



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0093412

(43) 공개일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 25/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0014160

(22) 출원일자 2014년02월07일

심사청구일자 2014년02월07일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김태홍

부산광역시 금정구 중앙대로1929번길 48-1 신동아
아파트 102동 1402호

윤덕기

부산광역시 해운대구 반여로 67 해운대메가센텀한
화꿈에그린아파트 102동 1205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

전체 청구항 수 : 총 5 항

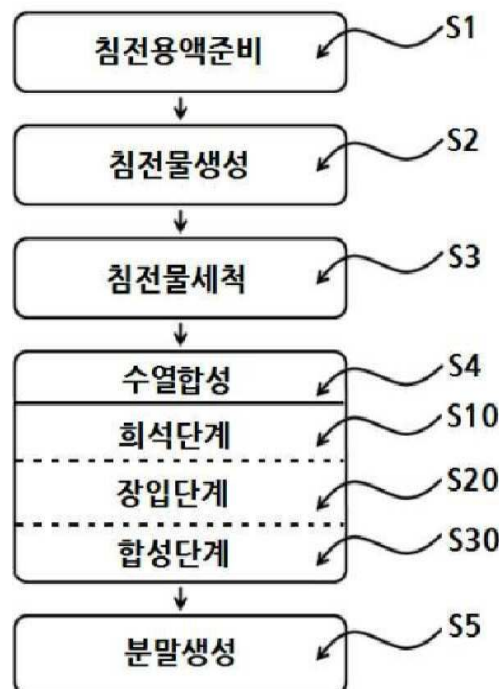
(54) 발명의 명칭 산화지르코늄 분말 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화지르코늄 분말 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 수열합성에서 사용되는 온도보다 낮은 온도에서 초음파 분무를 이용하여 고순도의 나노크기로 균질한 산화지르코늄 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서 지르코닐클로라이드수화물과 수산화나트륨을 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비하는 제 1 단계; 상기 준비한 지르코닐클로라이드수화물 침전용액과 수산화나트륨 침전용액을 이용하여 침전물을 생성하는 제 2 단계; 상기 생성된 침전물을 세척하는 제 3 단계; 상기 세척된 침전물을 수열 합성 하는 제 4 단계; 상기 형성된 생성물을 건조하여 산화지르코늄 분말을 생성하는 제 5 단계;를 포함하되, 상기 제 2 단계에서 침전 용액 중 지르코닐클로라이드수화물 용액은 초음파 분무장치를 통해 미립의 용액 안개를 생성하여, 상기 수산화나트륨 용액에 상기 미립의 지르코닐클로라이드수화물 용액 안개를 투입하여 나노사이즈의 수산화지르코늄 침전물을 생성하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

임형식

부산광역시 남구 우암로2번길 5 현대1차아파트 10
3동 1303호

심영재

경상남도 진주시 진주대로 859 한주럭키아파트 15
동 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-E-7223-010111

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력육성사업기술개발과제

연구과제명 음의 열팽창계수를 갖는 기능성 세라믹 합성 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

지르코닐클로라이드수화물과 수산화나트륨을 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비하는 제 1 단계;
 상기 지르코닐클로라이드수화물 침전용액과 상기 수산화나트륨 침전용액을 이용하여 침전물을 생성하는 제 2 단계;
 생성된 상기 침전물을 세척하는 제 3 단계;
 세척된 상기 침전물을 수열 합성 하는 제 4 단계;
 상기 제 4단계에 의해 형성된 생성물을 건조하여 산화지르코늄 분말을 생성하는 제 5 단계;를 포함하되,
 상기 제 2 단계에서 침전 용액 중 지르코닐클로라이드수화물 용액은 초음파 분무장치를 통해 미립의 용액 안개를 생성하여, 상기 수산화나트륨 용액에 상기 미립의 지르코닐클로라이드수화물 용액 안개를 투입하여 나노사이즈의 수산화지르코늄 침전물을 생성하는 것을 특징으로 하는 산화지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 제 1단계에서 지르코닐클로라이드수화물과 수산화나트륨의 물 비가 1:4내지 1:6이 되도록 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비하는 것을 특징으로 하는 산화지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 제 3 단계에서의 세척은 상기 수산화지르코늄 침전물을 pH 7이 될 때까지 증류수를 이용하여 세척하는 것을 특징으로 하는 산화지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 제 4단계에서의 수열합성은 회석단계, 장입단계, 합성단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 제 4 단계에서는 상기 침전물을 100℃ 내지 200℃에서 3내지 9시간 동안 수열 합성하는 것을 특징으로 하는 산화지르코늄 분말의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 산화지르코늄 분말 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초음파 분무를 이용하여 종래 사용되는 온도보다 낮은 온도에서 수열합성하여 고순도의 나노크기로 균질한 산화지르코늄 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 지르코니아(Zirconia)라고도 불리는 지르코늄다이옥사이드 (Zirconium dioxide)는 파인 세라믹스의

