

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0108286 (43) 공개일자 2014년09월05일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 23/10</i> (2006.01) <i>B01J 23/02</i> (2006.01) <i>B01J 21/02</i> (2006.01) <i>B01J 35/10</i> (2006.01) <i>B01J 37/03</i> (2006.01) <i>B01J 37/08</i> (2006.01) <i>B01D 53/94</i> (2006.01) <i>C01F 17/00</i> (2006.01) <i>C01G 25/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7019824 (22) 출원일자(국제) 2012년12월18일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년07월16일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075908 (87) 국제공개번호 WO 2013/092557 국제공개일자 2013년06월27일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-279119 2011년12월21일 일본(JP)</p>		<p>(71) 출원인 로디아 오퍼레이션스 프랑스 75009 파리 튀 드 클리쉬 25</p> <p>(72) 발명자 로아르, 엠마누엘 중국 201108 상하이 신 좡 인터스트리얼 존 진 두 로드 3966 오타케, 나오타카 일본 774-0022 아난시 오가타쵸 210-51</p> <p>(74) 대리인 양영준, 위혜숙</p>

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 복합 산화물, 이의 제조 방법, 및 배기가스 정화를 위한 촉매

(57) 요약

복합 산화물 및 이를 사용하는 배기가스를 정화하기 위한 촉매가 제공되며, 복합 산화물이 고온 환경에서 사용될 때조차 큰 비표면적이 유지되는 것, 및 800℃에서 2시간 동안 하소 후조차, AECeO₃ 상이 검출되지 않고, CeO₂ 결정자 크기의 증가가 저해되는 것을 포함하여, 복합 산화물은 우수한 내열성을 가진다. 복합 산화물은 세륨을 포함한 원소를 산화물로 환산하여 60질량% 내지 98질량%(세륨을 포함한 원소는 Ce와, Ce 이외의 Y를 포함한 희토류 원소, Zr 및 Si로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 질량으로 85:15 내지 100:0으로 이루어짐), 알칼리 토금속 원소를 1질량% 내지 20질량%, 그리고 알루미늄을 Al₂O₃로 환산하여 1질량% 내지 20질량% 포함하며, 복합 산화물은

800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 40 m²/g 이상을 나타내고, 800℃에서 2시간 동안 하소 후 X선 회절에 의해 결정하여 AECeO₃ 상을 가지지 않으며, (111) 면에 있어서 CeO₂ 결정자 크기가 15 nm 이하인 특성을 가진다.

특허청구의 범위

청구항 1

세륨을 포함한 원소를 산화물로 환산하여 60질량% 내지 98질량%(상기 세륨을 포함한 원소는 세륨과, 세륨 이외의 이트륨을 포함한 희토류 금속 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를, 산화물로 환산하여 질량으로 85:15 내지 100:0으로 이루어짐);

알칼리 토금속 원소를 산화물로 환산하여 1질량% 내지 20질량%; 및

알루미늄을 Al_2O_3 로 환산하여 1질량% 내지 20질량%

포함하는 복합 산화물이며,

상기 복합 산화물은 800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상을 나타내고, 800℃에서 2시간 동안 하소 후 X선 회절에 의해 결정하여 $AECeO_3$ 상(AE는 알칼리 토금속 원소를 나타냄)을 가지지 않으며, (111) 면에 있어서 CeO_2 결정자 크기가 15 nm 이하인 특성을 갖는 것인 복합 산화물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 원소는 바륨을 포함하는 것인 복합 산화물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 원소의 함량은 산화물로 환산하여 1질량% 내지 15질량%인 복합 산화물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합 산화물은 800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 복합 산화물.

청구항 5

(A) 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 용액을 제공하는 단계;

(B) 단계 (A)로부터 얻은 상기 세륨 용액을 60℃ 이상으로 가열 및 유지시켜 세륨 현탁액을 얻는 단계;

(C) 단계 (B)로부터 얻은 상기 세륨 현탁액에 적어도 알칼리 토금속 산화물의 전구체 및 알루미늄 산화물의 전구체를 첨가하여 현탁액을 얻는 단계;

(D) 단계 (C)로부터 얻은 상기 현탁액을 100℃ 이상으로 가열 및 유지시키는 단계;

(E) 단계 (D)로부터 얻은 상기 현탁액에 제1 침전제를 첨가하여 상기 알칼리 토금속 원소 이외의 원소를 침전시키는 단계;

(F) 제2 침전제를 첨가하여 상기 알칼리 토금속 원소를 함유하는 침전물을 얻는 단계; 및

(G) 단계 (F)로부터 얻은 상기 침전물을 하소시키는 단계

를 포함하는, 복합 산화물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (C)에서, 세륨 이외의 이트륨을 포함한 희토류 금속 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소의 산화물의 전구체가 단계 (B)로부터 얻은 상기 세륨 현탁액에 추가되는 것인 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 산화물의 전구체는 바륨 산화물의 전구체를 포함하는 것인 방

