



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월14일
 (11) 등록번호 10-1041272
 (24) 등록일자 2011년06월07일

(51) Int. Cl.
C01F 17/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0092342
 (22) 출원일자 2006년09월22일
 심사청구일자 2008년09월17일
 (65) 공개번호 10-2008-0026999
 (43) 공개일자 2008년03월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040074794 A*
 KR1020010074200 A
 KR100149935 B1
 KR1020060113797 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20
 (72) 발명자
정상윤
 대전 중구 대흥동 310-1
최상순
 강원 삼척시 사직동 원조 아파트 102동 508호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 18 항

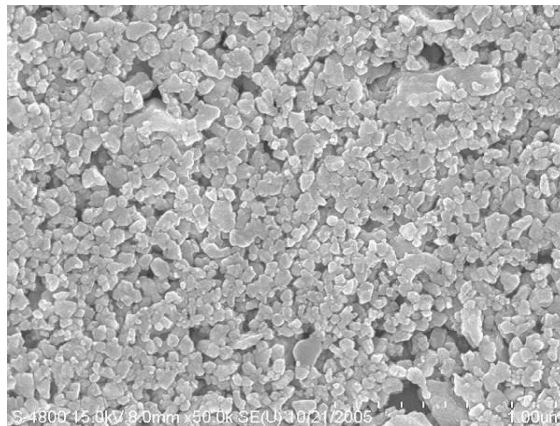
심사관 : 이진홍

(54) 산화세륨 나노 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화세륨 나노 분말의 제조방법에 관한 것으로, 그 제조방법은 세륨염과 카보네이트 반응체를 수용액 하에서 반응시켜 탄산세륨 침전물을 생성하고, 생성된 탄산세륨 침전물을 세척, 제1차 분쇄, 건조, 소성, 제2차 분쇄 및 여과하는 단계를 포함하여 이루어진다. 본 발명에 따른 산화세륨 나노 분말의 제조방법은 수십 내지 수백 나노 크기의 균일한 산화세륨 나노 분말을 용이하게 제조할 수 있고, 산화세륨 거대 입자를 효과적으로 제거할 수 있으며, 상기 세척, 분쇄 등의 개별적인 단계를 연속공정으로 수행할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

김장열

대전 대덕구 범2동 선비마을1단지아파트 106동
2003호

최은미

대전 서구 둔산동 아너스빌 2008호

최정욱

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 210동 301호

특허청구의 범위

청구항 1

세륨염과 카보네이트 반응체를 수용액 하에서 반응시켜 탄산세륨 침전물을 생성하는 단계;
 생성된 탄산세륨 침전물을 세척하는 단계;
 세척된 탄산세륨을 제1차 분쇄하는 단계;
 제1차 분쇄된 탄산세륨을 건조하는 단계;
 건조된 탄산세륨을 소성하여 산화세륨을 제조하는 단계;
 제조된 산화세륨을 제2차 분쇄하는 단계; 및
 제2차 분쇄된 산화세륨을 여과하는 단계;를 포함하여 이루어지며, 상기 세륨염과 카보네이트 반응체의 몰비는 1 : 1 내지 20 : 1인 것임을 특징으로 하는 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 세척단계, 제1차 분쇄 단계, 건조 단계, 소성 단계, 제2차 분쇄 단계 및 여과 단계는 연속공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
 세척단계는 로터리 필터를 이용하여 연속공정으로 수행되고, 제1차 분쇄 단계는 연속식 볼밀을 이용하여 연속공정으로 수행되며, 건조 단계는 스프레이 드라이어를 이용하여 연속공정으로 수행되고, 소성 단계는 로터리 킬른을 이용하여 연속공정으로 수행되며, 제2차 분쇄 단계는 연속식 볼밀을 이용하여 연속공정으로 수행되고, 여과 단계는 로터리 필터를 이용하여 연속공정으로 수행됨을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 세륨염은 세륨 나이트레이트, 세륨 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 카보네이트 반응체는 요소, 탄산암모늄, 중탄산암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,
 세척단계에 있어 세척되는 용액은 탄산세륨 침전물을 포함하는 반응용액과 물이 1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 혼합된 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서,

세척단계에 있어 세척되는 용액의 투입속도는 0.1 내지 10L/min임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

세척단계에 있어 로터리 필터의 투입압력이 0.1 내지 10MPa인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 10

제2항 또는 제3항에 있어서,

제1차분쇄 단계에 있어 분쇄되는 용액의 투입속도는 0.05 내지 50L/min이고, 교반속도는 1 내지 10000 rpm인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 11

제2항 또는 제3항에 있어서,

건조단계에 있어 건조되는 용액의 투입속도는 0.05 내지 5L/min이고, 교반속도는 1 내지 20000 rpm인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

건조단계에 있어 스프레이 드라이어의 입구온도는 100 내지 350℃이고, 출구온도는 100 내지 200℃인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 13

