



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0076597
(43) 공개일자 2008년08월20일

(51) Int. Cl.

B22F 9/20 (2006.01) B22F 9/30 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) C01G 35/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0016742

(22) 출원일자 2007년02월16일
심사청구일자 2007년02월16일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

원창환

대전 유성구 장대동 월드컵 웨밀리 APT 109-301

원형일

대전 유성구 장대동 월드컵 웨밀리 APT 109-301

(74) 대리인

김원준

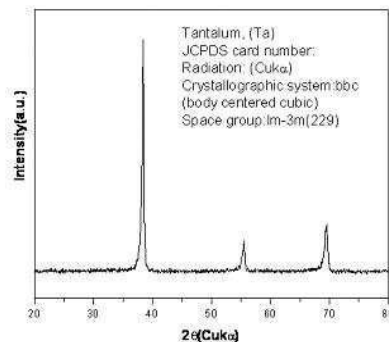
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 자전 연소 반응에 아연 환원제를 이용한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 커패시터, 초경 공구 및 절삭공구, 광학, 내열내식용 등으로 적합한 고순도 탄탈륨 분말 제조방법에 관한 것으로, 산화 탄탈륨 분말과 아연 및 황산 및 염산 혼합물 등을 혼합하여 아르곤가스 압력하에서 반응시켜 이들의 반응시 발생하는 합성반응열에 의해 반응이 자발적으로 전파되어 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법에 있어서,

(A) 분말의 입경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 산화 탄탈륨 분말에 환원제로 $10\mu\text{m}$ 이하인 아연 분말을 혼합기에 넣고(이때 아연의 몰비는 4에서30까지) 지르코니아 볼을 사용하여(분말 ; 볼비를 1:1에서 1:10까지) 24시간 동안 혼합하여 금속분말혼합물을 제조하는 단계와;

(B) 상기 금속 분말 혼합물에 아르곤 가스를 1 내지 100 기압으로 유지하여 열선에 전압을 인가하여 상기 혼합물의 일부를 자전고온 합성이 개시되는 점화온도까지 가열함으로써 반응을 유도하여 탄탈륨덩어리를 제조하는 단계와;

(C) 생성된 탄탈륨 덩어리를 분쇄하는 단계와;

(D) 분쇄한 탄탈륨을 10~30%의 HCl과 H_2SO_4 1:1 혼합 용액에 산처리하는 단계를 거쳐 제조함을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법

청구항 2

자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법에 있어서,

산화 탄탈륨 분말(평균입경: 약 $5\mu\text{m}$, 547g)과 아연 분말(평균입경: 약 $10\mu\text{m}$, 453g)을 지르코니아 볼에 분말 혼합물의 1/2 무게비로 혼합하여 볼밀에서 24시간 혼합하였다. 혼합물을 용기에 넣어 5Mpa의 압력으로 적층한 후 반응기에 넣고, 50기압으로 유지되는 아르곤가스를 충전-진공배출 하는 피징과정을 3회 이상 반복한 후, 반응물의 일부분을 열선을 이용하여 점화시키고 고온에서 자전 반응이 일어나도록 하여 탄탈륨 분말을 생성한 다음,

생성된 탄탈륨과 아연 산화물 분말 1kg에 10%의 산용액(황산 : 염산의 비가 1:1)5ℓ 을 첨가 교반하여 2시간 이상 침출한 후, 수회에 걸쳐 수세하고 80°C 에서 24시간 건조하여 제조함을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 제조된 탄탈륨분말은 입경이 0.03 내지 $5\mu\text{m}$ 정도이고, 순도는 분석결과 99%이상이며, 구형 또는 망상구조임을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 첨가제는 염화나트륨 분말인 것을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 첨가제는 염화칼륨 분말인 것을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법.