법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 복합 산화물을 포함하는, 배기가스를 정화하기 위한 촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매, 기능성 세라믹, 연료전지용 고체 전해질, 연마제 등에 사용될 수 있고, 특히 차량 배기가스를 정화하기 위한 촉매에 있어서 NOx를 환원시키거나 또는 제거하는 공촉매 재료로서 적합하게 사용될 수 있고, 우수한 내열성을 가지는 복합 산화물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 복합 산화물을 제조하기 위한 방법, 및 상기 복합 산화물을 사용하여 배기가스를 정화하기 위한 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 내연기관, 예컨대 차량 엔진은 연소 챔버에서 다양한 공연비(air-fuel(A/F) ratio), 예컨대 이론공연비(stoichiometric) 상태(스토이키 운전), 이론공연비에 비해 연료가 풍부(리치 운전(rich operation)), 또는 이론공연비에 비해 연료가 부족(린 운전(lean operation))한 상태에서 운전한다. 이와 같은 내연기관에 있어서, 연비를 향상시키기 위하여 리너(leaner) 분위기(산소 과잉 분위기)에서 연료를 연소시키는 린번(lean burn) 엔진 및 직접 분사식 엔진은 실용화되어 왔다.

[0003] 그러나 이와 같은 엔진에 있어서, 종래의 삼원 촉매는 산소 과잉 배기가스에 있어서 Nox의 제거 능력을 완전하게 나타낼 수 없었다. 추가적으로, 배기가스 중 NOx의 방출 제한은 최근에 점점 더 엄격해졌으며, 고온에서조차 배기가스로부터 NOx의 효과적인 제거가 요구된다.

[0004] 린 조건 하에서 NOx 흡착제에 의해 NOx를 흡착시키고, 스토이키 조건 하에서 NOx 흡착제로부터 NOx를 탈착시키고 탈착된 NOx를 N₂로서 환원 및 방출시킴으로써 NOx를 제거하기 위한 현재 실무에서의 방법이 있다. 그러나, A/F 비는 보통 변동하며, 이와 같은 환원이 효과적으로 일어나지 않을 수도 있어서, 산소 저장 성분에 의해 A/F 비를 제어하여 환원을 촉진시키는 것이 필요하다.

[0005] 보통, NOx 흡착제는 대개 알칼리 토금속, 통상적으로 바륨 화합물과 같은 염기성 물질이다. 다른 한편으로, 산소 저장 성분은 보통 세륨을 주체로 하는 산화물이다.

[0006] 산소 흡착-탈착 효과를 갖는 NOx 제거 촉매로서, 특허 공개 1은 세륨과, Pt와 같은 귀금속을 담지하는 바륨의 화합물로 구성되는 촉매를 제안한다.

[0007] 그러나, 이와 같은 촉매가 800℃만큼 높은 온도에 노출될 때, 복합 산화물 BaCeO₃가 형성되는데, 이는 NOx 흡착 능력을 저하시킨다. 또한 BaCeO₃의 형성은 CeO₂ 결정자 크기를 불리하게 증가시키고, 산소 흡착에 영향을 미치는 비표면적을 감소시키며, Pt와 같은 귀금속 성분의 소결을 야기한다. 결과적으로, Nox 흡착/환원을 위한 활성 부위는 감소되고, 따라서 Nox 제거 능력은 악화된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: JP-2005-21878-A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 복합 산화물이 고온 환경에서 사용될 때조차 큰 비표면적이 유지되는 것, 및 800℃에서 2시간 동안 하소 후조차, 공촉매 성능을 악화시키는 AE CeO₃상(AE는 알칼리 토금속 원소를 나타냄)이 검출되지 않고, CeO₂ 결정자 크기의 증가가 저해되는 것을 포함하여, 복합 산화물은 우수한 내열성을 가지며, 특히 배기가스를

정화하기 위한 촉매의 공촉매로서 적합한, 복합 산화물 및 복합 산화물을 이용하여 배기가스를 정화하기 위한 촉매를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 내열성이 우수한 본 발명의 상기 언급한 복합 산화물을 용이하게 생성할 수 있게 하는, 복합 산화물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따르면,

[0012] 세륨을 포함한 원소를 산화물로 환산하여 60질량% 내지 98질량%(상기 세륨을 포함한 원소는 세륨과, 세륨 이외의 이트륨을 포함한 희토류 금속 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를, 산화물로 환산하여 질량으로 85:15 내지 100:0으로 이루어짐);

[0013] 알칼리 토금속 원소를 산화물로 환산하여 1질량% 내지 20질량%; 및

[0014] 알루미늄을 Al_2O_3 로 환산하여 1질량% 내지 20질량%

[0015] 포함하는 복합 산화물이 제공되며, 상기 복합 산화물은 800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상을 나타내고, 800℃에서 2시간 동안 하소 후 X선 회절에 의해 결정하여 $AECeO_3$ 상을 가지지 않으며, (111) 면에 있어서 CeO_2 결정자 크기가 15 nm 이하인 특성을 갖는다.

