펄스 데이터는 두 에이징 조건에서 제로이

다

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

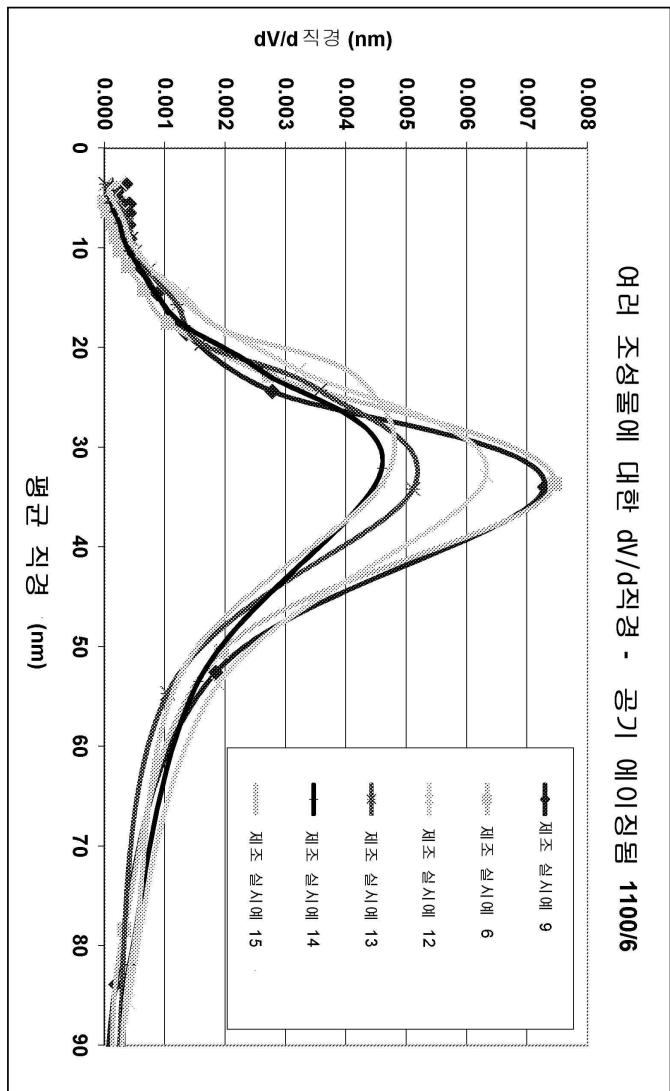
표 1

	1100/6(공기)			1100/12(HIT)		
	SA (m ² / g)	TPV (cm ³ / g)	APD (nm)	CS (n /g)	SA (m ² / g)	TPV (cm ³ / g)
샘플						
비교 실시 예 1	24	0.14	23.9	19		
비교 실시 예 8	17	0.13	31.3	17	19	0.15
비교 실시 예 10	3.5	0.01	9.7	19	3.6	0.01
비교 실시 예 7	21	0.15	28.7	18	21	0.15
제조 실시 예 3	24	0.13	21.8	19	23	0.13
제조 실시 예 4b	23	0.15	25.9	20	20	0.14
제조 실시 예 4a	22	0.15	28.3	20	20	0.14
제조 실시 예 5	21	0.14	27.0	21	21	0.16
제조 실시 예 6	23	0.20	35.3	20	21	0.17
제조 실시 예 9	28	0.21	30.1	18		
제조 실시 예 2	20	0.12	23.4	24		
제조 실시 예 14	21	0.17	33.2	22	20	0.15
제조 실시 예 15	22	0.17	31.7	22		
제조 실시 예 13	23	0.17	29.9	12*		
제조 실시 예 11	23	0.18	30.6	21	25	0.16
제조 실시 예 12	28	0.22	32.2	19	22	0.20