청구항 6

제 3항 또는 제 4항에 있어서,

산성용액으로 2시간 이상 산처리하여 산화아연을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 탄탈륨 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 자전고온 합성법을 이용하여 화학적 순도 및 안정성이 높고 입경이 작은 탄탈륨 분말을 경제적인 방법으로 제조하는 방법을 제공한다.
- <7> 탄탈륨은 주기율표의 5족 A에 속하는 전이원소로서 지각 내 함유량은 107ppm정도이며 클라크수는 제 40위로 존재량은 적다. 원자번호 73, 원자량은 180.95, 비중 16.6의 원소로 화학적 안정성이 백금과 유사할 정도로 내식성이 좋다. 전연성이 있으며, 이 전연성은 불순물의 혼입에 따라 현저하게 달라진다. 융점도 $2,997^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높으며 내열성도 뛰어나다. 게다가 탄탈륨은 다른 고용점 금속에 비해 가공이 상온에서 용이한 장점을 지니고 있어 $6\mu\text{m}$ 정도의 두께까지도 압연이 가능하다. 또한 모든 금속 중에서 가장 안정된 양극 산화피막을 가지며 그 피막의 유전율이 알루미늄의 2.7배나 될 정도로 매우 높아 축전지 재료에 아주 적합한 물적 특성을 갖고 있다. 선팅창 계수는 강철의 약 1/2, 동 của 약 2/5정도로 작지만 열 및 전기 전도가 뛰어나다.
- <8> 탄탈륨의 상업적인 제조방법에는 Ta_2O_5 , Mg, Al, Ca, C에 의하여 환원하는 방법, TaCl_5 를 수소로 환원하는 방법, TaCl_5 를 Mg, Na 등의 환원제 금속으로 환원하는 방법, 중간 원료물질인 K_2TaF_7 을 Na에 의해 환원하는 방법, Ta_2O_5 를 기화 Mg으로 환원하는 방법, Ta_2O_5 를 전기화학적으로 환원하는 방법 등이 상용화 또는 실험실적으로 연구되고 있는 방법으로 알려져 있다.
- <9> 그러나 탄소(C)에 의한 환원은 1500°C 이상의 고온을 필요로 하고 Ta_2O_5 를 환원제 금속으로 환원하는 방법은 빠른 반응성 때문에 분말의 입자 크기 및 형상 제어에 어려움이 있다고 알려져 있다.
- <10> 또한 TaCl_5 를 수소로 환원하는 방법은 부생되는 HCl의 부식성으로 인해 공업화에 이르지 못하고 있다. TaCl_5 를 Mg, Na 등의 환원제 금속으로 환원하는 방법은 스폰지 탄탈륨의 생산에 이용되고 있으나, 캐패시터용 탄탈륨 분말의 생산에는 거의 유일하게 중간 원료물질인 K_2TaF_7 을 Na에 의해 환원하는 Na방법이 사용되고 있다.
- <11> 그러나 기술선진국에서는 환원장치에 대해서조차 공개하지 않을 정도로 기술독점이 심한 상황이다.
- <12> 국내공개특허공보 공개번호 제10-2006-88918호에는 금속산화물, 환원제, 첨가제를 일정비율로 혼합하여 상기 금속산화물과 상기 첨가제가 일정비율로 섞여 상기 마그네슘(환원제) 주위에 도포되는 형태의 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 반응용기에 적재하고 반응 용기 내부에 인출된 전극에 순간적으로 일정한 전류를 가하여 상기 혼합물을 가열하여 상기 환원제를 산화하고 상기 금속산화물을 환원하여 금속분말을 얻고, 상기 산화된 환원제와 상기 금속분말의 혼합물을 산성 용액에 침적하여 상기 산화된 환원제를 제거하고, 상기 금속분말을 고온과 고진공에서 열처리 하여 더 큰 입자의 금속분말로 응집하여 제조하는 금속분말의 제조방법이 기술되어 있고,
- <13> 동 공보 공개번호 제10-1996-1181호에는 탄탈륨 고체 전해 콘덴서용 양극체의 제조방법에 있어서, 양극체제조시 소결용기내에 양극체와 함께 다양한 크기의 탄탈륨볼을 넣어 소결하는 탄탈고체 전해콘덴서용 양극판의 제조방법이 기재되어 있으며,
- <14> 국내특허등록공보 등록번호 제10-484686호에는 개개의분말 입자들을 포함하는 기본로트 응집체를 갖는 탄탈륨의 기본 로트 분말을 분쇄하는 단계를 포함하고, 상기 분쇄단계는 상기 분쇄된 생성물이 부피 평균 직경 비표면적을 곱한 값이 약 25미만 되는 크기의 분포를 가지 계속되는 탄탈륨 분말의 크기 조절방법이 공개되어 있고
- <15> 상기와 같은 종래의 기술들은 반응이 복잡하고 금속분말의 입자의 형상을 제어하는데 한계가 있어 실질적으로 사용되지 못하는 문제점이 있어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <16> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 고순도 탄탈륨 분말을 제조함에 있어서, 기존의 방법 등이 가지고 있는 반응시간의 장기화, 탄소와 같은 불필요 부원료의 제거 또는 원료의 완전반응을 위한 별도 공정의 추가, 이물질의 혼입가능성, 대량생산 시 고가의 투자비가 소요되는 고압공정, 2개 이상의 복수가스를 사용하여야 하는 것과 같은 문제점을 일거에 해결하는 것을 목적으로 하고 있다.