한 종류로서 하얀 결정질의 산화물로, 이것은 금속에 가장 가까운 세라믹 소재로서 우수한 기계적 성질로 인해 금속류의 단점을 보완하여 대체할 수 있는 소재이다. 또한, 밀도가 높고 열팽창률이 금속에 가까워서 금속과의 접합이 가능한 장점이 있다.

[0003] 일반적으로 액상합성법 중 하나로 사용되는 수열합성법은 고온 고압하에서 수산화화합물에서 물을 분리하여 산화물을 합성하는 방법으로 고순도의 입자크기가 적은 균질한 세라믹 분말 제조를 위한 합성법으로 많이 쓰이고 있다.

[0004] 그러나, 종래의 수열합성법은 세라믹 분말을 제조하는 과정에서 단계가 복잡하여 효율성이 떨어지며, 합성시 고온에서 합성을 진행하여야 하므로 높은 온도를 필요로 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1239386호 (2013.02.26)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서 산화지르코늄분말 제조 시 미세한 침전물을 생성하여 제조단계를 간단히 하고 수열합성온도를 낮춰 효율적인 산화지르코늄분말을 생성하는데 그 목적이 있다.

[0007] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서 지르코닐클로라이드수화물과 수산화나트륨을 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비하는 제 1 단계; 상기 준비한 지르코닐클로라이드수화물 침전용액과 수산화나트륨 침전용액을 이용하여 침전물을 생성하는 제 2 단계; 상기 생성된 침전물을 세척하는 제 3 단계; 상기 세척된 침전물을 수열 합성 하는 제 4 단계; 상기 형성된 생성물을 건조하여 산화지르코늄 분말을 생성하는 제 5 단계;를 포함하되, 상기 제 2 단계에서 침전 용액 중 지르코닐클로라이드수화물 용액은 초음파 분무장치를 통해 미립의 용액 안개를 생성하여, 상기 수산화나트륨 용액에 상기 미립의 지르코닐클로라이드수화물 용액 안개를 투입하여 나노사이즈의 수산화지르코늄 침전물을 생성하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0009] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명에 따른 산화지르코늄 분말의 제조방법은 산화지르코늄 분말 제조를 위한 수열합성 시 종래의 수열합성방법에 적용되는 온도보다 낮은 온도에서 수열합성이 가능하도록 하여 효율적인 분말 제조를 가능하며, 초음파 분무를 이용하여 미세한 고순도의 균질한 분말을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 산화지르코늄 분말 제조방법의 순서도이다.

도 2는 기존의 수열합성법에 의해 파우더 포집한 산화지르코늄의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 초음파 침전 후 수열합성법에 의해 파우더 포집한 산화지르코늄의 SEM 사진이다.

도 4는 표준이 되는 산화지르코늄의 XRD 분석 결과이다.

