



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C01G 57/00 (2006.01) C01F 7/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월04일 10-0713298 2007년04월24일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0083800 2005년09월08일 2005년09월08일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2007-0028975 2007년03월13일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자                   한화석유화학 주식회사  
                                  서울 중구 장교동 1번지

(72) 발명자                    명완재  
                                  대전광역시 유성구 신성동 152-1번지 대림두레아파트 108동 305호

                                  이주형  
                                  대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 101동 505호

                                  송규호  
                                  대전광역시 서구 삼천동 국화신동아아파트 304동 403호

(74) 대리인                    청운특허법인

(56) 선행기술조사문헌 EP1175935 A2 KR1020000062370 A KR1020040006824 A *	JP62275025 A KR1020010072724 A US5480630 A
---	--

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동원

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 내열성이 우수한 금속산화물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내열성이 우수한 금속산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 (i)물, (ii)수용성 세균 화합물을 포함하는 제1의 금속염 및 (iii)수용성 알루미늄 화합물을 포함하는 제2의 금속염을 포함하는 반응 혼합물을 200 내지 700℃ 의 온도 및 180 내지 550bar의 압력 하에서 연속적으로 반응시키며, 반응생성물이 알루미늄을 제외한 금속과 알루미늄의 물비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

(i)몰, (ii)수용성 세륨 화합물을 포함하는 제1의 금속염 및 (iii)수용성 알루미늄 화합물을 포함하는 제2의 금속염을 포함하는 반응 혼합물을 200 내지 700°C 의 온도 및 180 내지 550bar의 압력 하에서 연속적으로 반응시키며, 반응생성물은 알루미늄을 제외한 금속과 알루미늄의 몰비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 제1의 금속염은 Ce을 제외한 란탄족 금속, Ca, Sc, Sr, Zr, Y 중에서 선택된 적어도 1종 이상 금속의 염을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조 방법.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 제1의 금속염은 지르코늄염을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조 방법.

### 청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 제2의 금속염은 알칼리토금속, 란탄족 금속 및 바륨 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속의 염을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물은 반응 전 또는 반응 중에 상기 제1 및 제2의 금속염 1몰 대비 0.1 내지 20몰 비의 알칼리 또는 산성 용액이 더욱 첨가되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물의 제조방법.

### 청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 알칼리 용액은 암모니아수인 것을 특징으로 하는 금속 산화물의 제조방법.

### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 연속반응은 예비 가압된 세륨을 포함하는 금속염 수용액과 예비 가압된 암모니아수를 포함하는 침전제 수용액을 먼저 혼합, 침전시키고, 이 혼합침전물(p1)과 예비 가압된 알루미늄염의 수용액을 다시 혼합 침전시킨 후, 이 혼합침전물(p2)과 초임계수 또는 아임계수를 혼합, 반응시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조방법.

### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 방법은 반응생성물의 분리, 건조 및 하소 중 적어도 하나의 후처리과정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물의 제조방법.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되며, 하소전 비표면적이 최소 100m<sup>2</sup>/g이고, 1000℃에서 6시간 동안 공기 중에서 하소시 비표면적이 최소 40m<sup>2</sup>/g으로 유지되는 것을 특징으로 하는 금속산화물.

## 청구항 10.

제9항에 따른 금속산화물을 포함하는 산소저장물질 또는 촉매담체로 구성되고, 내연기관으로부터 배기가스를 처리하는 것을 특징으로 촉매시스템.

### 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내열성이 우수한 금속산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 종래의 산소저장 물질보다 고온 하소 후에도 비표면적이 매우 크게 유지되어 내열성이 우수한 산소저장 나노입자 산화물을 얻을 수 있다는 장점을 가진다.

본 발명의 방법에 따라 제조되는 금속산화물은 가솔린 자동차 배기가스를 정화하는데 사용되는 3원 촉매의 산소저장물질(Oxygen Storage Capacity(OSC) material) 또는 촉매 담체 등으로 사용될 수 있으며, 디젤차의 배기가스 정화나 화학반응, 산소센서 등에도 사용될 수 있다. 가장 유망한 분야는 가솔린자동차 배기가스 정화 3원 촉매의 산소저장물질 또는 담체로서의 용도이다.

3원 촉매는 일산화탄소(CO), 탄화수소(hydrocarbon), 질소산화물(NO<sub>x</sub>)를 산화 또는 환원 반응시켜 이산화탄소, 물, 질소 등 환경부하가 적거나 독성이 적은 물질로 전환시키는 역할을 한다. 3원 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 등의 귀금속, 알루미늄 및 산소저장물질을 다공성 하니콰에 워쉬 코팅(washcoating)하여 제조된다.