제2항 또는 제3항에 있어서,

소성단계에 있어 소성되는 탄산세륨의 투입속도는 1 내지 1000g/min인 것임을 특징으로 하는 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 14

제3항에 있어서,

소성단계에 있어 소성 온도는 300 내지 1000℃이고, 소성되는 탄산세륨 분말의 투입 회전속도는 0.1 내지 50 rpm이며, 로터리 킬른의 회전속도는 0.1 내지 30rpm인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

제2차 분쇄단계는 제2차 분쇄용액의 pH가 6 내지 8의 범위로 조절되면서 수행됨을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 16

제2항 또는 제3항에 있어서,

제2차 분쇄단계에 있어 제2차 분쇄되는 용액의 투입속도는 0.05 내지 50L/min이고, 교반속도는 1 내지 10000 rpm인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

여과단계에 있어 여과되는 용액은 제2차 분쇄된 산화세륨 용액과 물이 1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 혼합된 혼합액인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 18

제2항 또는 제3항에 있어서,

여과단계에 있어, 여과되는 용액의 투입속도는 0.1 내지 10L/min인 것임을 특징으로 하는 산화세륨 나노분말의 제조방법.

청구항 19

제3항에 있어서,

여과단계에 있어 로터리 필터의 투입압력은 0.1 내지 10MPa인 것임을 특징으로 하는, 산화세륨 나노분말의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0010] 본 발명은 산화세륨 나노분말의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 세척, 분쇄, 건조 등의 개별 단계를 연속공정으로 수행하여 수십 내지 수백 나노 크기의 균일한 산화세륨 나노 분말을 용이하게 제조할 수 있는 산화세륨 나노분말의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 산화세륨 나노 분말은 유리의 색지움 및 연마용으로 사용되는 외에 촉매, 자성체 등 합금으로도 많이 사용되고 있으며, 최근 반도체 산업이 발전하여 고집적 반도체가 요구됨에 따라 반도체의 제조공정 중의 하나인 STI(shallow trench isolation) 화학기계연마 평탄화 공정(chemical mechanical planarization: CMP)에 사용되는 연마슬러리(slurry)의 주성분으로 주목 받고 있다.

[0012] 산화세륨 입자(분말)의 합성방법으로는 종래 밀링법, 수열합성법, 침전법등이 있다. 밀링법은 기계적 분쇄와 화학적 반응에 의해 질화탄산염을 산화세륨 입자로 변환시키는 방법으로서, 염화나트륨 등의 희석제를 출발물질에 혼합하여 반응시키는데, 이로 인해 반응 후 잔존하는 희석제를 제거해야 하는 단점이 있다. 상기 수열합성법은 입자의 크기를 제어하기에 용이한 방법으로서, 수십 나노미터의 산화세륨 입자 제조시 많이 사용되나 고온, 고압의 반응조건 때문에 상업화가 어렵다는 단점이 있다. 이에 따라 상기 침전법이 주로 사용되고 있으며, 이는 출발물질로 물에 대한 용해도가 높은 질화물, 염화물, 황산화물 등의 염을 수용액에 용해시키고 염기와 함께 반응시켜 침전물을 얻고 이를 소성하여 최종 산화세륨 산화물을 얻는 방법으로서, 반응조건이 제어가 용이하고 제조방법이 간단하다는 장점이 있으나, 소성하여 얻어지는 산화세륨 입자의 크기가 수십 nm 내지 수 μm로서, 입경이 균일하지 않다는 단점이 있다. 기타 산화세륨 입자의 제조방법으로서, 마이크로파를 이용하여 균일한 구형의 산화세륨 입자를 제조하는 방법, 초임계 조건에서 연속공정에 의해 산화세륨 입자를 제조하는 방법 등이 제시되고 있으나, 상기 방법들도 상업화하기 어렵다는 단점이 있어, 실제 공정에 적용하기에는 적합하지 않다는 문제가 있다.

[0013]

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0014] 따라서 본 발명의 목적은 수십 내지 수백 나노 크기의 균일한 산화세륨 나노 분말을 용이하게 제조할 수 있는 산화세륨 나노분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 산화세륨 거대 입자를 효과적으로 제거할 수 있는 산화세륨 나노분말의 제조방

법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 산화세륨 입자의 제조를 위한 세척, 분쇄, 건조, 소성, 분쇄, 여과 단계 등의 개별 단계를 각각 연속공정으로 수행할 수 있는 산화세륨 나노분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0017]

발명의 구성 및 작용

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 세륨염과 카보네이트 반응체를 수용액 하에서 반응시켜 탄산세륨 침전물을 생성하는 단계; 생성된 탄산세륨 침전물을 세척하는 단계 세척된 탄산세륨을 제1차 분쇄하는 단계; 제1차 분쇄된 탄산세륨을 건조하는 단계; 건조된탄산세륨을 소성하여 산화세륨을 제조하는 단계; 제조된 산화세륨을 제2차 분쇄하는 단계; 및 제2차 분쇄된 산화세륨을 여과하는 단;계를 포함하여 이루어지는 산화세륨 나노분말의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 세척, 제1차 분쇄, 건조, 소성, 제2차 분쇄 및 여과단계를 각각 연속 공정으로 수행할 수 있는 산화세륨 나노분말의 제조방법을 제공한다.