[0016] 본 발명에 따르면,

[0017] (A) 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 용액을 제공하는 단계;

[0018] (B) 단계 (A)로부터 얻은 상기 세륨 용액을 60℃ 이상으로 가열 및 유지시켜 세륨 현탁액을 얻는 단계;

[0019] (C) 단계 (B)로부터 얻은 상기 세륨 현탁액에 적어도 알칼리 토금속 산화물의 전구체 및 알루미늄 산화물의 전구체를 첨가하여 현탁액을 얻는 단계;

[0020] (D) 단계 (C)로부터 얻은 상기 현탁액을 100℃ 이상으로 가열 및 유지시키는 단계;

[0021] (E) 단계 (D)로부터 얻은 상기 현탁액에 제1 침전제를 첨가하여 상기 알칼리 토금속 원소 이외의 원소를 침전시키는 단계;

[0022] (F) 제2 침전제를 첨가하여 상기 알칼리 토금속 원소를 함유하는 침전물을 얻는 단계; 및

[0023] (G) 단계 (F)로부터 얻은 상기 침전물을 하소시키는 단계;

[0024] 를 포함하는 복합 산화물을 제조하는 방법이 제공된다.

[0025] 본 발명에 따르면, 본 발명의 복합 산화물을 포함하는 배기가스를 정화하기 위한 촉매가 또한 제공된다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 따른 복합 산화물은 세륨, 알칼리 토금속 원소 및 알루미늄을 특정 비로 함유하고, 특이적이고 우수한 특성을 가지며, 내열성이 우수하므로, 본 복합 산화물은 배기가스를 정화하기 위한 촉매에 대한 공촉매로서 특히 유용하다. 본 발명의 복합 산화물은 이와 같은 특성을 가지기 때문에, 활성 NO_x 흡착 부위는 산화물이 고온에 노출될 때조차 감소되지 않으며, 따라서 린 조건 하에서 높은 NO_x 흡착이 유지될 수 있다. 추가로, 산소 저장 성분인 CeO_2 는 비활성 화합물 $AECeO_3$ 으로 형성되는 일 없이 큰 비표면적을 유지하며, NO_x 흡착 부위인 알칼리 토금속 원소에 가깝게 위치되므로, 본 복합 산화물은 린 조건 하에서 산소 탈착 능력이 우수하고, 순간적으로 가스 분위기를 스토이키로 전환시켜 NO_x 의 환원을 촉진시킨다.

[0027] 단계 (A) 내지 (G)를 포함하는 본 발명에 따른 복합 산화물을 제조하는 방법은 본 발명의 복합 산화물을 포함하는 복합 산화물의 생성을 용이하게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이제 본 발명을 더 상세하게 설명할 것이다.

- [0029] 본 발명에 따른 복합 산화물은 800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 특성을 가진다. 이 비표면적의 최대값은 특별히 제한되지는 않지만, 약 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 800℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면, NOx 흡착/탈착이 일어나는 활성 부위는 감소되며, NOx-제거 능력은 낮다.
- [0030] 추가로, 본 발명의 복합 산화물은 900℃에서 2시간 동안 하소 후 BET 방법에 의해 측정하여 비표면적이 바람직하게는 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 가장 바람직하게는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 특성을 가진다. 이 비표면적의 최대값은 특별히 제한되지는 않지만, 약 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같은, 비표면적은 분말의 비표면적을 측정하기 위한 가장 표준적인 기법인 질소 가스 흡착을 사용하는 BET 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0032] 본 발명에 따른 복합 산화물은 800℃에서 2시간 동안 하소 후 X선 회절에 의해 결정되는 바와 같이, AECeO₃상을 가지지 않으며, (111) 상에 있어서 CeO₂ 결정자 크기가 15 nm 이하, 바람직하게는 13 nm 이하인 특성을 가진다. 본 발명의 복합 산화물은 900℃에서 2시간 동안 하소 후 X선 회절에 의해 결정되는 바와 같이, AECeO₃상을 가지지 않는 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 특성에 의해, 우수한 내열성이 유지된다.
- [0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같은, "AECeO₃상을 가지지 않는"은 X선 회절에 의해 AECeO₃상으로부터 유래된 회절 피크가 관찰되지 않는다는 것을 의미한다. 예를 들어, BaCeO₃상의 경우에, 이는 CeO₂로부터 유래된 피크를 방해하는 피크가 관찰되지 않으며, BaCeO₃이 높은 피크 강도를 가지는 $2\theta = 51^\circ$ 에서 피크가 관찰되지 않음을 의미한다.
- [0034] (111) 면의 결정자 크기는 CuK α 빔을 사용하여 X선 회절계(RIGAKU CORPORATION에 의해 제조된 MultiFlex)에 의해 결정되는 X선 회절 스펙트럼의 $2\theta = 28^\circ$ 근처의 피크로부터 셰러(Scherrer) 식에 의해 계산될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 복합 산화물이 상기 언급한 바와 같이 내열성에서 우수한 특성을 나타내는 이유는 정확하게 알려져 있지 않다. 그러나, 이는 세륨 산화물 입자의 표면 상에서 알루미늄 함유층의 형성 및 상기 층 상에서 알칼리 토금속 원소의 후속적인 흡착에 기인하여 세륨과 알칼리 토금속 원소 사이의 직접적인 접촉이 저해되고, 복합 산화물이 고온에 노출될 때조차 AECeO₃상의 형성은 저해되며, 큰 비표면적이 유지되고, CeO₂의 결정자 크기의 증가가 억제되는 것으로 추정된다. 이러한 추정 구조를 가지는 본 발명의 복합 산화물은, 예를 들어 이후에 논의되는 본 발명의 생성 방법에서의 특정 침전 단계(침전 전 세륨 현탁액에 기타 다른 원소가 첨가됨), 특히 기타 다른 원소가 침전된 후에 알칼리 토금속 원소가 침전되는 단계에 의해 얻어지는 것으로 추정된다.
- [0036] 본 발명에 따른 복합 산화물은 상기 논의한 특성을 가지며, 세륨을 포함한 원소를 산화물로 환산하여 60질량% 내지 98질량%, 바람직하게는 70질량% 내지 95질량%, 더 바람직하게는 80질량% 내지 90질량%, 알칼리 토금속 원소를 산화물로 환산하여 1질량% 내지 20질량%, 바람직하게는 1질량% 내지 10질량%, 더 바람직하게는 1질량% 내지 5질량%, 그리고 알루미늄을 Al₂O₃로 환산하여 1질량% 내지 20질량%, 바람직하게는 5질량% 내지 18질량%, 더 바람직하게는 10질량% 내지 15질량% 함유한다.
- [0037] 세륨을 포함한 원소는 세륨과, 세륨 이외의 이트륨을 포함한 희토류 금속 원소(이하에서 특정 희토류 금속 원소로 지칭함), 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를, 산화물로 환산하여 질량으로 85:15 내지 100:0으로 구성된다. 세륨을 포함한 원소가 특정 희토류 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 필수적으로 함유할 때, 세륨 대 이 원소의 비는 바람직하게 85:15 내지 95:5이다.
- [0038] 세륨의 함량이 산화물로 환산하여 85질량% 미만이면, 내열성이 낮을 수 있다. 알루미늄이 함유되지 않으면, 충분한 내열성이 달성되지 않는다. 알칼리 토금속 원소의 함량이 산화물로 환산하여 20질량% 초과이면, 비표면적이 작아질 수 있다.
- [0039] 특정 희토류 금속원소는, 예를 들어 이트륨, 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 이 중 에서, 이트륨, 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물이 특히 바람직하다.

