

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01F 17/00(45) 공고일자 1991년 12월 17일
(11) 공고번호 91-010131

(21) 출원번호	특 1988-0007953	(65) 공개번호	특 1989-0000347
(22) 출원일자	1988년 06월 29일	(43) 공개일자	1989년 03월 14일

(30) 우선권주장 09122 1987년 06월 29일 프랑스(FR)

(71) 출원인 롤빨랑 쉬미 마리-끌로드 뒤트릭 로세
프랑스공화국 92408 꾸르브브아 케美貌 두메 25(72) 발명자 장-뤽 르 로레
프랑스공화국 17000 라 로셀르 류 뒤 제네랄 기요마 24

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 정상석 (책자공보 제2595호)**(54) 새로운 형태학적 특성을 갖는 산화 제2세륨 및 그 제조방법****요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

새로운 형태학적 특성을 갖는 산화 제2세륨 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 소성온도에 따르는 산화 제2세륨의 비표면의 변화를 도시한 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 새로운 형태학적 특성을 갖는 산화 제2세륨을 목적으로 한다. 본 발명은 또한 상기 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 명세서에서 비표면이란 BET 비표면을 말하여 문헌 [The Journal of American Society, 60, 309(1938)]에 수록된 Brunauer-Emmett-Teller 방법에 기초하여 확립한 ASTM D3663-78방법에 따라 질소의 흡착으로 측정하는 것을 말한다.

산화 제2세륨은 촉매나 촉매의 담체로 사용될 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 한예로서, Paul MERIAudeau 등의 연구에서 산화 제2세륨을 담체로 한 백금 촉매를 $\text{CO}+\text{H}_2$ 로부터 메탄올의 합성에 사용한 것을 들 수 있다(C. R. Acad. Sc. Paris t. 297-Serie II-471-1983).

또한 촉매의 효능이 일반적으로 촉매와 반응물질이 접촉하는 표면이 클수록 커진다는 점도 잘 알려져 있다. 촉매효능을 크게하기 위하여는 촉매가 가능한한 작은 입자 상태로 유지함이 필요하고, 다시 말해서 촉매입자들이 가능한한 작고 하나 하나 떨어져 있을수록 좋은 것이다. 따라서 담체의 기본적인 역할은 촉매입자나 결정이 반응물과 접촉에서 가능한한 분산된 상태로 유지시키는 것이다.

촉매 담체를 오래 사용함에 따라, 대단히 미세한 기공의 유착으로 비표면이 감소하게 된다. 이러한 유착의 과정 중에 촉매의 일부가 담체 속에 파묻혀서 반응물과 접촉이 불가능해지는 것이다.

현재까지 제조된 대부분의 산화 제2세륨은 작동온도가 500°C 이상에서는 비표면이 급속히 감소하는 현상을 나타내고 있다. 따라서, R. ALVERO 등이(J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. 87) 질산암모늄 제2세륨으로부터 600°C로 소성하여 얻은 산화 제2세륨의 비표면이 $29\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.한편 FR-A 2 559 754에 기재된 산화 제2세륨은, 350°C~450°C 사이에서 소성하여 얻은 것은 비표면이 최소한 $85 \pm 5\text{m}^2/\text{g}$ 이었고 특히 400°~450°C 사이에서 소성한 것의 비표면은 100과 $130\text{m}^2/\text{g}$ 사이에 있었다. 상기 산화물은 질산 용액에서 질산 제2세륨 수용액의 가수분해를 통해 얻은 침전물을 분리하고, 유기용매를 사용하여 세척한 다음 건조하고 소성하여 얻은 것이다. 이렇게 얻은 산화 제2세륨은 300°C에서 600°C로 온도를 높여 소성하여 얻었을 때, 흥미있는 비표면을 나타내었다.

더 높은 온도에서 소성한 후에는 비표면이 급격히 감소함을 주목할 필요가 있다. 800°C에서 소성한

산화 제2세륨의 비표면은 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

또한 FR-A 2 559 755에 기록된 산화 제2세륨은 $350^\circ \sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서 소성한 후에 최소한 $85 \pm 5\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 나타내었으나 특히 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 소성한 후는 비표면이 $150 \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 사이에 있었다. 상기 산화물은 질산 제2세륨의 수용액과 술페이트 이온을 함유한 수용액을 반응시켜 염기성 황산 제2세륨을 침전시키고, 이 침전물을 분리하여 암모니아 용액으로 세척하고 경우에 따라 건조한 다음 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 소성하는 과정을 통하여 얻은 것이다. 이렇게 얻은 산화 제2세륨은 큰 비표면을 갖고 있으나 800°C 에서 소성 조작을 하면 비표면이 현저히 감소하여 약 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이 된다.