[0020]

[0021] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명에 따라 산화세륨 나노분말을 제조하기 위해서는 먼저 세륨염과 카보네이트 반응체를 수용액 하에서 반응시켜 탄산세륨 침전물을 생성하는 단계를 수행한다. 산화세륨 나노분말은 평균입경이 수십~수백 nm인 산화세륨 분말을 말한다. 상기 세륨염은 예를 들면 세륨 나이트레이트, 세륨 아세테이트, 이들의 혼합물 등일 수 있다. 상기 카보네이트 반응체는 예를 들면 요소, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 이들의 혼합물 등일 수 있다. 수용액 하에서의 상기 세륨염의 농도는 예를 들면 1 내지 10M이며, 세륨염과 카보네이트 반응체는 예를 들면 몰비로 1:1 내지 20:1이다. 세륨염의 농도가 1M 미만이면 반응이 수행되는 동안 핵 생성 후 결정성장이 충분히 이루어지기 전에 세륨염의 농도가 낮아져 더 이상의 결정성장이 이루어지지 않을 우려가 있고, 세륨염의 농도가 10M을 초과하면 불균일 침전에 의하여 탄산세륨 분말의 크기 분포가 커지게 될 우려가 있으며, 상기 세륨염과 카보네이트 반응체의 혼합 몰비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 수율이 낮아지거나 반응용액이 용해되지 않을 수 있다는 문제가 있다. 반응온도는 예를 들면 20 내지 100℃이며, 반응온도가 20℃ 미만이면 반응시간이 길어지는 문제가 있고, 100℃를 초과하면 용매인 물의 증발량이 많아 반응이 원활하게 수행되지 않는 문제가 있다. 반응압력은 바람직하게는 상압이다. 반응시간은 특별히 한정되지 않으나, 너무 짧으면 수율이 낮고, 너무 길면 특별한 장점 없이 경제적으로 불리할 뿐이며, 예를 들면 24시간 정도일 수 있다.

[0023] 다음으로 생성된 탄산세륨 침전물을 세척하는 단계를 수행한다. 본 세척단계는 예를 들면 로터리 필터(rotary filter), 원심분리기 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 공정으로 수행될 수 있다. 연속공정이란 회분식 공정에 대비되는 것이다. 회분식 공정이란 공정장치에 물질을 유입하고, 소정의 단계를 수행한 후, 단계가 완료된 물질을 장치에서 유출하는 공정으로서, 물질의 유입과 유출이 비연속적으로 수행된다. 이에 반하여, 연속 공정은 통상적인 연속공정으로서, 공정장치 내 물질이 유입되고, 유입된 물질은 공정장치 내에 일정시간 동안 체류한 후 유출되는 공정으로서, 공정 장치 내에 유입된 물질은 체류하는 시간 동안 소정의 단계가 수행되는 공정이며, 특히 물질 시간당 유입질량과 시간당 유출질량이 동일한 경우를 말한다. 세척되는 용액은 상기 반응단계에서 얻어진 탄산세륨 침전물을 포함하는 용액을 그대로 사용할 수도 있고, 반응용액을 물로 희석한 희석액을 사용할 수도 있다. 희석하는 경우, 반응용액:물의 혼합비는 중량비로 1:0.1 내지 1:10인 것이 바람직하며, 혼합비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 투입되는 용액의 양이 너무 많아져서 수율이 저하되거나, 여액에분말이 섞여 나올 우려가 있다. 세척되는 용액의 투입속도는 예를들면 0.1 내지 10L/min일 수 있으며, 0.1L/min 미만이면 공정시간이 너무 길어질 우려가 있고, 10L/min을 초과하면 슬러리와 여액의 분리수율이 너무 낮아질 우려가 있다. 로터리 필터(rotary filter)의 투입압력은 예를 들면 0.1 내지 10MPa일 수 있으며, 투입압력이 상기 범위를 벗어나면 슬러리와 여액이 충분히 분리되지 않고 그대로 나오게 될 우려가 있다.

[0024] 다음으로 세척된 탄산세륨을 제1차 분쇄하는 단계를 수행한다. 본 단계인 제1차 분쇄단계는 연속식 볼밀, 어트리션 밀(attrition mill) 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 공정으로 수행될 수 있다. 상기 연속

식 불밀은 일본 코토부키 인더스트리 사(kotobuki industry co.) 사의 아펙스 밀(apex mill)을 사용할 수 있다. 제1차 분쇄되는 용액은 상기 세척단계에서 얻어진 탄산세륨을 포함하는 용액을 그대로 사용할 수도 있고, 반응용액을 물로 희석한 희석액을 사용할 수도 있다. 희석하는 경우, 반응용액:물의 혼합비는 중량비로 1:0.1 내지 1:20인 것이 바람직하며, 혼합비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 투입되는 용액의 양이 너무 많아져서 수율이 저하될 우려가 있다. 상기 분쇄단계에 있어서, 제1차 분쇄되는 용액의 투입속도는 예를 들면 0.05 내지 50L/min일 수 있고, 교반속도는 1 내지 10000 rpm일 수 있다. 투입속도 및 교반속도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 분쇄속도가 매우 느리거나 입자가 충분하게 분쇄되지 않는 문제가 있다.