도 5는 본 발명에 따른 초음파 침전 후 수열합성한 산화지르코늄 분말의 XRD 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이상과 같은 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0012] 하기에서는 상기 제시된 산화지르코늄 분말 제조방법을 도면과 실시예를 이용하여 설명한다.
- [0013] <산화지르코늄 분말 제조방법>
- [0014] 도 1은 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법을 보여주는 순서도이다.
- [0015] 먼저, 제 1단계(S1)에서는 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)과 수산화나트륨($NaOH$)을 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비한다. 구체적으로, 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 용액의 Zr^{4+} 이온이 상기 수산화나트륨($NaOH$) 용액의 OH^- 이온과 결합하여 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 생성이 되도록 하기 위하여 혼합시 사용하기 위한 침전 용액을 준비한다.
- [0016] 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)과 수산화나트륨($NaOH$)의 물 비는 1:4내지 1:6이 되도록 각각 증류수에 혼합하여 침전 용액을 준비하는 것이 바람직하다.
- [0017] 이는 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 1몰에 대해, 상기 수산화나트륨($NaOH$)이 4몰 미만일 경우, Zr^{4+} 이온이 완전 결합하기에 그 양이 불충분하며, 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 1몰에 대해, 상기 수산화나트륨($NaOH$)이 6몰을 초과할 경우, 결합할 Zr^{4+} 이온이 적어 비경제적인 문제점이 있다.
- [0018] 따라서, 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 1몰에 대한 수산화나트륨($NaOH$)의 혼합량은 4 내지 6몰로 혼합하는 것이 바람직하므로 상기 제안된 바와 같이 침전 용액을 준비한다.
- [0019] 다음으로, 제 2 단계(S2)에서는 상기 침전 용액을 이용하여 침전물을 생성한다. 구체적으로 상기 제 1 단계(S1)에서 준비된 침전 용액을 이용하여 침전물을 생성한다.
- [0020] 이때 상기 수산화나트륨($NaOH$) 용액은 균일한 혼합을 위하여 마그네틱바를 이용해 자석교반기로 교반 하고, 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 용액은 가습기를 개조한 초음파 분무장치를 통해 초 미립의 용액 안개를 생성한다.
- [0021] 상기 용액 안개는 상기 수산화나트륨($NaOH$) 용액이 교반중인 용기내부에 연결된 관을 통해 투입한다.
- [0022] 상기 지르코닐클로라이드수화물($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 용액 안개는 질소기체를 운반기체로 사용하여 상기 관을 이동한다.
- [0023] 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 생성 시 필요한 소요 시간은 5~7시간이 바람직하고, 이를 통해 균질한 나노크기의 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 생성이 가능하다.
- [0024] 상기 혼합 시간을 5시간 미만으로 할 경우 침전물의 생성이 완료되지 못하는 문제점이 있으며, 7시간을 초과할 경우 침전물 생성에 대한 한계점을 초과하므로 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0025] 다음으로, 제 3단계(S3)에서는 상기 침전물을 증류수를 이용하여 세척한다. 구체적으로, 상기 제 2단계(S2)에서 제조한 침전물을 세척한다.
- [0026] 상기 제 2단계(S2)에서의 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물은 백색의 슬러리상태로 형성되고, 시간이 지남에 따라 침전물이 용기내부의 하단에 가라 앉게 된다.
- [0027] 또한, 상기 용기내부의 상단에는 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$)의 생성에 의해 형성된 Na^+ , Cl^- , OH^- 등의 이온 물질이 함유된 여액이 형성된다.
- [0028] 상기 여액은 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물이 침전을 하고 남은 OH^- 이온으로, 염기성이므로 상기 여액을 따라내고 용액이 pH 7이 될 때까지 증류수를 사용하여 수차례 세척한다.
- [0029] 다음으로, 제 4 단계(S4)에서는 세척한 수산화지르코늄 침전물을 수열합성한다. 구체적으로, 상기 제 3 단계

(S3)에 의해 세척이 완료된 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 슬러리를 회석단계(S10), 장입단계(S20), 합성단계(S30)를 포함하여 수열합성한다.

[0030] 상기 수열합성을 위한 단계에서 먼저, 회석단계(S10)는 세척이 완료된 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 슬러리를 상기 증류수에 회석한다.

[0031] 다음으로, 장입단계(S20)는 회석된 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물 슬러리를 수열합성용기에 장입한다. 이때, 용액의 외부유출이 없도록 나사조립하여 용기내의 압력이 고압으로 유지될 수 있도록 한다.

[0032] 다음으로, 합성단계(S30)상기 수열합성용기에 열을 가하기 위해 히팅맨틀(Heating mantle)속에 넣고, 내부 온도를 100℃ 내지 200℃로 유지 시킨 후 3시간 내지 9시간 동안 수열 합성을 실시한다.