본 발명의 목적 중의 하나는 높은 온도에서 비표면이 큰 산화 제2세륨을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 그러한 산화물을 수득할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에서 수득된 산화 제2세륨의 특징은 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 사이에서 소성시킨 후에 최소한 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 나타낸다는 것이다.

본 발명에서 바람직한 산화 제2세륨은 800°C 에서 소성시킨 후에 측정된 비표면이 $20 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

수산화 제2세륨의 소성 조건에 따르면, 산화 제2세륨은 $350 \sim 900^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 소성 시킨 후 측정된 비표면이 $15 \sim 160\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

제1도는 소성온도 $^\circ\text{C}$ 에 따른 본 발명의 산화 제2세륨의 비표면의 변화(m^2/g) 곡선(A)의 그래프를 나타낸다.

본 발명의 산화 제2세륨은 $800^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 소성시킨 후 최소 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면 측정치를 보이며 전술한 범위보다 낮은 온도에서 소성시키면 더 높은 비표면을 나타낸다. $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 에서 소성후 측정된 비표면은 $70 \sim 160\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $100 \sim 160\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그럼에도 불구하고 그의 사용시 특히 촉매로서 사용할 때 900°C 이상에서도 적어도 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 유지하며, 바람직하게는 800°C 에서 사용할 때 $20 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 유지하는 특성을 나타낸다.

본 출원에서, 표시된 비표면은 최소 2시간의 소성을 거친 생성물에서 측정한 것들이다.

본 발명의 산화 제2세륨의 다른 특성은 $800^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ 의 측정 온도에서 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 이상의 공극 부피를 보인다는 것이다.

직경 $600\text{nm}(600\text{\AA})$ 이하의 공극에 해당하는 공극부피는 ASTM-D 4284-83의 기준에 따라 수은 다공도 측정기(porosimetre a mercure)로 측정하거나, 상술한 BET 방법인 질소 흡착 등의 방법에 따라 측정한 것이다.

비표면과 같이 공극부피도 소성온도에 따라 변화한다. 공극부피는 $350 \sim 900^\circ\text{C}$ 사이의 소성온도에 대하여 $0.35 \sim 0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 사이이다.

본 발명에서 선호되는 산화 제2세륨은 800°C 에서 소성된 후에 $0.15 \sim 0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극부피를 나타낸다.

800°C 에서 소성된 산화 제2세륨의 공극부피는 $3\text{nm}(30\text{\AA}) \sim 60\text{nm}(600\text{\AA})$ 사이에 배열되며, 공극의 평균 직경(d_{50})은 $20\text{nm}(200\text{\AA}) \sim 30\text{nm}(300\text{\AA})$ 바람직하게는 약 $25\text{nm}(250\text{\AA})$ 이다. 평균직경은 이 직경보다 작은 모든 공극들이 $60\text{nm} \sim (600\text{\AA})$ 보다 작은 직경을 가진 공극의 총 공극부피(V_p)의 50%를 차지할 때의 직경으로 정의된다.

350°C 에서 소성된 산화 제2세륨은 $2\text{nm}(20\text{\AA}) \sim 100\text{nm}(1000\text{\AA})$ 의 공극을 나타내며 그의 평균 직경은 $10\text{nm}(100\text{\AA}) \sim 20\text{nm}(200\text{\AA})$ 사이, 바람직하게는 약 $15\text{nm}(150\text{\AA})$ 이다.

X선 회절 분석 결과 본 발명의 산화 제2세륨은 격자 간격이 $0.542\text{nm}(5.42\text{\AA}) \sim 0.544\text{nm}(5.44\text{\AA})$ 인 CeO_2 형의 단상결정으로 나타났다. 350°C 에서 소성하여 수득한 산화 제2세륨의 결정 크기는 $4\text{nm}(40\text{\AA}) \sim 6\text{nm}(60\text{\AA})$ 사이이며, 800°C 에서 소성한 후에는 $10\text{nm}(100\text{\AA}) \sim 20\text{nm}(20\text{\AA})$ 사이이다. $800^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ 의 측정 온도 범위에서 최소 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 나타내는 산화 제2세륨을 수득하는 방법은 아래와 같은 사실로 특징지을 수 있다:

800°C~900°C의 측정온도에 대하여 적어도 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 나타내는 산화 제2세륨의 제조 방법은 하기 단계로 구성됨을 특징으로 한다.