[0025] 다음으로 제1차 분쇄된 탄산세륨을 건조하는 단계를 수행한다. 본 단계인 건조단계는 스프레이 드라이어(spray dryer), 필터 드라이어(filter dryer) 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 건조공정으로 수행될 수 있다. 건조되는 용액의 투입속도는 0.05 내지 5L/min일 수 있고, 교반속도는 1 내지 20000 rpm일 수 있다. 투입속도 및 교반속도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 건조속도가 매우 느리거나 입자가 완전하게 건조되지 않고 투입 라인이 막히는 문제점이 있다. 건조 공정 시 스프레이 드라이어(spray dryer)의 입구온도는 100 내지 350 °C, 출구온도는 100 내지 200°C일 수 있으며, 온도가상기 범위를 벗어나는 경우에는 입자가 완전하게 건조되지 않고 배출되거나 스프레이 드라이어(spray dryer)에 무리가 간다는 문제점이 있다.

[0026] 다음으로 건조된 탄산세륨을 소성하여 산화세륨을 제조하는 단계를 수행한다. 본 단계인 소성 단계는 로터리 킬른(rotary kiln), 벨트 퍼니스(belt furnace) 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 공정으로 수행될 수 있다. 소성되는 탄산세륨 분말의 투입속도는 예를 들면 1 내지 1000g/min일 수 있으며, 투입속도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 소성 속도가 매우 느리거나 입자가 소성되지 않고 배출될 우려가 있다. 본 소성단계는 예를 들면 300 내지 1000°C에서 투입 회전속도는 0.1 내지 50 rpm, 킬른(kiln) 회전속도는 0.1 내지 30rpm로 교반하여 수행될 수 있다. 소성 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우 산화세륨이 제조되지 않거나 고온으로 인하여 로터리 킬른(rotary kiln)에 무리가 갈 수 있다.

[0027] 다음으로 제조된 산화세륨을 제2차 분쇄하는 단계를 수행한다. 본 단계인 제2차 분쇄 단계는 연속식 불밀, 어트리션 밀(attrition mill) 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 공정으로 수행될 수 있다. 상기 연속식 불밀은 일본 코토부키 인더스트리 사(kotobuki industry co.) 사의 아펙스 밀(apex mill)을 사용할 수 있다. 제2차 분쇄단계에서 분쇄되는 산화세륨은 물 등의 용매에 혼합되어 연속식 불밀 등의 연속공정장치에 유입되어 분쇄될 수 있다. 산화세륨:물의 혼합비는 중량비로서 예를 들면 1:1 ~ 1:100일 수 있으며, 혼합비가 상기 범위를 벗어나는 경우, 분쇄 수율이 저하될 우려가 있다. 본 제2차 분쇄단계는 산화세륨과 용매 혼합물의 pH가 6 내지 8의 범위로 조절되면서 수행되는 것이 바람직하며, pH가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 용액이 균일하게 분산되지 않고 입자의 응집이 과도하게 나타난다는 문제점이 있다. pH 조절은 암모니아수, 수산화나트륨, 질산 등의 염기 또는 산을 사용하여 수행될 수 있다. 제2차 분쇄되는 용액의 투입속도는 0.05 내지 50L/min일 수 있고, 교반속도는 1 내지 10000 rpm일 수 있으며, 투입속도 및 교반속도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 분쇄속도가 매우 느리거나 입자가 충분하게 분쇄되지 않을 우려가 있다.

[0028] 다음으로 제2차 분쇄된 산화세륨을 여과하는 단계를 수행한다. 본 여과 단계는 로터리 필터(rotary filter), 원심분리기 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 연속 공정으로 수행될 수 있다. 여과되는 용액은 상기 제2차 분쇄단계에서 얻어진 산화세륨 용액을 그대로 사용할 수도 있고, 물과 혼합한 희석액을 사용할 수도 있다. 희석되는 경우 제2차 분쇄된 산화세륨 용액과 물은 예를 들면 1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 혼합될 수 있으며, 혼합비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 투입되는 용액의 양이 너무 많아져 분쇄 수율이 저하되거나 여액에 분말이 섞여 나올 우려가 있다. 여과되는 용액의 투입속도는 0.1 내지 10L/min일 수 있으며, 투입속도가 0.1L/min 미만인 경우에는 공정시간이 너무 길어질 우려가 있으며, 10L/min을 초과하는 경우에는 슬러리와 여액의 분리효율이 낮아질 우려가 있다. 본 여과 단계에 있어서 로터리 필터(rotary filter)의 투입압력은 예를 들면 0.1 내지 10MPa일 수 있으며, 투입압력이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 슬러리와 여액이 충분히 분리되지 않고 그대로 나오게 될 우려가 있다.