- [0040] 본 발명에서, 이트륨은 Y_2O_3 로서, 란탄은 La_2O_3 로서, 세륨은 CeO_2 로서, 프라세오디뮴은 Pr_6O_{11} 로서, 네오디뮴은 Nd_2O_3 로서, 사마륨은 Sm_2O_3 로서, 유로퓸은 Eu_2O_3 로서, 가돌리늄은 Gd_2O_3 로서, 테르븀은 Tb_4O_7 로서, 디스프로슘은 Dy_2O_3 로서, 홀뮴은 Ho_2O_3 로서, 에르븀은 Er_2O_3 로서, 툴륨은 Tm_2O_3 로서, 이테르븀은 Yb_2O_3 로서, 및 루테튬은 Lu_2O_3 로서 산화물로 환산하여 표현된다.
- [0041] 본 발명에서, 지르코늄은 ZrO_2 로서, 규소는 SiO_2 로서, 알칼리 토금속 원소, 예컨대 베릴륨은 BeO 로서, 마그네슘은 MgO 로서, 칼슘은 CaO 로서, 스트론튬은 SrO 로서, 그리고 바륨은 BaO 로서 산화물로 환산하여 표현된다.
- [0042] 알칼리 토금속 원소로서, 본 발명의 복합 산화물이 배기가스를 정화하기 위한 촉매에서 사용될 때, 촉매의 성능을 완전히 나타내기 위해 바륨이 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 복합 산화물의 생성을 용이하고 재현가능하게 하는 본 발명에 따른 방법은 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 용액을 제공하는 제1 단계 (A)를 포함한다.
- [0044] 단계 (A)에서 사용되는 수용성 세륨 화합물은, 예를 들어 세릭 나이트레이트 용액 또는 암모늄 세릭 나이트레이트일 수 있으며, 세릭 나이트레이트 용액이 특히 바람직하다.
- [0045] 단계 (A)에서, 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 용액의 초기 농도는 세륨을 CeO_2 로 환산하여 보통 5 g/L 내지 100 g/L, 바람직하게는 5 g/L 내지 80 g/L, 더 바람직하게는 10 g/L 내지 70 g/L로 조절될 수 있다. 세륨 용액의 농도의 조절을 위해, 보통 물이 사용되며, 탈이온수가 특히 바람직하다. 초기 농도가 너무 높을 때, 이후에 논의될 침전물의 결정도는 충분하게 높지 않을 것이며, 충분한 기공이 형성되지 않을 것이고, 종국적으로 생성된 복합 산화물의 내열성은 악화될 것이다. 너무 낮은 초기 농도는 생산성을 저하시키며, 산업적으로 유리하지 않다.
- [0046] 본 발명의 방법에서, 다음에, 단계 (A)로부터 얻은 세륨 용액을 60℃ 이상으로 가열하고 유지시켜 세륨 현탁액을 얻는 단계 (B)가 수행된다. 단계 (B)에서 사용된 반응 용기는 밀봉된 유형 또는 개방 유형 중 하나일 수 있으며, 오토클레이브 반응기가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0047] 단계 (B)에서, 가열 및 유지 온도는 60℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 내지 200℃, 더 바람직하게는 80℃ 내지 180℃, 가장 바람직하게는 90℃ 내지 160℃이다. 가열 및 유지 시간은 보통 10분 내지 48시간, 바람직하게는 30분 내지 36시간, 더 바람직하게는 1 시간 내지 24 시간이다. 충분하게 가열되고 유지되지 않으면, 이후에 논의될 침전물의 결정도가 충분하게 높지 않을 것이며, 충분한 용적을 갖는 기공이 형성되지 않을 것이고, 종국적으로 생성되는 복합 산화물의 내열성은 충분하게 개선되지 않을 수도 있다. 너무 긴 가열 및 유지는 내열성에 단지 조금만 영향을 미치며, 산업적으로 유리하지 않다.
- [0048] 본 발명의 방법은 단계 (B)로부터 얻은 세륨 현탁액에 적어도 알칼리 토금속 산화물의 전구체 및 알루미늄 산화물의 전구체를 첨가하여 현탁액을 얻는 단계 (C)를 포함한다.
- [0049] 특정 희토류 금속 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소의 산화물이 종국적으로 생성되는 복합 산화물에 함유되는 것일 때, 특정 희토류 금속 원소, 지르코늄 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소의 산화물의 전구체는 단계 (C)에서의 세륨 현탁액에 첨가될 수 있다.
- [0050] 알칼리 토금속 산화물의 전구체는, 예를 들어 알칼리 토금속 원소의 질산염일 수 있다. 알루미늄 산화물의 전구체는, 예를 들어 알루미늄 질산염일 수 있다.
- [0051] 특정 희토류 금속원소 중 하나의 산화물의 전구체는 하소와 같은 산화 처리에 의해 특정 희토류 금속 원소의 산화물로 전환되는 한 임의의 화합물일 수 있으며, 예를 들어 특정 희토류 금속 원소를 함유하는 질산염일 수 있다.
- [0052] 지르코늄 산화물의 전구체는, 예를 들어 지르코늄 옥시나이트레이트일 수 있다.
- [0053] 규소 산화물의 전구체는 하소와 같은 산화 처리에 의해 규소 산화물로 전환되는 한 임의의 화합물일 수 있으며, 콜로이드 실리카, 실리코네이트 또는 4기 암모늄 실리케이트 줄일 수 있고, 생산 비용 및 환경 부담의 감소를 고려하여 콜로이드 실리카가 바람직하다.
- [0054] 단계 (C)에서 사용되는 각 전구체의 양은 생성된 산화물이 본 발명의 복합 산화물에서 함량 범위 내에 있도록 적합하게 결정될 수 있다.