-세륨염의 용액 및 염기(염기의 비율은 반응 매질의 pH가 7 이상이 되게 함)를 산화제의 임의 존재 하에 반응시키고 수득된 침전물을 분리하고: 경우에 따라 세척하며:

-수산화 제2세륨을 물 또는 분해 가능한 염기의 수용액에 혼탁시키고:

-그것을 밀폐 용기에서 상기 매질의 임계온도 및 임계 압력이하의 온도 및 압력까지 가열하고:

-반응 혼합물을 냉각하고 대기압으로 압력을 낮추고:

-그렇게 처리된 수산화 제2세륨을 분리하고:

-그후에 소성한다.

본 출원인은 상승된 온도에서 비표면이 큰 산화 제2세륨이 수산화 제2세륨 또는 잘 정의된 조건에서 세륨 염의 용액으로부터 염기성 침전에 의해 수득된 함수 산화 제2세륨을 소성 조작전에 물 또는 분해 가능한 염기의 수용액에서 행해지는 오토클레이브 처리하여 수득될 수 있음을 발견하였다.

세륨염의 용액 및 염기를 경우에 따라 산화제의 존재하에 반응시키고, 수득된 침전물을 분리하고 경우에 따라 그것을 세척 및/또는 건조하는 것으로 구성되는 후술될 방법에 따라 제조된 수산화 제2세륨이 본 발명에 개입된다.

사용되는 세륨염의 용액은 제조 조건에서 용해될 수 있는 제1세륨 및/또는 제2세륨 상태의 세륨염의 모든 수용액일 수 있으며, 특히 염화 제1세륨, 또는 질산 제1 또는 제2세륨 상태이거나 그들의 혼합물의 용액일 수도 있다.

세륨염 용액은 소성산물에서 회수될 수 있는 불순물을 함유하지 않는 것으로 선택한다. 99% 이상의 순도를 나타내는 세륨염을 사용하는 것이 유리하다.

세륨염 용액의 농도는 본 발명에서는 중요한 것이 아니며 그 농도는 광범위하게 변화될 수 있으나 0.2~4mol/l 사이의 농도가 바람직하다.

바람직하게 변법에 따라 세륨을 제1세륨 상태로 반응매질에 도입하고, 산화제를 사용 제2세륨 상태로 산화시킬 수 있다.

적합한 산화제 중에서 과염소산, 염소산, 하이포아염소산, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄의 과황산염, 과산화수소수, 공기, 산소, 오존 등을 들 수 있다. 특히 과산화수소수를 사용하는 것이 바람직하다. 산화시킬 제1세륨염에 대한 산화제의 비율은 광범위하게 변화시킬 수 있다. 일반적으로 화학양론 보다 과량으로, 바람직하게는 10~40% 정도 과량 가하는 것이 좋다.

본 발명의 다른 바람직한 변법은 질산 제2세륨의 수용액을 사용하는 것이다. 상기 염은 일반적으로 일정한 초기 산도를 나타내고 0.01N과 5N 사이의 노르말 농도를 가질 수 있다. H⁺ 이온 농도는 중요하지 않으나 0.1N에서 1N 사이가 적합하다.

출발물질로서는 고전적인 방법으로 예를들면 탄산 제1세륨에 질산을 반응시키고 여기에 산화제, 바람직하게는 과산화수소수 존재하에 암모니아수를 가하여 수득된 함수 산화 제2세륨에 질산을 작용시켜 수득된 질산 제2세륨의 용액을 사용할 수도 있다.

프랑스 특허출원 FR-A 2 570 087(제 84 13641호)에 기재된 질산 제1세륨 용액의 전해 산화 방법에 따라 수득된 질산 제2세륨 용액을 출발물질로 선택할 수도 있다.

수산화 제2세륨의 침전은 세륨염 용액과 염기성 용액을 반응시켜 행해질 수 있다.

사용되는 염기성 용액은 특별하게는 암모니아, 수산화나트륨, 또는 수산화 칼륨의 수용액 등이다. 암모니아 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 염기성 용액의 노르말 농도는 본 발명에서는 중요하지 않으며 광범위하게 농도를 변화시킬 수 있으나 1N과 5N 사이, 바람직하게는 2~3N이 매우 유리하다.

첨가된 염기의 양은 반응매질의 pH가 7 이상이 되게 하도록 결정된다. 바람직하게는 7.0 이상 약 10 이하, 더 바람직하게는 7.5~9.0 사이에서 선택한다. 특별히 pH를 ± 단위로 일정하게 조절하는 것이 바람직하다.

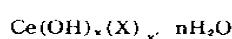
반응매질의 온도는 5° 내지 95°C 사이로 하는 것이 바람직하며, 40° 와 70°C 사이가 더욱 바람직하다. 본 발명에 따르면 반응매질에서 혼합시간은 중요하지 않으며 광범위하게 변화할 수 있으나, 일반적으로 15분~2시간 사이에서 선택한다.