<17> 본 발명은 반응 환원제로 아연을 첨가하여 연소속도 및 연소온도를 조절하고, 비교적 낮은 압력의 아르곤 가스 하에서 반응가스의 유입을 최소화하기 위하여 반응물의 밀도를 조절하고 고순도의 탄탈륨을 고수율로 얻는 것이 가능하다. 즉, 탄탈륨 분말을 별도의 후처리 공정없이 경제적이고, 고품질로 제조할 수 있는 자전 연소 반응에 의한 고순도 나노 탄탈륨 분말의 제조방법을 제공하는 것이 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제인 것이다.

발명의 구성 및 작용

<18> 이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 탄탈륨 분말의 제조방법은,

<19> (A) 분말의 입경이 5 μ m 이하인 산화 탄탈륨 분말에 환원제로 10 μ m 이하인 아연 분말을 혼합기에 넣고(이때 아연의 몰비는 4에서30까지) 지르코니아 볼을 사용하여(분말 ; 볼비를 1:1에서 1:10까지) 24시간 동안 혼합하는 단계,

<20> (B) 금속 분말 혼합물에 아르곤 가스를 1 내지 100 기압으로 유지하여 열선에 전압을 인가하여 상기 혼합물의 일부를 자전고온 합성이 개시되는 점화온도까지 가열함으로써 반응을 유도하는 단계,

<21> (C) 생성된 탄탈륨 덩어리를 분쇄하는 단계

<22> (D) 분쇄한 탄탈륨을 10~30% HCl과 H₂SO₄ 1:1 혼합 용액에 산처리하는 단계를 포함한다.

<23> 본 발명의 자전고온 합성반응은 별도의 열을 외부로부터 공급하지 않고 자체의 합성반응열에 의해 혼합물 전체로 전파되어 반응이 스스로 완료됨으로서 생산효율이 우수하고 화학적 순도가 높은 탄탈륨 분말이 제조되는 것을 특징으로 한다.

<24> 상기 단계(B)의 자전고온 합성반응은 정상반응에서 하기와 같다.

<25> $Ta_2O_5 + 5Zn = Ta + 5ZnO$

<26> 자전고온 합성법(SHS: Self-propagating High-temperature Synthesis)이란, 두 개 이상의 혼합 원료를 반응 가능한 온도로 가열하여 초기 합성반응을 유도하고, 반응 생성열을 이용하여 합성반응이 스스로 진행되도록 하는 반응방법으로서, 외부로부터 열을 가하지 않아도 반응이 지속되는 합성반응을 말한다.

<27>

<28> 외부로부터 열을 가하여 점화온도까지 도달하게 되면 합성반응에 의해 시료는 반응 연소온도에까지 이르게 된다. 이후 반응이 종료되면, 반응열이 인접 부위로 전달되어 온도가 하강하게 된다. 자전고온 합성법은 높은 반응온도와 빠른 반응속도로 공정제어에 어려움이 있으나, 반응물의 성형밀도, 반응가스의 압력, 원료 분말의 입도, 반응 회석제의 함량, 반응보조제 등의 공정 변수를 조절하여 요구되는 생성물을 얻을 수 있다.

<29> 자전연소고온 합성반응을 통한 탄탈륨 합성을 위해서는, 상기 단계(B)에서 산화 탄탈륨분말과 아연 분말의 혼합물을 지르코니아 볼과 함께 볼 밀(Ball Mill) 또는 진동 밀 등에 넣고 균일한 혼합을 하여야 한다. 회전속도, 볼/분말 무게 비율, 볼의 크기, 혼합 시간, 분위기 등의 공정변수들을 변화시켜 적정조건 하에서 실시한다.

<30> 본 발명에서는 산화 탄탈륨 분말을 앞서의 설명과 같이 아연 분말을 4 내지 30 몰비로 혼합한다. 산화 탄탈륨 분말과 아연 분말의 혼합물을 100기압이하의 아르곤가스분위기의 반응기에 일정 밀도로 적층하고 코일형태의 발열체를 반응물에 놓은 후 전압을 인가하여 점화시키면 반응이 개시되며, 반응 연소온도는 2000℃ 이상으로 올라가게 된다. 이때, 가열된 부분에서 합성 고온반응이 일어나게 되고, 반응에 의해 생성된 열은 인접한 다른 혼합물 부분으로 전달되어 그곳의 온도를 점화온도에까지 이르게 한다.