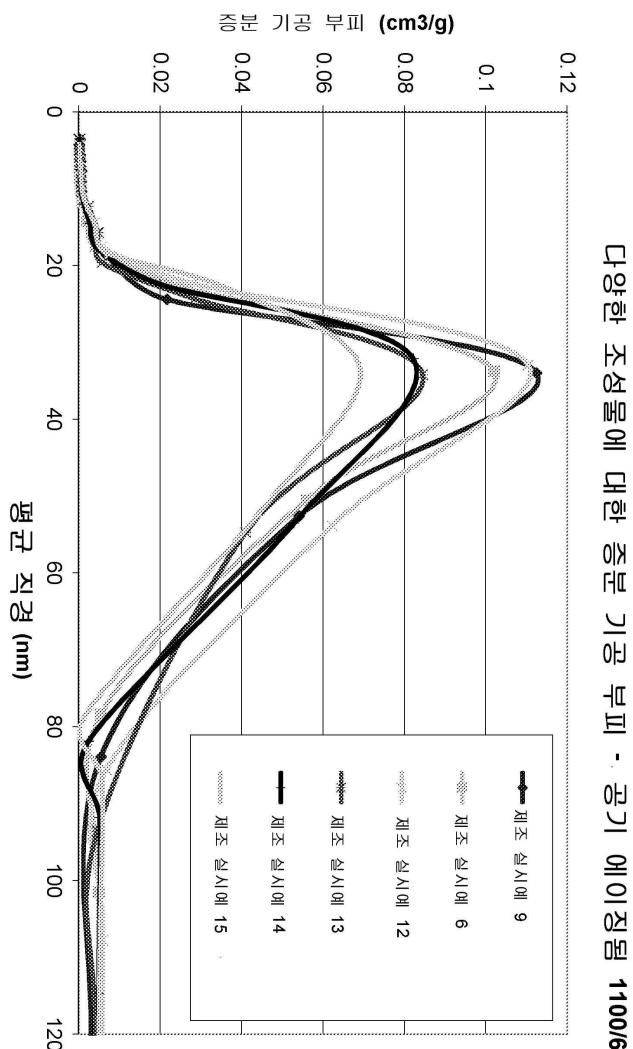
표 1 계속

도면

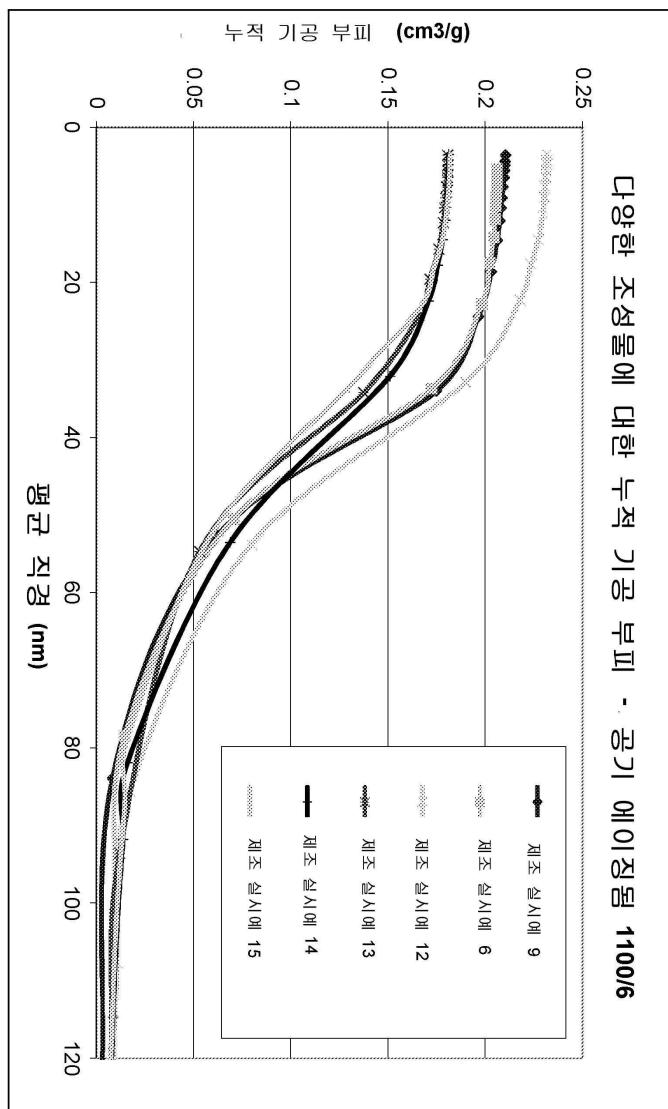
도면1



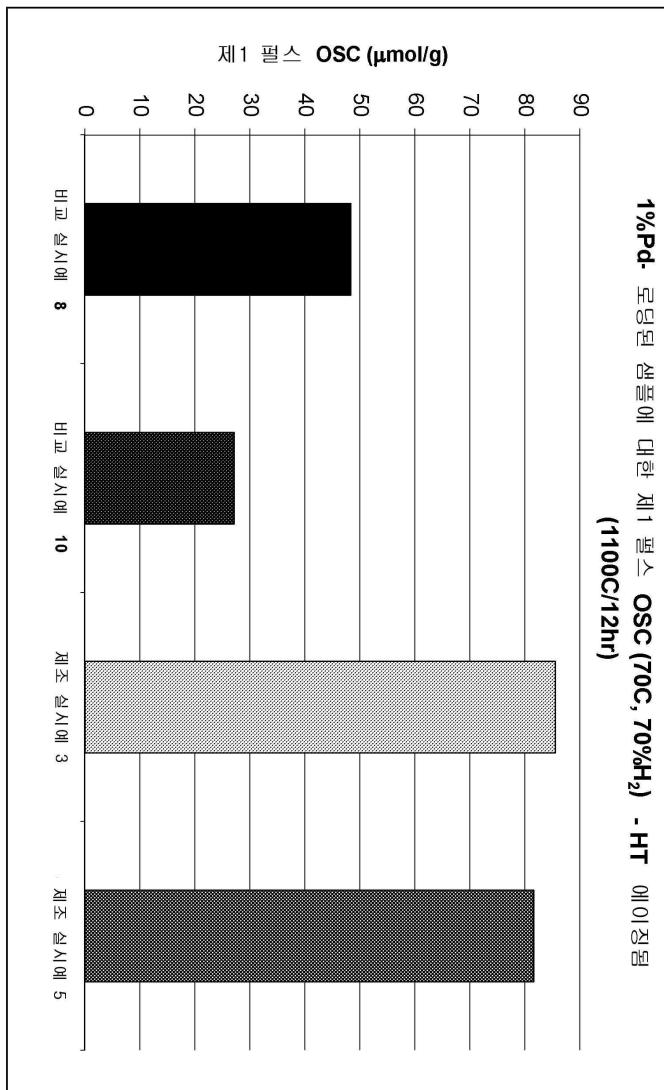
도면2



도면3



도면4



도면5