경사분리, 압착, 여과 및/또는 원심분리 방법등과 같은 고전적인 고체~액체분리 기술에 따라 분리하여 침전물을 수득한다.

분리된 침전을 세척하여 침전물에 흡착된 잔류 음이온을 제거하는 것이 바람직하다. 세척은 물 또는 바람직하게는 1N~5N 사이의 농도를 갖는 염기성 용액으로 하는 것이 바람직하다. 암모니아 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 여러번 세척을 행할 수 있으며, 가장 흔히 1회에서 3회의 세척을 하고 있다.

분리 및 바람직하게는 세척된 수산화 제2세륨을 본 발명의 방법에서 직접 사용할 수 있다. 또한 건조 과정을 행해진 수산화 제2세륨을 사용할 수 있다. 건조는 대기압하 또는 감압하에서 예를들어 1~100mmHg(133.322Pa~13332.2Pa) 사이의 감압하에서 행할 수 있다. 건조 온도는 주위 온도 내지 100°C 사이이며, 건조시간은 중요하지 않으나 2~48시간 사이로 할 수가 있다. 건조 조작은 임의적이며 과도한 건조는 바람직하지 않다.

상술된 바와같이 침전방식에 따라 제조되고 바람직하게 사용되는 수산화 제2세륨은 하기 일반식(I)에 부합된다.



(I)

상기식에서,

-X는 클로라이드 또는 니트레이트 음이온을 나타내고,

-y는 0.5 이하이고,

$-x=4-y$,

$-n$ 는 0과 약 20 사이이다.

바람직한 화합물은 식중 y 가 0~0.1인 일반식(1)에 부합된다. 더 바람직하게는 X 는 니트레이트 음이온을 나타낸다.

일반식(1)에 부합하는 화합물은 염화 또는 질산 제1세륨용액과 암모니아 용액을 과산화수소수 존재하에 반응시켜 제조하고 수득된 침전을 분리하고 바람직하게는 물로 최소한 1회 세척한다.

가하는 염기의 비율은 반응 pH가 7 이상이 되도록, 바람직하게는 7.5~9 사이가 되도록 한다.

반응 매질의 온도는 5~70°C 사이, 바람직하게는 40~70°C 사이에서 택한다.

후술될 방법에 따라 수득되는 수산화 제2세륨은 본 발명의 목적인 방법에 바람직하게 사용된다.

본 발명의 방법에 따라, 수산화 제2세륨을 물 또는 본 발명의 소성조건에서 분해 가능한 염기의 수용액 중의 혼탁액 형태로 사용한다.

분해 가능한 염기란 pK_b 가 7 보다 낮고 본 발명의 소성조건에서 분해 가능한 화합물을 의미한다.

이러한 화합물의 예로서, 암모니아, 요소, 초산암모늄, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 또는 1급, 2급, 3급-아민류, 예를들면 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, n -부틸아민, sec -부틸아민, n -펜틸아민, 2-아미노펜탄, 2-아미노-2-메틸부탄, 1-아미노-3-메틸부탄, 1, 2-디아미노에탄, 1, 2-디아미노프로판, 1, 3-디아미노프로판, 1, 4-디아미노부탄, 1, 5-디아미노펜탄, 1, 6-디아미노헥산, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민 또는 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드들과 같은 탄소수가 1~4인 알킬기를 함유하는 테트라알킬암모늄 히드록시드 등의 사급아민을 들 수 있다.

또한 염기들의 혼합물을 사용할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 방법은 분해 가능한 염기의 용액을 사용함에 있다. 왜냐하면 의외로 이러한 매질에서 오토클레이브 처리 조작 결과 수득된 산화 제2세륨의 비표면이 증가할 뿐 아니라 900°C까지의 높은 온도에서도 비표면과 공극부피가 보존된다는 사실을 발견하였기 때문이다.

암모니아, 테트라알킬암모늄 히드록시드 또는 그들의 혼합물의 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

액체 매질이 염기성 용액일 때, 그 농도는 본 발명에서 중요하지 않다. 용액의 농도는 예를들면 0.1~11N 사이의 넓은 범위에서 변화할 수 있으나 1~10N 사이의 농도를 가진 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

액체 매질내에서 CeO_2 로 표시되는 수산화 제2세륨의 농도는 0.3~6몰/ℓ, 바람직하게는 2~3몰/ℓ 사이에서 변할 수 있다.

오토클레이브의 작동은 반응물의 환류온도 내지 임계온도의 범위에서 수행된다. 바람직하게는 100~350°C, 더 바람직하게는 150~350°C 사이의 온도를 선택한다.