종래 자동차 배기가스 정화용 3원 촉매의 산소저장물질로서 사용되어 온 물질은 산화세륨, 산화세륨 산화지르코늄, 산화세륨 복합체 등이 있다. 3원 촉매는 약 14.6 근처의 아주 좁은 공연비(공기 대 연료 비율) 영역에서는 일산화탄소(CO), 탄화수소(hydrocarbon), 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 등의 전환율이 우수하나, 공연비가 그 영역을 벗어나는 경우에는 전환율이 크게 떨어지는 문제점이 있다. 세륨은 Ce(III)과 Ce(IV)의 전환이 용이하여, 연료 희박(lean) 영역에서 산소를 저장하고, 연료 과잉(rich) 영역에서 산소를 방출하는 성질이 매우 우수하다.

연료 희박:  $Ce(III)_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow Ce(IV)O_2$  (1)

연료 과잉:  $Ce(IV)O_2 \rightarrow Ce(III)_2O_3 + 1/2O_2$  (2)

따라서, 세륨은 3원 촉매에 함께 사용되면 공연비 미세 변동(fluctuation)에 따른 전환율이 크게 떨어지는 문제를 완화시켜 주는 중요한 역할을 하기 때문에 1990년대 초부터 채택되어 적용되어 왔다. 그러나, 자동차 배기가스 정화용 3원 촉매는 고온에 노출되는 경우를 피하기 어렵고, 이 경우 산화세륨은 세공의 용착이나 결정의 소결로 인해 비표면적이 급속히 감소하고 결정 크기가 급속히 커지며, 산소저장 능력과 산소의 이동성(mobility)이 저하되는, 즉, 내열성이 낮은 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 여러 가지 시도가 있어 왔다.

산화지르코늄을 산화세륨에 혼합시키는 경우, 그 혼합체의 내열성이 향상되고 산소저장 능력 및 방출 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 산화세륨 산화지르코늄 혼합물의 경우 제3의 성분을 첨가 시에는 더욱 더 내열성 및 산소저장 능력이 향상된다고 하며, 그 합성법이나 조성 등에 따라 성능 차이가 많이 있는 것으로 알려져 있다. 자동차배기가스용 촉매는 산

소저장물질을 알루미늄과 함께 하니콤 형태의 담지체에 워쉬코팅하여 제조되며, 이 때 알루미늄이 산화세륨의 열안정성을 향상시킨다고 알려져 있다. 또한 알루미늄에 란타늄(La)이나 바륨 등을 도핑시키면 알루미늄 자체의 열안정성이 크게 향상된다고 알려져 있다.

상기와 같은 복합금속산화물을 제조하기 위해, 세륨, 지르코늄 및 알루미늄을 포함하는 복합 금속염 용액을 먼저 알칼리용액과 고속 혼합시키는 방법이 알려져 있다. 침전체를 건조시키고 약 650°C에서 1시간 동안 하소시킨다. 이 방법의 단점은 알칼리 수산화물을 사용한다는 점인데, 알칼리 수산화물은 완전히 제거하기 어렵다.

미국공개특허 제 2004/0186016에는 세륨염과 제2의 금속산화물 M1(바람직하기로는 산화지르코늄)을 암모늄 옥살레이트를 가해 공침시키고, 여기에 제3의 금속산화물 M2(바람직하기로는 알루미늄)를 연속적으로 또는 동시에 침적 또는 코팅시키고 이를 여과, 건조 및 하소시켜 혼합산화물, 코팅제 또는 고용체 금속산화물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 실시예 E7에서 제조한  $[Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2] \cdot [0.4Al_2O_3]$ 는 후래쉬 물질의 비표면적이 129m<sup>2</sup>/g 이나, 650°C 에서 4시간 하소 후 비표면적이 82m<sup>2</sup>/g로 되어, 내열성이 충분하다고 보기 어렵다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

종래 물질은 3원 촉매로 함께 사용될 때 필연적으로 노출될 수밖에 없는 고온에서 세공의 용착이나 결정의 소결 등으로 인해 비표면적이 크게 감소하고, 산소저장 능력이 충분히 크게 유지되지 못하는 문제점이 있다.