[0029] 다음으로 필요에 따라 여과된 산화세륨 용액을 건조하여 산화세륨 분말로 제조될 수도 있다. 본 건조단계는 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 수행될 수도 있으며, 또한 상기 제1차 분쇄된 탄산세륨을 건조하는 단계와 동일한 방법으로 수행될 수도 있다.

[0030] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] [실시예]

[0032] 탄산세륨 침전물 생성 단계

[0033] 200L의 G/L(glass lined) 반응기에 세륨 나이트레이트 39.02 kg과 물 30 kg을 투입하고 100 rpm의 교반 속도로 20분간 교반하여 완전히 용해하였다. 이와 별도로 요소 16.22 kg과 물 30 kg을 혼합하고 100 rpm의 교반속도를 유지하면서 교반하여 완전히 용해한 후, 혼합용액을 상기 반응기에 투입하였다. 다음으로 반응물을 1.0 μ m의 세공을 가진 필터를 통해서 30분간 순환 여과하여 반응물의 불순물을 제거한 후 100rpm의 교반속도를 계속 유지하면서 반응기의 내부온도를 96 $^{\circ}$ C로 승온하였다. 이 때, 승온속도는 약 1시간 동안 20 $^{\circ}$ C에서 반응 온도인 96 $^{\circ}$ C까지 도달하도록 하였다. 반응물이 반응온도인 96 $^{\circ}$ C에 도달한 때부터 100rpm의 교반속도를 계속 유지하면서 24시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이종결된 후, 반응물을 배출시키고 자연 냉각시켜 탄산세륨 침전물을 생성하였다. 상기 반응 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 1에 나타낸 바와 같이 20nm~2 μ m의 탄산세륨입을 확인할 수 있었다.

[0034] 세척단계

[0035] 상기 반응단계에서 얻어진 탄산세륨 침전물을 포함하는 용액 60kg을 물 60kg에 용해하였고, 용액을 로터리 필터(rotary filter) 장치를 통하여 투입압력 0.5Mpa, 용액의 투입속도 1.7L/min의 조건에서 6회 순환시켰다. 여액 쪽에 분말이 섞이지 않고 슬러리와 여액이 잘 분리되었고 여과 시작 30분 후부터 제품이 나오기 시작했다. 상등액의 이온 전도도가 500 μ s 이하이면 세척이 완료된 것으로 기준을 정했고 6회 순환 후 이온 전도도 측정 결과 260 μ s로 충분히 세척이 된 것을 확인할 수 있었다.

[0036] 제1차 분쇄 단계

[0037] 상기 세척단계에서 얻어진 탄산세륨 용액 500g을 물 4500g에 용해하였고, 아펙스 밀(apex mill) 장치를 통하여 1500rpm의 속도로 교반하면서 투입속도 0.3L/min의 조건에서 8회 순환시켰다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도2에 나타낸 바와 같이 20nm~1 μ m의 탄산세륨입을 확인할 수 있었다.

[0038] 건조단계

[0039] 상기 제1차 분쇄단계에서 얻어진 탄산세륨 용액 5000g을 스프레이 드라이어(spray dryer) 장치를 통하여 13300rpm의 속도로 교반하면서 입구온도 250 $^{\circ}$ C, 출구온도 130 $^{\circ}$ C, 투입속도 0.08L/min의 조건에서 건조 공정을 실시하였다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도3에 나타낸 바와 같이 20~50 μ m의 구형으로 응집된 탄산세륨입을 확인할 수 있었다.

[0040] 소성단계

[0041] 상기 건조단계에서 얻어진 탄산세륨 분말을 로터리 킬른(rotary kiln) 장치를 통하여 투입 회전속도 5.3rpm, 킬른(kiln) 회전속도 2.3rpm, 소성 온도 700 $^{\circ}$ C, 분말 투입속도 50g/min의 조건에서 소성 공정을 실시하였다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 4에 나타낸 바와 같이 20nm~1 μ m의 산화세륨입을 확인할 수 있었다.

[0042] 제2차 분쇄 단계

[0043] 상기 소성단계에서 얻어진 산화세륨 분말 50g을 물 950g에 용해한 후 암모니아수를 첨가하여 pH를 7로 조절하고 다시 용해하였다. 다음으로 아펙스 밀(apex mill) 장치를 통하여 1500rpm의 속도로 교반하면서 투입속도 0.3L/min의 조건에서 8회 순환시켰다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 5에 나타낸 바와 같이 20nm~500nm의 산화세륨입을 확인할 수 있었고, 아큐사이저(accusizer)로 관찰한 결과 도 9에 나타낸 바와 같이 500nm 이상의 거대 입자는 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0044] 여과단계

[0045] 상기 제2차 분쇄 단계에서 얻어진 산화세륨 용액 1000g을 물 1000g에 용해하였다. 로터리 필터(rotary filter) 장치를 통하여 투입압력 0.5Mpa, 용액의 투입속도 1.7L/min의 조건에서 1시간 동안 순환시켰다. 여액 쪽에 분말이 섞이지 않고 슬러리와 여액이 잘 분리되었다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 6에 나타낸 바와 같이 20nm~200nm의 산화세륨입을 확인할 수 있었다.