온도를 올리는 속도는 중요하지 않다. 반응 온도는 예컨대 30분 내지 4시간동안 가열하여 도달하게 한다.

본 발명의 방법은 기밀 용기에 액체매질중에 혼탁시킨 수산화 제2세륨을 도입하여 수행할 수 있으며 이 때의 압력은 반응 혼합물을 가열하는데서 기인한 것만은 아니다.

상기 주어진 온도 조건 및 수성 매질에서 압력은 1바(1×10^5 Pa)~165바(165×10^5 Pa) 바람직하게는 5바(5×10^5)~165바(165×10^5 Pa) 사이에서 변한다. 또한 계속하여 가열하므로서 추가되는 외부 압력을 얻는 것도 가능하다.

오토클레이브 작동 시간은 중요하지 않다. 그 시간은 30분에서 6시간 사이로 할 수가 있다.

이 과정이 끝나면 반응계를 방치하여 냉각하고 대기압까지 압력을 내린다.

액체 매질중에 혼탁되어 있는 생성물을 경사분리, 압착, 여과 및/또는 원심분리와 같은 고전적인 고체-액체 분리 기술을 사용하여 분리한다.

수득된 생성물을 상술한 조건하에 세척 및/또는 건조시킨다.

이 발명의 방법의 마지막 단계에 따라, 수득된 생성물을 300~1000°C, 바람직하게는 350°~800°C 사이의 온도에서 소성시킨다.

소성 시간은 30분~10시간 사이, 바람직하게는 2~6시간이 소요된다.

본 발명에 따르는 산화 제2세륨은 촉매 또는 촉매 담체 등의 촉매분야에 사용되기에 충분히 높은 온도에서도 큰 비표면을 갖는다.

이 화합물은 특히 내연기관의 배기가스 처리 반응에 쓰이는 촉매담체로 쓰이기에 매우 적합하다.

하기의 실시예는 본 발명을 설명해주나, 제한하는 것은 결코 아니다.

실시예 1~9는 본 발명 및 그 제조방법에 따른 신규 산화 제2세륨에 관한 것이다. 실험 A 및 B는 비교예로서 주어지며, 이는 오토클레이브 처리를 수반하지 않은 실험들이다.

[실시예 1]

[실험 A]

1. 수산화 제2세륨의 합성

2ℓ 용량의 이중벽 반응기에 교반장치와 반응물 도입장치(액량계 펌프)를 설치하고, 50°C에서 질산 제1세륨 922cm³(CeO₂ 179g/ℓ 함유) 및 과산화수소수를 200배 둑힌 용액 38cm³를 도입한다. 3N 암모니아 수요액 825cm³를 pH가 8.4가 되도록 가한다.

반응물을 모두 가한 후 반응매질을 70°C에서 한시간동안 유지시킨다.

다음, 뷔흐너 필터로 침전물을 분리한다. 여기에서 물비[NNO₃⁻]/[Ce]이 0.1인 수산화 제2세륨 569g을 수득한다. X선 회절 분석결과 이 수산화 제2세륨은 평균 직경 3nm(30Å)인 결정임을 나타낸다.

2. 수산화 제2세륨의 오토클레이브 처리

높은형 100cm³ 비이커에 30cm³의 탈이온수 및 30g의 상기 제조된 수산화 제2세륨을 차례로 도입한다. 이들을 매질 내에서 균일하게 섞고 비이커를 약 0.5ℓ 용량의 오토클레이브에 넣는다.

반응계를 200°C, 약 16바(16×10^5 Pa)에서 약 4시간 동안 적당한 가열기를 사용하여 승온시킨다.

이와같은 열수처리 후에 침전을 뷔흐너 필터로 여과한다.

젖은 반응물의 X선 회절 분석에 의해 결정의 평균 직경이 4.5nm(45Å)임이 측정된다.

그 다음 2시간동안 소성 조작을 하고, 일부는 350°C에서 다른 일부는 800°C에서 소성된다.

상기 정의된 방법에 따라, 수득된 산화 제2세륨의 비표면과 60nm(600Å) 이하의 공극부피를 측정한다.

또한 X선 회절 분석을 하여 110과 220면과 수직인 결정크기를 측정한다.

수득된 결과를 표 I에 나타낸다. 비교예로서, 실험 A의 1에서 합성한 수산화 제2세륨을 직접 350°C 및 800°C에서 2시간동안 소성하여 제조한 산화 제2세륨의 결과도 같이 나타낸다.