[0033] 상기 수열합성 시, 상기 수열합성용기 내에 마그네틱바를 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물과 같이 장입한 후, 자석교반기를 이용하여 교반 가능하다. 이는, 상기 수열합성 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.

[0034] 상기 수열합성 용기가 밀폐된 상태에서 100℃ 내지 200℃의 온도로 유지하면 용기내의 압력이 증가하여 용기내의 조건이 고온, 고압의 상태가 유지되고, 상기 조건하에서 산화지르코늄(ZrO_2)이 형성된다.

[0035] 상기 수열합성 용기가 100℃ 미만 일 경우 용기내의 압력을 수열합성을 위한 압력으로 유지하기 어려우며, 200℃를 초과할 경우 고온의 필요성으로 인해 효율성이 낮아지는 문제점이 있다.

[0036] 상기 수열합성 시간이 3시간 미만 일 경우 수열합성이 완료되지 못하는 문제점이 발생하며, 9시간을 초과할 경우 수열합성의 한계점을 초과하게 되므로 효율적이 못하므로 상기 제시된 시간 범위로 진행하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 수열합성의 반응식은 $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O$ 이다.

[0038] 다음으로, 제 5 단계(S5)에서는 수열합성을 통해 생성된 산화물을 건조하여 산화지르코늄(ZrO_2) 분말을 제조한다. 구체적으로, 상기 제 4 단계(S4)의 수열합성을 통해 생성된 산화물을 건조하여 산화지르코늄(ZrO_2) 분말을 제조한다.

[0039] 본 발명에서는 하기에 나타난 바와 같이 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법으로 제조한 산화지르코늄 분말과 종래의 수열합성법으로 제조한 산화지르코늄 분말을 비교하여 실험한 실험내용을 상세하게 설명한다.

[0040] [비교예 1]

[0041] 비교예 1은 종래의 수열합성방법으로 250℃의 고온에서 제조한 산화지르코늄 분말이다.

[0042] [실시예 1]

[0043] 실시예 1은 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법으로 제조한 산화지르코늄 분말이다.

[0044] 상기 실시예 및 비교예에서 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법의 효과를 측정하기 위하여 하기와 같이 실험을 수행하여 그 결과를 도 2내지 도 5에 나타내었다.

[0045] ㄱ. 주사현미경(SEM) 촬영

[0046] 본 발명에서는 상기 실시예 및 비교예를 이용하여 주사현미경(SEM)으로 촬영하여 산화지르코늄 분말의 입자를 확인하였다.

[0047] 도 2은 기존의 수열합성법에 의해 파우더 포집한 비교예 1의 SEM 사진이다.

[0048] 도 3는 본 발명에 따른 초음파 침전 후 수열합성법에 의해 파우더 포집한 실시예 1의 SEM 사진이다.