[0046] [비교예 1]

[0047] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1의 세척단계에서 얻어진 탄산세륨을 제1차 분쇄단계를 수행하지 않고, 실시예 1의 건조단계 및 소성단계와 동일한 방법으로 건조 및 소성단계를 수행하였고, 다음으로 제트 밀(jet mill) 장치를 통하여 투입 공기(air) 압력 0.6Mpa, 투입속도 6g/min의 조건에서 2회 순환시켰다. 실험 중 분말이 수분에 노출되어 응집되는 현상이 발생했고 기기 내부에 입자가 묻치는 현상이 나타났다. 상기 공정 결과 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 7에 나타낸 바와 같이 20nm~1 μ m의 산화세륨입을 확인할 수 있었다.

[0048] [비교예 2]

[0049] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1의 세척단계에서 얻어진 탄산세륨 용액에 대하여 실시예 2의 제1차 분쇄단계를 수행하지 않고, 실시예 1의 건조단계, 소성단계, 제2차 분쇄 단계와 동일한 방법으로 수행하였다. 생성된 반응물을 FE-SEM으로 관찰한 결과 도 8에 나타낸 바와 같이 20nm~1 μ m의 탄산세륨입을 확인할 수 있었고, 아큐사이저(accusizer)로 관찰한 결과 도 9에 나타낸 바와 같이 1 μ m 이상의 거대 입자는 거의 나타나지 않으나 500nm~1 μ m의 입자들은 많이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0050] 상기 실시예의 반응단계, 제1차 분쇄단계, 건조단계에서 얻어진 탄산세륨과 소성단계, 제2차 분쇄단계, 여과단계에서 얻어진 산화세륨, 비교예 1 내지 2에서 얻어진 산화세륨의 평균입경, 입자 형태 및 입자구조를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 탄산세륨 및 산화세륨의 입자구조는 XRD 분석에 의해 측정하였다.

[0051] [표 1]

	반응	세척	제1차 분쇄	건조	소성	제2차 분쇄	여과
실시예	○	○	연속식 볼밀	○	○	연속식 볼밀	○
비교예 1	○	○	X	○	○	제트 밀	X
비교예 2	○	○	X	○	○	연속식 볼밀	X

[0053] [표 2]

구분	평균입경	입자형태	입자구조
실시예(반응단계)	20 nm~2 μ m	rod 형태 + 구형	Ce ₂ O(CO ₃) ₂ H ₂ O
실시예(제1차 분쇄단계)	20 nm~1 μ m	rod 형태 + 구형	Ce ₂ O(CO ₃) ₂ H ₂ O

실시예(건조단계)	20 μm ~50 μm	응집된 구형	$\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$
실시예(소성단계)	20 nm~1 μm	rod 형태 + 구형	CeO_2
실시예(제2차 분쇄단계)	20 nm~500 nm	rod 형태 + 구형	CeO_2
실시예(여과단계)	20 nm~200 nm	구형	CeO_2
비교예 1	20 nm~1 μm	rod 형태 + 구형	CeO_2
비교예 2	20 nm~1 μm	rod 형태 + 구형	CeO_2

[0055] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명은 건조단계 이전과 소성단계 이후에 연속식 불밀(아팩스 밀)을 이용하여 제1차 및 제2차 분쇄 공정을 실시하므로, 제2차 분쇄 단계에서 얻어진 산화세륨은, 비교예 1에서 얻어진 산화세륨과 비교하여, 입자크기가 현저히 작음을 확인할 수 있다. 또한 본 발명의 분쇄단계는 연속식 불밀(아팩스 밀)을 이용하여 연속 공정으로 수행하므로, 비교예의 제트 밀(jet mill)을 이용한 분쇄 단계와 비교하여, 분말이 수분에 노출되어 응집되는 현상 및 기기 내부에 입자가 뭉치는 현상이 발생하지 않음을 확인하였다.

[0056] 또한 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명은 건조 및 소성단계 이전에 제1차 분쇄단계를 수행하므로, 소성단계 후 제2차 분쇄단계를 수행하여 얻어진 입자의 경우, 비교예 2의 분쇄단계에서 얻어진 입자와 비교하여, 거대 입자의 잔존량이 현저히 감소함을 확인하였으며, 또한 본 발명은 로터리 필터(rotary filter)를 이용하여 연속 공정으로 여과단계를 수행함으로써, 거대한 산화세륨 입자를 용이하게 제거할 수 있음을 확인하였다.