[표 I]

	소성온도 °C	비표면 m ² /g	공극부피 cm ³ /g	결정의 직경 nm(Å)
실시예 1	350	110	0.20	5.0(50)
	800	21	0.80	—
실제 (오토클레이브처리 없음)	350	46	0.16	6.5(65)
	850	11	0.06	30 (300)

산화 제2세륨이 더 높은 온도에서 소성될 때, 350°C~800°C에서 결정의 커다란 증대에 의해 표현되는 중대한 소성으로 인하여 비표면 및 공극 부피가 감소됨을 유의한다.

그러나, 오토클레이브 처리가 비표면 및 공극부피에 바람직한 효과를 나타냄을 알 수 있다.

[실시예 2]

[실험 A]

1. 수산화 제2세륨의 합성

실시예 1-1의 조작방식에 따라 수행한다.

2. 수산화 제2세륨의 오토클레이브 처리

실시예 1에서 기술한 조작에 따라, 30g의 상기 제조된 수산화 제2세륨을 30cm³의 탈이온수에 혼탁시키고 200°C에서 4시간동안 오토클레이브 처리를 한다.

젖은 생성물을 X-선 회절 분석하면 평균 직경이 4nm(40Å)인 결정임이 측정된다. 이와같은 열수 처리 후에 침전물을 뷔흐너 필터로 여과한다.

그 다음 일부는 35°C에서, 다른 일부는 800°C에서 2시간동안 소성 조작을 행한다.

오토클레이브 처리한 산화 제2세륨의 결정(실시예 2) 및 비교를 위해 실험 A의 1에서 합성한 수산화 제2세륨을 350°C 및 800°C에서 2시간동안 직접 소성시켜 제조한 산화 제2세륨 결정의 비표면, 공극부피 및 결정크기를 측정한다.

수득된 결과를 표 II에 나타낸다.

[표 11]

	소성온도 °C	비표면 m ² /g	공극부피 cm ³ /g	결정의 직경 nm(Å)
실시예 2	350	127	0.35	4.5(45)
	800	30	0.19	19 (190)
실험 A (오토클레이브처리 없음)	350	46	0.16	6.5(65)
	800	11	0.06	30 (300)

실시예 1에서와 같은 오토클레이브 처리가 800°C에서 소성시켜 얻은 산화 제2세륨의 비표면과 공극부피에 바람직한 효과를 나타낸다.

[실시예 3]

1. 수산화 제2세륨의 합성

실시예 1-1의 조작방식에 따라 수행한다.

2. 수산화 제2세륨의 오토클레이브 처리

높은형 100cm³ 비이커에 테트라에틸 암모늄 하이드록시드의 20% 수용액 25cm³ 및 상기 제조된 수산화 제2세륨 15g을 차례로 넣는다. 이들을 매질내에서 균일하게 섞고 비이커를 오토클레이브에 넣는다.

반응계를 200°C, 약 16바(16×10^5 Pa)에서 약 3시간동안 적절한 반응기를 사용하여 승온시킨다.

이와같은 열수처리후에 침전을 뷔흐너 필터로 여과한다.

그 다음 일부는 350°C에서 2시간동안 다른 일부는 800°C에서 1시간 소성한다.

그 다음 수득된 산화 제2세륨의 비표면과 공극부피를 측정한다.

수득된 결과를 표 111에 나타낸다.

[표 111]

	소성온도 (°C)	비표면 m ² /g	공극부피 cm ³ /g
실시예 3	350	115	0.53
	800	29	0.23

[실시예 4~9]

[실험 B]

1. 수산화 제2세륨의 합성

실시예 1에서 기술한 장치에, 50°C에서, 179g/l의 CeO₂를 함유한 질산 제1세륨 용액 922cm³과 200배로 희석한 과산화 수소용액 38cm³을 넣는다.

온도를 8°C에서 유지하면서 pH가 9.5가 될때까지 3N 암모니아수용액 150cm³을 가한다.

반응물을 모두 가한 후 반응 매질을 8°C에서 1시간동안 유지시킨다.

그 다음 뷔흐너 깔때기로 침전물을 분리하고, 물로 세척한다.

X-선 회절분석 결과 이 수산화 제2세륨은 평균 직경이 3.5nm(35 Å)인 결정임을 알 수 있다.

2. 수산화 제2세륨의 오토클레이브 처리

여기서는 오토클레이브 처리 온도를 160~330 Å에서 행하여 일련의 실험들을 수행한다.

상기 실시예들에서 설명된 동일한 방법에 따라 150g의 상기 제조된 수산화 제2세륨을 1N 암모니아수 용액 150cm³에 혼탁시키고 4시간동안 오토클레이브 처리를 한다.