- [0055] 단계 (C)는 단계 (B)로부터 얻어진 세륨 현탁액이 냉각된 후 수행될 수 있다.
- [0056] 이와 같은 냉각은 흔히 공지된 방법에 따른 교반 하에서 보통 수행될 수 있다. 대기 중에서의 냉각 또는 냉각관을 이용하는 강제 냉각이 사용될 수 있다. 냉각은 보통 40℃ 이하, 바람직하게는 20℃ 내지 30℃의 실온 정도에서 수행될 수 있다.
- [0057] 단계 (C)에서, 다양한 전구체를 첨가하기 전, 현탁액으로부터 모액을 제거함으로써 또는 물을 첨가함으로써 세륨 현탁액의 염 농도는 조절될 수 있다. 모액의 제거는, 예를 들어 디켄테이션법, 누체(Nutsche) 방법, 원심분리법, 또는 압축여과법에 의해 수행될 수 있다. 이 경우에, 미량의 세륨이 모액과 함께 제거될 수 있고, 따라서 이러한 제거되는 세륨의 양을 고려하여 다음에 첨가될 각 전구체 및 물의 양은 조절될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 방법은 다양한 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 100℃ 이상, 바람직하게는 100℃ 내지 200℃, 더 바람직하게는 100 내지 150℃으로 가열 및 유지하는 단계 (D)를 포함한다.
- [0059] 단계 (D)에서, 가열 및 유지의 지속시간은 보통 10분 내지 6시간, 바람직하게는 20분 내지 5시간, 더 바람직하게는 30분 내지 4시간일 수 있다.
- [0060] 단계 (D)의 가열 및 유지에 있어서, 100℃ 미만에서, 이후에 논의될 침전물의 결정도는 충분히 높지 않을 것이며, 궁극적인 복합 산화물의 불충분한 내열성을 가져온다. 너무 긴 가열 및 유지 기간은 내열성에 거의 영향을 미치지 않으며, 산업적으로 유리하지 않다.
- [0061] 본 발명의 방법은 단계 (D)로부터 얻은 현탁액에 제1 침전제를 첨가하여 알칼리 토금속 원소 이외의 원소를 침전시키는 단계 (E)를 포함한다.
- [0062] 단계 (E)에서 사용되는 제1 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수성암모니아, 암모니아 가스, 이들의 혼합물과 같은 염기일 수 있으며, 수성암모니아가 특히 바람직하다. 이와 같은 제1 침전제를 이용하여, 알칼리 토금속 원소 이외의 원소가 수산화물로서 침전된다.
- [0063] 제1 침전제는, 예를 들어 적합한 농도에서 수용액의 형태로 단계 (D)로부터 얻은 현탁액에 교반 하에서, 또는 암모니아 가스의 경우에는 교반 하에서 반응기 내 암모니아 가스를 이용한 현탁액의 버블링에 의해 첨가될 수 있다. 첨가될 침전제의 양은 현탁액의 pH 변화를 모니터링함으로써 용이하게 결정될 수 있다. 보통, 침전제는 pH 7 내지 9, 바람직하게는 pH 7.5 내지 8.5에서 현탁액 중에서 생성되는 양으로 충분하다.
- [0064] 단계 (E)는 단계 (D)로부터 얻어진 세륨 현탁액이 냉각된 후 수행될 수 있다. 이와 같은 냉각은 보통 흔히 공지된 방법에 따른 교반 하에서 수행될 수 있다. 대기 중에서의 냉각 또는 냉각관을 이용하는 강제 냉각이 사용될 수 있다. 냉각은 보통 40℃ 이하, 바람직하게는 20℃ 내지 30℃의 실온 정도에서 수행될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 방법은 제2 침전제를 첨가하여 상기 알칼리 토금속 원소를 함유하는 침전물을 얻는 단계 (F)를 포함한다.
- [0066] 단계 (F)에서 사용되는 제2 침전제는, 예를 들어 중탄산암모늄일 수 있다. 이와 같은 제2 침전제를 이용하여, 알칼리 토금속 원소는 탄산염으로서 침전된다.
- [0067] 제2 침전제는, 예를 들어 분말의 형태, 또는 적합한 농도에서 수용액의 형태로 단계 (E)로부터 얻은 현탁액에 교반 하에서 첨가될 수 있다. 탄산염의 형태로 침전물을 얻기 위해 첨가되는 제2 침전제의 양은 완전한 반응 동안 알칼리 토금속 원소의 전체 양을 탄산염으로 반응시키는데 필요한 화학량론적 양의 2배 과량일 수 있다.
- [0068] 단계 (F)에서 침전 반응을 통해, 성장한 결정이 있는 산화세륨 수화물의 침전물을 함유하는 슬러리가 얻어진다. 침전물은, 예를 들어 누체 방법, 원심분리법, 또는 압축여과법에 의해 분리될 수 있다. 필요하다면 침전물은 선택적으로 물로 세척될 수 있다. 추가로, 다음의 단계 (G)에서 효율을 개선시키기 위해, 얻어진 침전물은 선택적으로 적합한 정도로 건조되거나 또는 하소될 수 있다.
- [0069] 이와 같은 하소는 바람직하게 보통 250℃ 내지 500℃, 특히 280℃ 내지 450℃에서, 보통 30분 내지 36시간, 특히 1시간 내지 24시간, 더 구체적으로는 3시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 방법은 단계 (F)로부터 얻은 침전물을 하소시키는 단계 (G)를 포함한다. 하소를 위한 온도는 보통 300℃ 내지 700℃, 바람직하게는 350℃ 내지 600℃이다.
- [0071] 단계 (G)에서 하소의 지속기간은 하소 온도를 고려하여 적합하게 결정될 수 있고, 보통 1시간 내지 10시간일 수 있다.