발명의 효과

[0057] 본 발명에 따른 산화세륨 나노분말의 제조방법은 침전법과 밀링법을 이용하여 수십 내지 수백 나노 크기의 균일한 산화세륨 나노 분말을 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있으며, 산화세륨 거대 입자를 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있다.

[0058] 또한 본 발명에 따른 산화세륨 나노분말의 제조방법은 세척, 제1차 분쇄, 건조, 소성, 제2차 분쇄, 여과 단계 등의 개별 단계를, 종래의 회분식 공정이 아닌, 연속공정으로 수행할 수 있으므로, 분말이 응집되는 현상 및 기기 내부에 입자가 뭉치는 현상이 발생하지 않는 장점이 있다.

[0059] 이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 반응단계에서 얻어진 탄산세륨의 SEM 사진(배율: 20,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 2 μm)

[0002] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 제1차 분쇄단계에서 얻어진 탄산세륨의 SEM 사진(배율: 20,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 2 μm)

[0003] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 건조단계에서 얻어진 탄산세륨의 SEM 사진(배율: 1,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 50 μm)

[0004] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 소성단계에서 얻어진 산화세륨의 SEM 사진(배율: 20,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 2 μm)

[0005] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 제2차 분쇄단계에서 얻어진 산화세륨의 SEM 사진(배율: 50,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 1 μm)

[0006] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 여과단계에서 얻어진 산화세륨의 SEM 사진(배율: 50,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 1 μm)

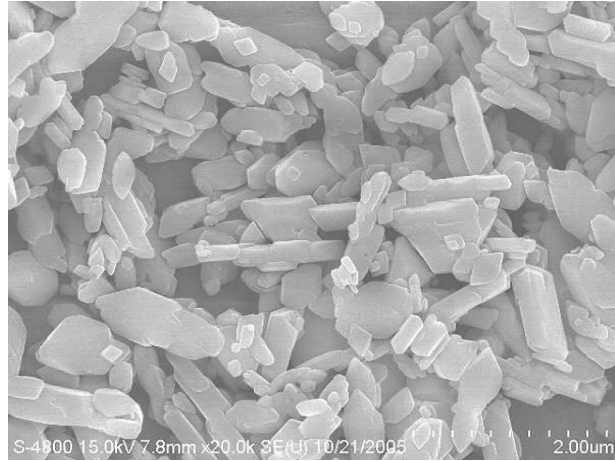
[0007] 도 7은 비교예 1에 의해 제조된 산화세륨의 SEM 사진(배율: 20,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 1 μm)

[0008] 도 8은 비교예 2에 의해 제조된 산화세륨의 SEM 사진(배율: 20,000 배, 스케일 바(scale bar) 길이: 1 μm)

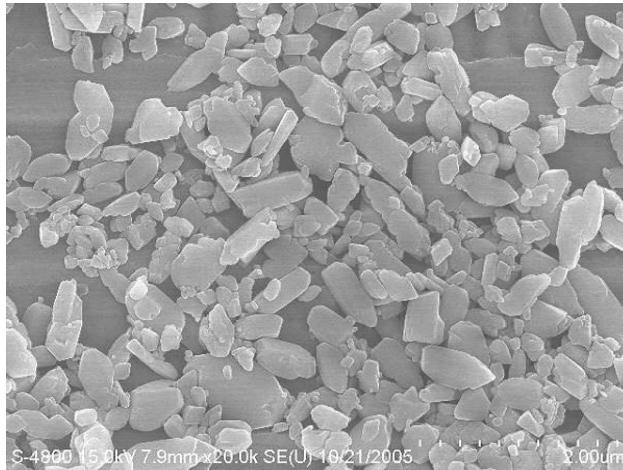
[0009] 도 9는 본 발명 실시예의 제2차 분쇄 단계, 비교예 1, 비교예 2에서 얻어진 산화세륨의 아큐사이저 (accusizer) 그래프