따라서, 본 발명자들은 고온에서 비표면적 감소가 크지 않은, 내열성이 우수한 금속산화물을 제조할 수 있는 기술을 예의 연구한 결과, 세륨을 주성분으로 하는 산소저장물질에 3원 촉매의 주성분인 알루미늄을 혼합하여 합성함으로써 고온에서 비표면적 감소가 크지 않은, 내열성이 우수한 금속산화물을 제조할 수 있었다.

본 발명의 목적은 내열성이 우수한 금속산화물 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

### 발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 금속산화물의 제조 방법은, (i) 물, (ii) 수용성 세륨 화합물을 포함하는 제1의 금속염 및 (iii) 수용성 알루미늄 화합물을 포함하는 제2의 금속염을 포함하는 반응 혼합물을 200 내지 700°C의 온도 및 180 내지 550bar의 압력 하에서 연속적으로 반응시키며, 반응생성물은 알루미늄을 제외한 금속과 알루미늄의 몰비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 제1의 금속염은 Ce을 제외한 란탄족 금속, Ca, Sc, Sr, Zr, Y 중에서 선택된 적어도 1종 이상 금속의 염을 더욱 포함할 수 있다.

바람직하게는, 상기 제1의 금속염은 지르코늄염을 더욱 포함할 수 있다.

바람직하게는, 상기 제2의 금속염은 알칼리토금속, 란탄족금속 및 바륨 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속의 염을 더욱 포함할 수 있으며, K, Ba, La 등을 들 수 있다.

바람직하게는, 상기 반응 혼합물은 반응 전 또는 반응 중에 상기 금속화합물 1몰 대비 0.1 내지 20몰 비의 알칼리 또는 산성 용액이 더욱 첨가될 수 있다.

바람직하게는, 알칼리용액 중에서 암모니아수가 가장 좋다.

바람직하게는, 상기 제조방법은 반응 생성물을 분리, 건조 또는 하소하는 공정을 더욱 포함할 수 있다. 분리공정은 통상의 분리방법, 예를 들면, 반응생성물을 필터 재질이 허용하는 온도, 통상 100°C 이하로 냉각시킨 후 필터를 사용한 정밀여과법 등으로 가능하다. 건조는 통상의 건조방법, 예를 들면, 300°C 이하의 온도에서 분무건조법, 열풍건조법, 유동상 건조법 등으로 가능하다. 건조된 입자의 결정이나 입자 크기를 증가시키거나 소결 등이 필요한 경우에는 400 내지 1200°C 이하에서 산화, 환원 또는 수분 존재 하에서 하소시키는 공정이 추가될 수 있다. 400°C 이하에서는 하소 효과가 적으며, 1200°C 이상에서는 소결이 과도하여 비표면적이 매우 작게 되기 때문에 촉매 등의 용도에 부적합하게 된다. 또한, 혼합과 반응시에 이를 향상시키기 위해 마이크로파 또는 초음파를 쪼일 수도 있다.

바람직하게는, 예비 가압된 세류를 포함하는 금속염 수용액과 예비 가압된 암모니아수 등의 침전제 수용액을 먼저 혼합, 침전시키고, 이 혼합침전물(p1)과 예비 가압된 알루미늄염의 수용액을 다시 혼합, 침전시킨 후, 이 혼합침전물(p2)과 초임계수 또는 아임계수를 혼합, 반응시킬 수도 있다.

본 발명에 따르면, 상기 제조 방법에 따라 제조된 금속산화물을 사용하여 내연기관으로부터 배기가스를 처리하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템이 제공된다.

이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따르면, 금속산화물은 (i)물, (ii)수용성 세류 화합물을 포함하는 제1의 금속염 및 (iii)수용성 알루미늄 화합물을 포함하는 제2의 금속염을 포함하는 반응 혼합물을 200 내지 700°C의 온도 및 180 내지 550bar의 압력하에서 연속적으로 반응시켜 제조된다. 여기서, 상기 반응온도가 200°C 미만이거나 반응압력이 180bar 미만이면 반응속도가 느리고 생성되는 산화물의 용해도가 비교적 높아 침전물로의 회수율이 저하된다. 또한, 반응온도와 압력이 너무 높으면 경제성이 떨어진 다.