- [0072] 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (G)로부터 얻은 복합 산화물은 사용전 분말로 분쇄될 수 있다. 분쇄는 보통 사용되는 미분쇄기, 예컨대 해머밀을 이용하여 수행되어 원하는 분말 크기의 분말을 충분하게 제공할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 의해 얻어진 복합 산화물 분말의 입자 크기는 상기 언급한 분쇄를 통해 원하는 바와 같이 만들어질 수 있고, 배기가스를 정화하기 위한 촉매에 대한 공촉매로서의 사용을 위해 1 μm 내지 50 μm 의 평균 입자 직경이 바람직할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 배기가스를 정화하기 위한 촉매는 촉매가 본 발명의 복합 산화물을 함유하는 공촉매와 함께 제공되는 한 특별히 제한되지 않는다. 이에 사용되는 촉매 및 기타 다른 재료의 제조 방법은, 예를 들어 종래의 것일 수 있다.
- [0075] **실시예**
- [0076] 이제, 본 발명은 실시예 및 비교예를 참조로 하여 더 상세하게 설명될 것이나, 이는 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0077] **실시예 1**
- [0078] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 90:5:5인 세륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0079] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수(pure water)를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지하였으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.
- [0080] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 8.9 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 5.2 g) 및 38.6 g의 알루미늄 나이트레이트(Al_2O_3 로 환산하여 5.2 g)를 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2L로 조절하였다.
- [0081] 그 다음에 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지하였고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 10.8 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0082] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 90:5:5인 세륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.
- [0083] 공기 중 800℃에서 2시간 동안, 또는 대안적으로 900℃에서 2시간 동안 하소 후, 복합 산화물 분말의 비표면적을 BET 방법에 의해 측정하였다. 추가로, 하소된 복합 산화물에 40 kV의 관 전압, 40 mA의 관 전류, 1°/분의 스캔 속도 및 0.01°의 샘플링 간격으로 X선 회절을 실시하여 BaCeO_3 상의 존재/부재를 확인하였다. 세리 식을 사용하여 X선 회절 패턴 피크의 절반의 폭으로부터 하소된 복합 산화물의 (111)면에 있어서의 CeO_2 결정자 크기를 결정하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.
- [0084] **실시예 2**
- [0085] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 85:10:5인 세륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0086] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세륨 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.
- [0087] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 18.8 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 11.0 g) 및 40.8 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 5.5 g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.
- [0088] 그 다음에 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 22.8 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0089] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서