이와같은 열수처리후에 침전물을 뷔흐너 필터 여과한다.

그 다음 일부는 350 Å에서 2시간동안 다른 일부는 800 Å에서 2시간동안 소성 조작을 행한다.

수득된 산화 제2세륨의 비표면 및 공극부피를 측정한다. 비교예로서, 실험 B의 1에서 합성된 수산화 제2세륨을 350 Å 및 800 Å에서 직접 소성하여 제조된 산화 제2세륨으로 수득된 결과가 주어진다.

수득된 모든 결과를 표 IV에 기재한다.

[표 IV]

	오토클레이브온도 °C	소성온도 °C	비표면 m ² /g	공극부피 cm ³ /g
실시예 4	160	350	69	
	160	800	20	
실시예 5	180	350	85	
	180	800	20	
실시예 6	200	350	131	0.24
	200	800	26	0.15
실시예 7	250	350	126	0.27
	250	800	27	0.14
실시예 8	300	350	81	0.20
	300	800	31	0.12
실시예 9	330	350	73	0.25
	330	800	45	0.17
실험 B	—	350	65	0.12
		800	9.7	0.07

본 발명의 산화 제2세륨은 800°C에서 소성 후 측정된 비표면이 상승되어 있음이 주목된다.

[실시예 10]

[실험 C]

1. 수산화 제2세륨의 합성

20°C에서 온도 조절수가 순환되는 이중벽을 갖춘 2ℓ 용량의 반응기에 교반 장치와 반응을 도입 장치를 설치하고, 다음을 동시에 연속적으로 도입한다:

-프랑스 특허 FR-A 2 570 087(제 84 13641호)에 따라 전해로 제조되어 1몰/l의 세륨(IV), 0.06몰/l의 세륨(III)을 함유하고 자유 산도가 0.5N인 질산 제2세륨의 수용액(0.78ℓ/시간의 비율로),

-3N 암모니아 수용액(1.22ℓ/시간의 비율로).

혼합을 300회/분의 교반하에 행해지고, 유지 시간은 60분이다.

출발용액의 첨가 유량은 pH가 9.-에서 유지되도록 조절된다.

형성된 침전물을 뷔흐너 여과에 의해 분리한다.

20중량%의 산화 제2세륨을 함유하며 결정 크기가 30nm(30Å) 이하인 생성물을 수득한다.

2. 수산화 제2세륨의 오토클레이브 처리

용량 0.5ℓ의 오토클레이브에 연속적으로 1N NH₄OH 300cm³ 및 앞에서 제조된 수산화 제2세륨 100g을 도입한다. 반응물들을 상기 매질에 균질화시킨 후, 반응계를 적절한 반응기를 사용하여 3시간동안 200°C 즉 약 16바(16×10^5 Pa)로 승온시킨다. 이와같은 열수처리 후에 침전물을 뷔흐너 필터로 여과한다.

그 다음 젖은 생성물을 두 부분으로 나누어 350°C에서 2시간동안 및 800°C에서 1시간동안 소성 조작을 행한다.

그 다음 명세서에서 정의된 방법에 따라 수득된 산화 제2세륨의 비표면 및 공극 부피를 측정한다.

수득된 결과를 표 V에 기재한다.

비교예로서, 1에서 합성된 산화 제2세륨을 350°C에서 2시간동안 및 800°C에서 1시간동안 직접 소성하여 제조된 산화 제2세륨의 그것들을 나타낸다.

[표 V]

	소성 온도 °C	비표면 m ² /g	공극부피 cm ³ /g
실시예 10	350	155	0.24
	800	17	0.06
실험 C (오토클레이브처리 없음)	350	53	0.05
	800	4.9	0.03

오토클레이브 처리가 800°C에서 소성 후 수득된 산화 제2세륨의 비표면 및 공극 부피에 바람직한 효과가 있음이 주목된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

800~900°C 사이의 온도에서 소성 후 측정된 비표면이 적어도 $15\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 2

제1항에 있어서, 800°C의 온도에서 소성후 측정된 비표면이 $20\sim60\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 800~900°C 사이의 온도에서 소성후 측정된 공극부피가 적어도 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 4

제3항에 있어서, 800°C의 온도에서 소성후에 공극부피가 $0.15\sim0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 800°C의 온도에서 소성후에 공극의 평균 직경이 $20\text{nm}(200\text{\AA})\sim30\text{nm}(300\text{\AA})$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 350~900°C 사이의 온도에서 소성후 측정된 비표면이 $15\sim160\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 7

제6항에 있어서, 350~900°C 사이의 온도에서 소성후에 공극부피가 $0.35\sim0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 8

350~450°C 사이의 온도에서 소성후에 측정된 비표면이 $70\sim160\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 800~900°C의 온도에서 이행되면 적어도 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 보존함을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 9

제8항에 있어서, 800°C의 온도에서 이행되면 $20\sim60\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 보존함을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 350~450°C 사이의 온도에서 소성된 후 측정된 비표면이 $100\sim160\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 11

제8항에 있어서, 350°C의 온도에서 소성후에 공극의 평균 직경이 $10\text{nm}(100\text{\AA})\sim20\text{nm}(200\text{\AA})$ 임을 특징으로 하는 산화 제2세륨.