<31>

<32> 상기 단계(B)에서, 반응가스인 아르곤의 압력을 앞서의 설명과 같이 1 내지 100 기압으로 유지하는데, 더 바람직하게는 1 내지 50 기압으로 유지한다. 반응이 종료된 부분은 더 이상 자체 반응열의 생성이 없고 외부로부터도 열 공급이 없게 되어 자연스럽게 빠른 속도로 냉각됨으로써 별도의 냉각시간이 불필요하여 반응이 단 시간에 완료된다. 또한, 반응시 연소온도가 높아 불순물이 거의 대부분 기화되어 고순도의 탄탈륨 분말을 제조하게 된다.

<33>

<34> 본 발명에 사용되는 산화 탄탈륨과 아연 분말의 입경은 10 μ m 이하이고, 바람직하게는 1 내지 5 μ m 이하이다.

- <35> 한편, 안정한 연소반응을 이루기 위해서는 첨가제가 필요한데, 첨가제의 함량을 변화시키게 되면 연소온도 및 연소속도를 조절하는 것이 가능하여 원하는 생성물 제조를 위한 반응제어가 가능하게 된다. 탄탈륨을 제조회에 있어서, 단일 반응온도가 산화 탄탈륨의 분해온도보다 높아 첨가제를 사용하지 않을 경우 탄탈륨의 분해가 일어날 수 있다.
- <36> 또한, 연소온도가 반응물의 용융온도보다 높아 반응시 금속 분말이 용융되면서 덩어리가 지게 되어 반응이 지속적으로 전파되지 못하게 되어 반응이 완료되지 못하고 멈출 수 있다.
- <37> 따라서 첨가제를 사용함으로써 연소온도를 낮추어 금속 분말의 용융을 방지하여 반응이 안정하게 전파되게 하며, 반응가스의 반응물로의 침투가 용이하도록 하여 생성물의 형성을 촉진시킨다.
- <38> 본 발명에서는 첨가제로 염화나트륨 또는 염화칼륨을 사용하고 있고, 반응에 있어서 바람직한 염화나트륨 또는 염화칼륨 분말의 양은 0.1 내지 10 몰이다. 반응시 연소온도가 매우 높아 원료분말내의 불순물이 대부분 기화되므로 단순한 공정으로 고순도의 제품을 생산할 수 있다.
- <39> 반응이 완료된 생성물인 분말들은 서로 뭉쳐져 있는 상태이므로 상기 단계(C)에서는 이를 물리적으로 분쇄하여야 한다.
- <40> 이를 위해 볼 밀, 진동 밀, 어트리션 밀, Pulverizer 등을 이용하여 회전 속도, 볼-분말 무게 비율, 볼의 크기, 혼합 시간, 혼합 온도 및 분위기, 공기압 등의 공정 변수들을 변화시켜 적정 조건하에서 실시한다.
- <41> 본 발명에 의해 분말을 생산하게 되면 산화아연 또는 잉여 아연이 포함되므로 별도로 산처리가 필요하다. 이에 (D)에서 밝힌 바와 같이 염산과 황산용액을 균질하게 혼합하여 2시간동안 분말과 함께 혼합하는 작업이 필요하다.
- <42> 따라서 본 발명은 또한 상기 방법들에 의해 제조된 탄탈륨 분말에 관한 것이다.
- <43> 커패시터용으로 사용될 수 있는 이러한 탄탈륨 분말의 입경은 대략 0.03 내지 5 μm 정도이고, 순도는 분석결과 99%이상이고, 입형은 구형 또는 망상구조를 갖는다.
- <44> 이하, 본 발명은 실시예를 통해 좀 더 상세히 설명하는 것이지만, 이들이 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.
- <45> 실시예 1 (아연 환원제를 이용한 탄탈륨 분말의 자전 연소 합성)
- <46> 산화 탄탈륨 분말(평균입경: 약 5 μm , 547g)과 아연 분말(평균입경: 약 10 μm , 453g)을 지르코니아 볼에 분말 혼합물의 1/2 무게비로 혼합 한 후 볼밀에서 24시간 혼합하였다. 혼합물 1kg을 용기에 넣어 5Mpa의 압력으로 적층한 후 반응기에 넣고, 50기압으로 유지되는 아르곤가스를 충전-진공배출 하는 퍼징과정을 3회 이상 반복한 후, 반응물의 일부분을 열선을 이용하여 점화시키고 고온에서 자전 반응이 일어나도록 하여 탄탈륨 분말을 생성한 다음,
- <47> 생성된 탄탈륨과 아연 산화물 분말 1kg에 30%의 산용액(황산 : 염산의 비가 1:1)5ℓ 을 첨가 교반하여 2시간 이상 침출한 후, 수회에 걸쳐 수세하고 80℃에서 24시간 건조하여 최종 탄탈륨 분말을 얻었다.
- <48> 실시예 2 (첨가제 함량에 따른 변화)
- <49> 원료 혼합 분말의 밀도를 이론 밀도의 25%로 고정시키고 첨가제로서 사용되는 염화나트륨(또는 염화칼륨)의 양을 0.1몰 내지 10몰로 첨가하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 탄탈륨을 합성하여 같은 결과를 얻었다.
- <50> 첨가제의 양이 0.1몰 보다 많을 경우에는 탄탈륨 분말이 분말의 표면에서 용융되어 아르곤 가스의 침입이 어려워져 반응이 완전히 이루어지지 못하였고, 첨가제의 양을 10몰보다 많이 첨가하였을 경우 첨가제가 연소반응을 방해하여 연소온도가 낮아져 반응이 완료되지 못하였다.
- <51> 본 발명에 의해 제조된 탄탈륨 분말은 평균 입경이 0.03 μm 내지 5 μm 로 매우 작고 화학적 순도가 우수하여(99% 이상) 커패시터 재료로 적합하다.