10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 85:10:5인 세륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0090] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0091] **실시예 3**

[0092] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 70:20:10인 세륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0093] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.

[0094] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 45.7 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 26.7 g) 및 99.5 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 13.4 g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.

[0095] 그 다음에 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 55.5 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.

[0096] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 70:20:10인 세륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0097] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0098] **실시예 4**

[0099] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 75:5:20인 세륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0100] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.

[0101] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 10.6 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 6.2 g) 및 185.6 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 25.0 g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.

[0102] 그 다음에 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 12.9 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.

[0103] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 75:5:20인 세륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0104] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0105] **실시예 5**

[0106] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 78:8:4:5:5인 세륨, 지르코늄, 란탄, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0107] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.

[0108] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 32.4 ml의 지르코늄 옥시나이트레이트 용액(ZrO_2 로 환산하여 9.6 g), 15.8 ml의 란탄 나이트레이트 용액(La_2O_3 로 환산하여 4.8 g), 10.3 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환

산하여 6.0 g) 및 44.5 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 6.0 g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.

[0109] 그 다음에 지르코늄 산화물, 란탄 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 12.5 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.

[0110] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 78:8:4:5:5인 세륨 산화물, 지르코늄 산화물, 란탄 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0111] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0112] 실시예 6

[0113] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 85:5:5:5인 세륨, 이트륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0114] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.

[0115] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 22.0 ml의 이트륨 나이트레이트 용액(Y_2O_3 로 환산하여 5.5 g), 9.4 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 5.5 g) 및 40.8 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 5.5g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.

[0116] 그 다음에 이트륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 11.5 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.

[0117] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 85:5:5:5인 세륨 산화물, 이트륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0118] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0119] 실시예 7

[0120] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 85:5:5:5인 세륨, 란탄, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0121] 이트륨 나이트레이트 용액을 18.1 ml의 란탄 나이트레이트 용액(La_2O_3 로 환산하여 5.5 g)으로 대체한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 복합 산화물 분말을 준비하였다. 얻어진 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 85:5:5:5인 세륨 산화물, 란탄 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

[0122] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

[0123] 실시예 8

[0124] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 85:5:5:5인 세륨, 프라세오디뮴, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.

[0125] 이트륨 나이트레이트 용액을 11.3 ml의 프라세오디뮴 나이트레이트 용액(Pr_6O_{11} 로 환산하여 5.5 g)으로 대체한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 복합 산화물 분말을 준비하였다. 얻어진 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 85:5:5:5인 세륨 산화물, 프라세오디뮴 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.

- [0126] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타나어져 있다.
- [0127] **실시예 9**
- [0128] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 85:5:5:5인 세륨, 네오디뮴, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0129] 이트륨 나이트레이트 용액을 21.4 ml의 네오디뮴 나이트레이트 용액(Nd_2O_3 로 환산하여 5.5 g)으로 대체한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 복합 산화물 분말을 준비하였다. 얻어진 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 85:5:5:5인 세륨 산화물, 네오디뮴 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.
- [0130] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타나어져 있다.
- [0131] **실시예 10**
- [0132] 본 실시예는 산화물로 환산하여 질량으로 80:10:5:5인 세륨, 바륨, 규소 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0133] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.
- [0134] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 19.9 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 11.7 g), 28.5 g의 콜로이드 실리카(SiO_2 로 환산하여 5.9 g), 및 43.8 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 5.9 g)을 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.
- [0135] 그 다음에 바륨 산화물, 규소 산화물 및 알루미늄 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 24.3 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0136] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 80:10:5:5인 세륨 산화물, 바륨 산화물, 규소 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.
- [0137] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타나어져 있다.
- [0138] **비교예 1**
- [0139] 본 비교예는 산화물로 환산하여 질량으로 95:5인 세륨 및 바륨의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0140] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.
- [0141] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 8.4 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 4.9 g)를 첨가하였고, 전체 용적을 순수를 이용하여 2 L로 조절하였다.
- [0142] 그 다음에 바륨 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 10.2 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0143] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 95:5인 세륨 산화물 및 바륨 산화물이었다.
- [0144] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타나어져 있다.
- [0145] **비교예 2**