본 발명에 따르면, 제1의 금속염은 Ce을 제외한 란탄족 금속, Ca, Sc, Sr, Zr, Y 중에서 선택된 적어도 1종 이상 금속, 바람직하게는 Zr의 염을 포함할 수 있으며, 산화알루미늄은 보에마이트(boehmite), 알루미늄, 또는 알카리토금속, 란탄족 금속, 또는 바륨 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속, 바람직하게는 K, La, 또는 Ba 등이 도핑된 안정화알루미늄을 포함할 수 있다. 여기서, 본 발명의 금속산화물은 산화세류를 포함하는 금속산화물 입자와 산화알루미늄 입자의 혼합체(mixed oxide), 침착체(deposit) 또는 고용체(solid solution)로서 구성된다.

본 발명에 따르면, 바람직하게는 반응 전 또는 반응 중에 상기 금속염 1몰 대비 0.1 내지 20몰 비의 알칼리 또는 산성 용액이 더욱 첨가될 수 있고, 여기서 알칼리 용액은 암모니아수인 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 예비 가압된 세류를 포함하는 금속염 수용액과 예비 가압된 암모니아수 등의 침전제 수용액을 먼저 혼합, 침전시키고, 이 혼합침전물(p1)과 예비 가압된 알루미늄염의 수용액을 다시 혼합, 침전시킨 후, 이 혼합침전물(p2)과 초임계수 또는 아임계수를 혼합, 반응시킬 수도 있다. 침전혼합물(p1)은 수산화세류 형태이며, 여기에 알루미늄염 수용액을 가하면 세류수산화물에 알루미늄수산화물이 혼합된 상태가 되는데, 이 두 수산화물은 초미립자상태로 물 중에 잘 분산되어 수산화물 간의 혼합정도가 우수하다. 이를 초임계수 또는 아임계수와 혼합, 반응시키면 두가지 산화물이 잘 혼합된 상태로 얻어진다.

본 발명에 따르면, 반응생성물은 알루미늄을 제외한 금속과 알루미늄의 몰비가 0.1 내지 10이다. 여기서, 상기 몰비가 0.1 미만이면 산소저장물질로서의 기능이 부족하며, 10을 초과하면 내열성이 부족하다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 금속산화물은 합성시 비표면적이 최소 100m<sup>2</sup>/g이고, 이를 1000°C에서 6시간 동안 공기 중에서 하소시 비표면적이 최소 40m<sup>2</sup>/g 으로 유지된다. 바람직하게는, 합성시의 입자 크기는 산화세류 복합체의 경우 50nm 이하, 보에마이트의 경우 직경이 500nm 이하의 얇은 판상이며, 하소시의 입자 크기는 산화세류 복합체의 경우 700nm 이하, 보에마이트의 경우 직경이 700nm 이하의 얇은 판상이다.

상술한 본 발명의 방법에 따라 제조된 금속산화물은 산소저장물질 또는 촉매 담체로서 이용되어 내연기관으로부터 배기가스를 처리하기 위한 촉매시스템에 사용될 수 있다.

즉, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 금속산화물은 가솔린 자동차 배기가스를 정화하는데 사용되는 3원 촉매의 산소저장 물질 또는 촉매 담체 등으로 사용될 수 있으며, 디젤차의 배기가스 정화나 화학반응, 산소센서 등에도 사용될 수 있다. 가장 유망한 분야는 가솔린자동차 배기가스 정화 3원 촉매의 산소저장 물질 또는 담체로서의 용도이다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보는 바, 본 발명이 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

지르코닐질산염[ZrO<sub>2</sub>로서 30wt% 수용액] 5.81중량%, 세류질산염[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] 6.17중량%, 알루미늄질산염[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O] 9.02중량% 혼합수용액을 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 암모니아수

[28wt% NH<sub>3</sub>] 16.34중량%를 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 가압된 지르코닐질산염, 세륨질산염, 알루미늄질산염 혼합수용액과 암모니아수를 튜브형태의 연속식 라인 혼합기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하고, 약 30초간 체류시켜 침전이 일어나도록 하였다. 순수(deionized water)를 분당 96g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가열, 가압하여 250bar, 550℃로 예열하고, 예열된 순수와 라인혼합기에서 생성된 혼합침전물을 가압상태에서 연속식 라인 반응기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하여 온도가 400℃가 되도록 하고 10초이내로 체류시켰다. 반응 후 생성된 슬러리를 냉각하고 입자를 분리하였다. 분리한 입자를 100℃ 오븐에서 건조하였다. 건조 입자는 725℃, 1000℃, 1100℃의 산화로(furnace)에서 6시간씩 각각 하소시켰다. 건조시료 및 725℃, 1000℃, 1100℃에서 하소시킨 시료의 비표면적(BET)은 각각 150, 95, 48, 30m<sup>2</sup>/g 으로 나타났다. 합성 시료, 600℃/6시간 하소시료, 및 1000℃/6시간 하소시료에 대해 SEM 사진을 도 1에 나타내었다. 산화세륨-산화지르코늄은 구형의 응집체 형상을 가지며, 응집체 입자 직경은 5 내지 50nm이며, 산화알루미늄은 판상 또는 육각 판상의 형상을 가지며, 판의 직경이 50-300nm정도로 나타났으며, 열처리 후에도 형상 변화가 별로 나타나지 않아 내열성이 우수함을 알 수 있었다.