청구항 12

-세륨염의 용액과 용기(염기의 비율은 반응 매질의 pH가 7 이상이 되게 함) 경우에 따라서는 산화제의 존재하에 반응시켜 수산화 제2세륨을 제조하고; 수득된 침전물을 분리하고, 경우에 따라서는 그것을 세척하며; -수산화 제2세륨을 물 또는 분해 가능한 염기의 수용액에 혼탁시키고; -그것을 밀폐 용기내에서 상기 매질의 임계온도 및 임계압력 이하의 온도 및 압력까지 가열하고; -반응 혼합물을 냉각하고 압력을 대기압으로 낮추고; -그렇게 처리된 수산화 제2세륨을 분리하고; -그 다음 그것을 소성함으로 구성됨을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 세륨염의 용액은 염화 제1세륨의 용액, 제1세륨 또는 제2세륨 상태의 세륨의 니트레이트의 용액, 또는 이들 사이의 혼합물임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 세륨염의 용액은 산화 제2세륨의 수용액이거나 또는 산화제의 존재하에 사용되는 질산 제1세륨의 수용액임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 세륨염의 용액은 질산 제1세륨을 전기 화학적으로 산화하거나 또는 수화된 산화 제2세륨에 질산을 작용시켜 산출된 질산 제2세륨의 수용액임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조

방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 염기가 암모니아 용액임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 산화제가 과산화수소수임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 첨가된 염기의 양은 상기 반응 매질의 pH가 7.0 이상 및 약 10 이하가 되게함을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 pH는 7.5~9.0 사이임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 반응매질의 온도가 5~70°C임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 21

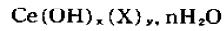
제20항에 있어서, 반응매질의 온도가 40~70°C 사이임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 분리된 수산화 제2세륨은 물에서 또는 염기성 용액을 사용하여 세척됨을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 23

제12항에 있어서, 수산화 제2세륨이 하기 일반식(I)에 부합함을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.



(I)

상기식에서, X는 클로라이드 또는 니트레이트 음이온을 나타내고, y는 0.5 이하이고, x=4-y이고, n은 0~ 약 200이다.

청구항 24

제23항에 있어서, 수산화 제2세륨은 식중 y가 0~0.1인 일반식(I)에 부합함을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 일반식(I)의 수산화 제2세륨은 염화 제1세륨 또는 질산 제1세륨 및 암모니아 용액을 산화제의 존재하에 7.5~9.0 사이의 pH 및 40~70°C 사이의 온도에서 반응시키고 침전물을 분리하고 그것을 세척하여 제조됨을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 26

제12항에 있어서, 분해 가능한 염기는 암모니아, 우레아, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 1급, 2급, 3급 또는 4급 아민, 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 분해 가능한 염기능 암모니아, 테트라알킬 암모늄 하이드록시드 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 염기성 용액의 농도는 1~10N 사이임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 29

제12항에 있어서, CeO₂로 표시되는 수산화 제2세륨의 농도는 0.3~6몰/l임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 농도는 2~3몰/l임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 31

제12항에 있어서, 오토클레이브 처리 온도가 100~350°C임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의

제조방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 온도가 150~350°C임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 33

제12항에 있어서, 압력은 1바(1×10^5 Pa)~165바(165×10^5 Pa)임을 특징으로 하는 산화 제2세륨의 제조방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 압력은 5바(5×10^5 Pa)~165바(165×10^5 Pa)임을 특징으로 하는 산화 제2세뮴의 제조방법.

청구항 35

제31항에 있어서, 오토클레이브 처리 시간은 30분~6시간임을 특징으로 하는 산화 제2세뮴의 제조방법.

청구항 36

제12항에 있어서, 소성 온도는 300~1000°C임을 특징으로 하는 산화 제2세뮴의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 온도가 350~800°C임을 특징으로 하는 산화 제2세뮴의 제조방법.

청구항 38

제35항 또는 제36항에 있어서, 소성 시간이 2~6시간임을 특징으로 하는 산화 제2세뮴의 제조방법.

도면

도면1