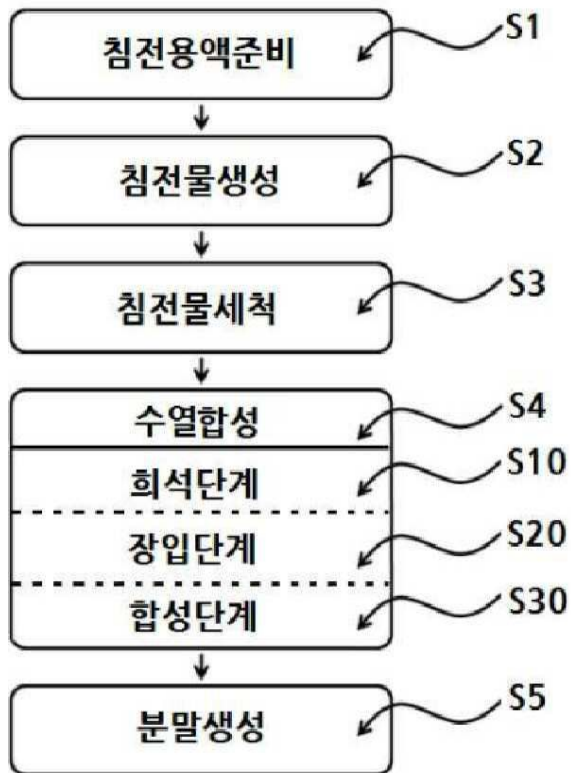
- [0049] 도 2에 도시된 바와 같이, 종래의 수열합성법을 이용한 산화지르코늄 분말은 약 200nm 내지 300nm의 크기의 불균질한 입자가 생성된다.
- [0050] 반면, 도 3의 초음파 분무를 이용하여 상기 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$) 침전물을 수열합성한 경우 약 40nm 내지 60nm의 미세하고 균질한 입자가 생성되는 것을 알 수 있다.
- [0051] 나. XRD 분석
- [0052] 본 발명에서는 표준이 되는 산화지르코늄과 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 실시예 1을 XRD 분석하여 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법으로 제조한 산화지르코늄 분말의 균질성을 확인하였다.
- [0053] 도 4는 표준이 되는 산화지르코늄의 XRD 분석 결과이다.
- [0054] 도 5은 본 발명에 따른 초음파 침전 후 수열합성한 산화지르코늄 분말의 XRD 분석 결과이다.
- [0055] 도 4와 도 5를 비교하면, 상기 수열합성법을 이용해 생성된 산화지르코늄(ZrO_2) 분말을 XRD 분석한 결과와 표준 규격의 산화지르코늄(ZrO_2) 분말의 XRD 결과가 같은 것을 확인 할 수 있다.
- [0056] 이로 인해, 본 발명에 따른 상기 수열합성법을 통해 표준규격과 같은 고순도의 산화지르코늄(ZrO_2) 분말을 미세하고 균질한 형태로 생성 가능함을 확인 할 수 있다.
- [0057] 따라서, 일반적인 수열합성법으로 산화물을 제조하기 위해서는 250℃ 이상의 고온이 필요하지만, 본 발명의 산화지르코늄 분말 제조방법은 초음파분무를 통해 생성된 침전물을 사용하여 수열합성을 실시 할 시, 100℃ 내지 200℃의 온도에서도 수열합성이 가능하며, 고순도의 미세하고 균질한 세라믹 분말의 제조가 가능하다.
- [0058] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0059] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

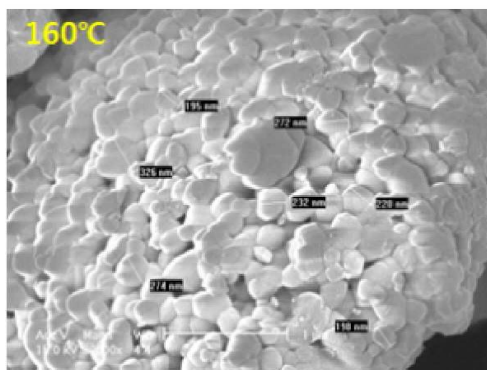
- [0060] S1. 침전 용액 준비 단계
S2. 침전물 생성 단계
S3. 침전물 세척 단계
S4. 수열 합성 단계
S5. 분말 생성 단계
S10. 회석단계
S20. 장입단계
S30. 합성단계

도면

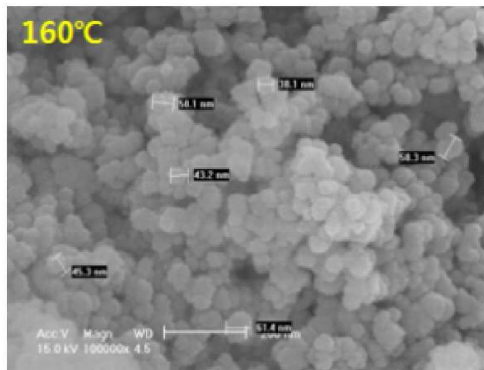
도면1



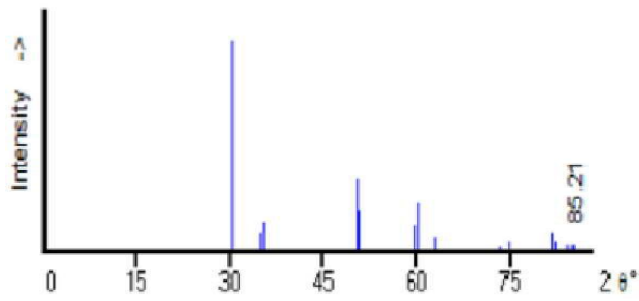
도면2



도면3



도면4



도면5