- [0146] 본 비교예는 산화물로 환산하여 질량으로 90:10인 세륨 및 바륨의 복합 산화물에 관한 것이다.
- [0147] 세륨 이온의 90몰% 이상이 4가인 세릭 나이트레이트 용액의 CeO_2 로 환산하여 100 g을 측정하였고, 전체 용적을 순수물을 이용하여 2 L로 조절하였다. 얻어진 용액을 100℃로 가열하였고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰으며, 실온으로 냉각시켰고, 이에 의해 세륨 현탁액을 얻었다.
- [0148] 이렇게 얻은 세륨 현탁액으로부터 모액을 제거한 후, 17.8 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 10.4 g)를 첨가하였고, 전체 용적을 순수물을 이용하여 2 L로 조절하였다.
- [0149] 그 다음에 바륨 산화물의 전구체를 함유하는 세륨 현탁액을 120℃에서 2시간 동안 유지시켰고, 냉각시켰으며, 암모니아수를 이용하여 pH 8.5로 중화시켜 침전을 확인하였다. 추가로, 21.6 g의 중탄산암모늄을 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0150] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 90:10인 세륨 산화물 및 바륨 산화물이었다.
- [0151] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.
- [0152] **비교예 3**
- [0153] 본 비교예는 산화물로 환산하여 질량으로 90:5:5인 세륨, 바륨 및 알루미늄의 복합 산화물에 관한 것으로서, 실시예 1과 상이한 방법에 의해 합성하였다.
- [0154] 301.7 ml의 세로스 나이트레이트 용액(CeO_2 로 환산하여 45 g), 4.3 g의 바륨 나이트레이트(BaO 로 환산하여 2.5 g), 및 18.4 g의 알루미늄 나이트레이트 노나수화물(Al_2O_3 로 환산하여 2.5 g)을 순수 중에서 용해시켜 500 ml의 수용액을 제공하였다.
- [0155] 이 용액을 침전제의 수용액, 즉 76.2 g의 중탄산암모늄을 순수 중에 용해시켜 전체 용적을 500 ml로 만든 수용액에, 암모니아수를 이용하여 pH를 8.0으로 유지하면서 실온에서 30분에 걸쳐서 첨가하여, 침전물을 형성하였다.
- [0156] 얻어진 슬러리에 누체 여과에 의한 고체-액체 분리를 실시하여 필터 케이크를 얻었고, 이를 대기 중 500℃에서 10시간 동안 하소시켜 복합 산화물 분말을 얻었다. 이 복합 산화물 분말에 ICP에 의한 정량적 분석을 실시하여 그것의 조성을 결정하였으며, 이는 질량으로 90:5:5인 세륨 산화물, 바륨 산화물 및 알루미늄 산화물이었다.
- [0157] 얻어진 복합 산화물 분말의 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 1에 나타내어져 있다.

표 1

[0158]	산화물로 환산한 복합 산화물의 조성 (질량%)	비표면적 (m^2/g)		BaCeO ₃ 상의 형성/(111) 면에서 CeO ₂ 결정자 크기(nm)	
		800℃/2h	900℃/2h	800℃/2h	900℃/2h
실시예 1	Ce/Ba/Al = 90/5/5	71	45	아니오/12	아니오/15
실시예 2	Ce/Ba/Al = 85/10/5	62	20	아니오/13	예/25
실시예 3	Ce/Ba/Al = 70/20/10	42	15	아니오/13	예/24
실시예 4	Ce/Ba/Al = 75/5/20	81	42	아니오/10	아니오/14
실시예 5	Ce/Zr/La/Ba/Al = 78/8/4/5/5	72	48	아니오/12	아니오/16
실시예 6	Ce/Y/Ba/Al = 85/5/5/5	63	32	아니오/11	아니오/14
실시예 7	Ce/La/Ba/Al = 85/5/5/5	68	38	아니오/12	아니오/17
실시예 8	Ce/Pr/Ba/Al = 85/5/5/5	65	35	아니오/12	아니오/18
실시예 9	Ce/Nd/Ba/Al = 85/5/5/5	70	34	아니오/12	아니오/15
실시예 10	Ce/Ba/Si/Al = 80/10/5/5	86	53	아니오/12	예/20
비교예 1	Ce/Ba = 95/5	17	8	예/52	예/79
비교예 2	Ce/Ba = 90/10	15	8	예/56	예/82
비교예 3	Ce/Ba/Al = 90/5/5	41	23	아니오/18	아니오/20

- [0159] 표 1의 결과는, 본 발명의 복합 산화물에서, 800℃ 이상에서 하소 후 비표면적이 상당히 개선되었고, BaCeO₃상의 형성이 방지되며, CeO₂ 결정자 크기는 작게 유지된다는 것을 명확하게 나타낸다.
- [0160] 추가로, 본 발명의 제조 방법을 이용하여, 상기 특성을 가지는 복합 산화물을 합성할 수 있다.