실시예 2

지르코닐질산염 2.43중량%, 세륨질산염 2.58중량%, 란탄질산염[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] 0.37중량%, 알루미늄질산염 15.62중량% 혼합수용액을 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 암모니아수 16.88중량%를 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 가압된 지르코닐질산염, 세륨질산염, 란탄질산염, 알루미늄질산염 혼합수용액과 암모니아수를 튜브형태의 연속식 라인 혼합기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하고, 약 30초간 체류시켜 침전이 일어나도록 하였다. 순수(deionized water)를 분당 96g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가열, 가압하여 250bar, 550℃로 예열하고, 예열된 순수와 라인혼합기에서 생성된 혼합침전물을 가압상태에서 연속식 라인 반응기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하여 온도가 400℃가 되도록 하고 10초 이내로 체류시켰다. 반응 후 생성된 슬러리를 냉각하고 입자를 분리하였다. 분리한 입자를 100℃ 오븐에서 건조하였다. 건조 입자는 725℃, 1000℃, 1100℃의 산화로(furnace)에서 6시간씩 각각 하소시켰다. 건조시료 및 725℃, 1000℃, 1100℃에서 하소시킨 시료의 비표면적(BET)은 각각 106, 95, 65, 45m<sup>2</sup>/g 으로 나타났다. 합성 시료, 600℃/6시간 하소시료, 및 1000℃/6시간 하소시료에 대해 SEM 사진을 도 2에 나타내었다. 산화세륨-산화지르코늄은 구형의 응집체 형상을 가지며, 응집체 입자 직경은 5 내지 30nm이며, 산화알루미늄은 판상 또는 육각 판상의 형상을 가지며, 판의 직경이 50-200nm정도로 나타났으며, 열처리 후에도 형상 변화가 별로 나타나지 않아 내열성이 우수함을 알 수 있었다.

실시예 3

지르코닐질산염 2.10중량%, 세륨질산염 0.56중량%, 알루미늄질산염 18.34중량% 혼합수용액을 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 암모니아수 17.17중량%를 분당 8g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 250bar로 가압하였다. 가압된 지르코닐질산염, 세륨질산염, 알루미늄질산염 혼합수용액과 암모니아수를 튜브형태의 연속식 라인 혼합기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하고, 약 30초간 체류시켜 침전이 일어나도록 하였다. 순수(deionized water)를 분당 96g씩 외경 1/4인치 튜브를 통해 펌핑, 가열, 가압하여 250bar, 550℃로 예열하고, 예열된 순수와 라인혼합기에서 생성된 혼합침전물을 가압상태에서 연속식 라인 반응기에 펌핑하여 순간적으로 혼합하여 온도가 400℃가 되도록 하고 10초 이내로 체류시켰다. 반응 후 생성된 슬러리를 냉각하고 입자를 분리하였다. 분리한 입자를 100℃ 오븐에서 건조하였다. 건조 입자는 725℃, 1000℃, 1100℃의 산화로(furnace)에서 6시간씩 각각 하소시켰다. 건조시료 및 725℃, 1000℃, 1100℃에서 하소시킨 시료의 비표면적(BET)은 각각 120, 95, 67, 50m<sup>2</sup>/g 으로 나타났다.

비교예 1-3

알루미늄질산염을 가하지 않은 것만 제외하고 실시예 1, 2, 3과 동일하게 합성하였다. 비표면적이 71m<sup>2</sup>/g 인 보에마이트(상업용)를 각각 물비로 1:1, 1:4, 1:9로 혼합한 후 725℃, 1000℃, 1100℃의 산화로(furnace)에서 6시간씩 각각 하소시켰다. 혼합시료 및 725℃, 1000℃, 1100℃에서 하소시킨 시료의 비표면적(BET)은 표1에 나타내었다.