도면

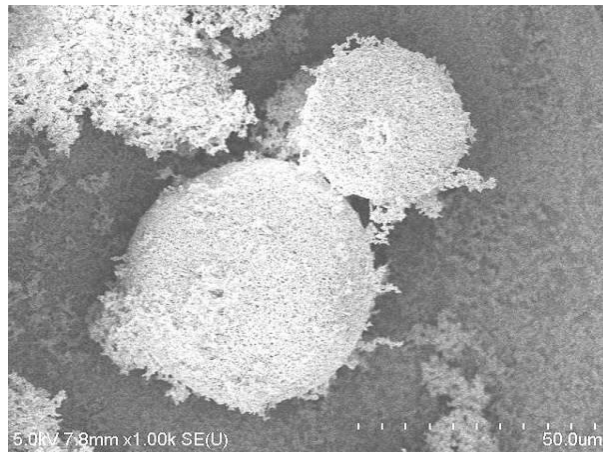
도면1



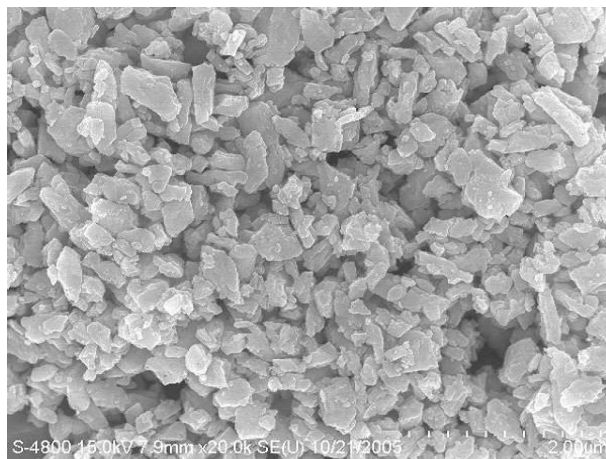
도면2



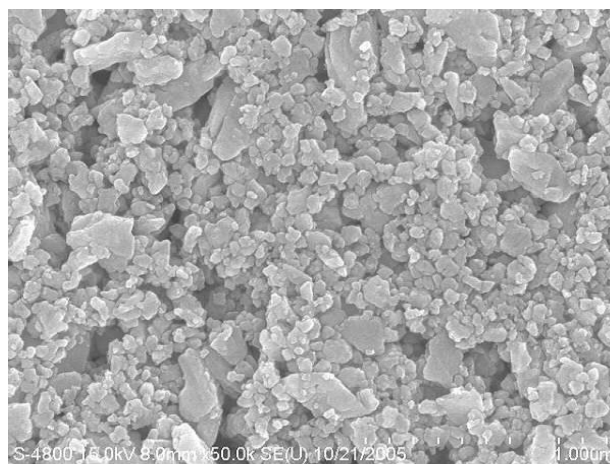
도면3



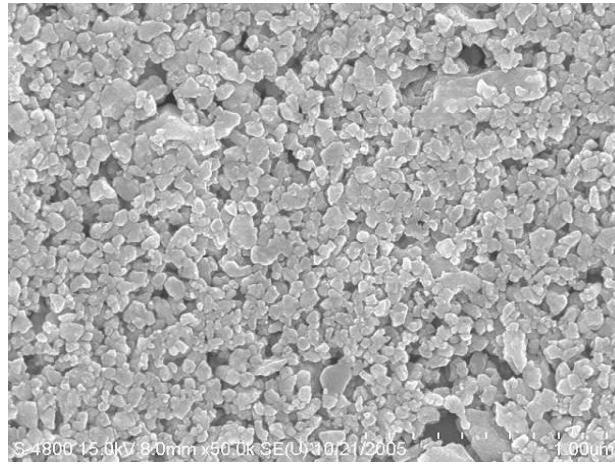
도면4



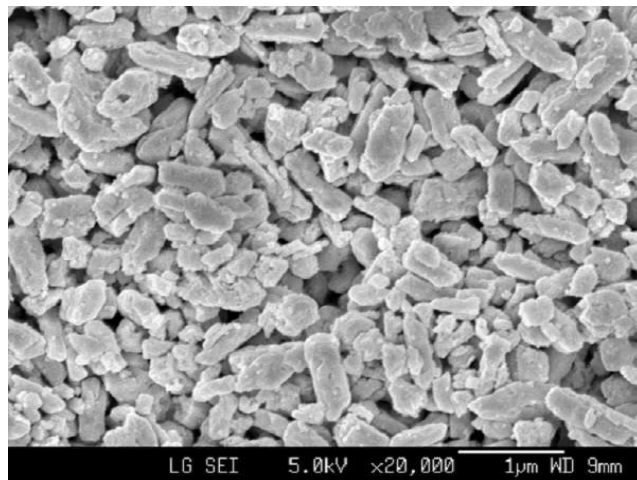
도면5



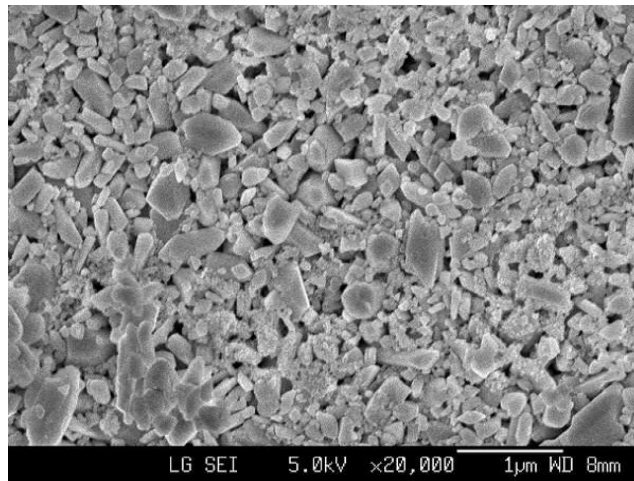
도면6



도면7



도면8



도면9