**【표 1】**  
각 시료의 비표면적(BET)

	실시예 1	비교예 1		실시예 2	비교예 2		실시예 3	비교예 3	
		A	B		A	B		A	B
건조시료	150	120	95	106	125	73	120	130	67

725℃	95	70	70	95	80	65	95	75	62
1000℃	48	22	40	65	44	54	67	25	53
1100℃	30	8	15	45	20	32	50	7	31

A. 보에마이트 혼합 전 / B. 보에마이트 혼합 후

이상에서 알 수 있는 바와 같이 알루미늄과 단순 혼합한 경우에 비해 고온, 특히 1000℃ 이상의 고온 하소 후에 비표면적이 높게 유지되는 것을 알 수 있다.

**발명의 효과**

앞의 실시 예를 보아 알 수 있듯이, 본 기술을 사용함으로써 종래의 산소저장 물질보다 고온 하소 후에도 비표면적이 매우 커서 내열성이 우수한 산소저장 나노입자 산화물을 얻을 수 있다. 본 금속산화물은 본 발명을 통해 개시하는 고온고압의 연속 공정을 통해 제조되기 때문에 합성시 결정자 크기가 나노 크기이면서도 결정화도가 매우 우수하다. 또한, 본 발명의 방법에 의해 합성되는 과정에서 일부의 알루미늄이 산화세륨 격자에 혼합, 침착 또는 고용화되어 산화세륨 자체의 내열성도 증대시키는 것으로 생각된다. 따라서, 본 금속산화물은 산화세륨과 산화알루미늄의 단순 혼합체에 비해 고온 노출시에도 입자 크기가 안정하게 유지되고, 비표면적의 감소가 작은, 즉, 아주 우수한 내열성을 나타내게 된다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 실시예 1에서 합성된 금속산화물의 주사전자현미경 사진(100,000배 확대)이다.

(a)합성 그대로, (b)600℃ 하소 후, (c)1000℃ 하소 후

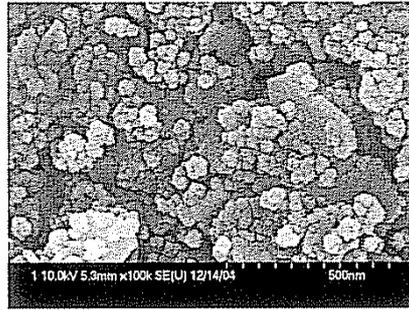
도 2는 실시예 2에서 합성된 금속산화물의 주사전자현미경 사진(100,000배 확대)이다.

(a)합성 그대로, (b)600℃ 하소 후, (c)1000℃ 하소 후

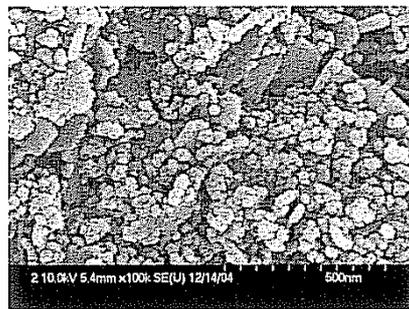
**도면**

도면1

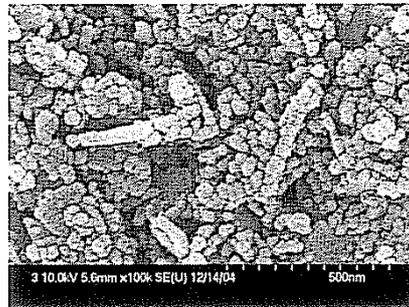
(a)



(b)

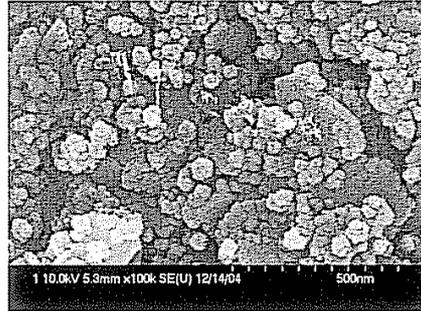


(c)

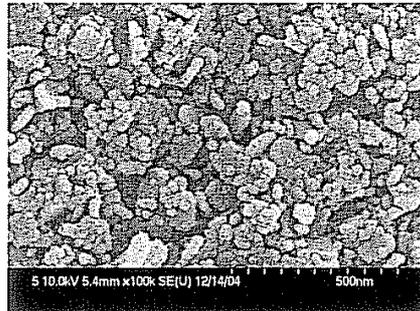


도면2

(a)



(b)



(c)