발명의 효과

- <52> 상기와 같은 본 발명은 평균 입경이 0.03 μm 내지 5 μm 로 매우 작고 화학적 순도가 우수하여(99%이상) 커패시터 재료로 적합하며, 기존의 제조 공정과 비교하면 공정이 단순하고 별도의 후처리 공정이 필요하지 않아 생산성이

우수하여 제조 원가를 크게 절감할 수 있으며,

<53> 특히, 반응물의 일부만을 국부적으로 순간 가열하여 점화시켜 그 반응 생성열로써 고온에서 자전 반응이 일어나게 되므로 합성반응 공정의 열적 효율성이 우수하고, 높은 반응 수율의 고순도 제품을 얻을 수 있으며, 산업폐기물의 발생량을 감소시켜 환경오염을 줄일 수 있는 장점을 지니며,

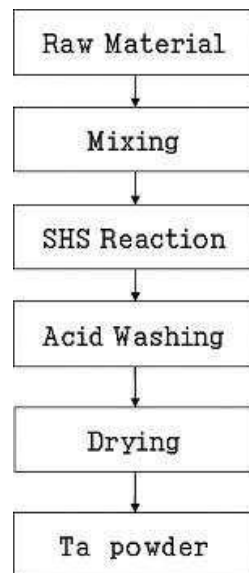
<54> 또한, 첨가제의 선택에 의하여 분말의 입경 및 형상을 조절함으로써 용도에 맞는 고순도의 제품을 얻을 수 있는 장점이 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명 탄탈륨 분말의 제조 방법을 나타내는 흐름도
- <2> 도 2는 본 발명의 최종 탄탈륨 분말의 순도를 나타내는 표
- <3> 도 3는 본 발명의 실시예 1에 따른 탄탈륨 분말의 X선 회절분석 그래프
- <4> 도 4은 본 발명의 실시예 1에 따른 탄탈륨 분말의 SEM 사진(× 5000)
- <5> 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 탄탈륨 분말의 SEM 사진(× 20000)

도면

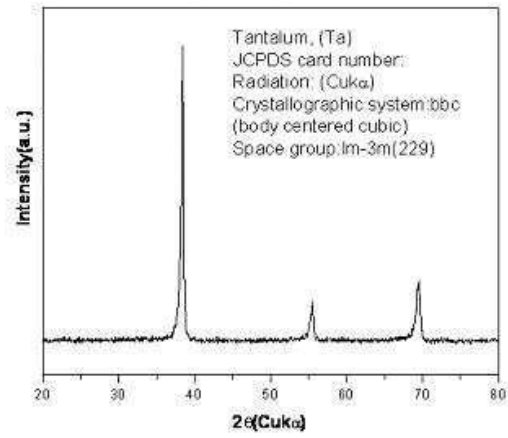
도면1



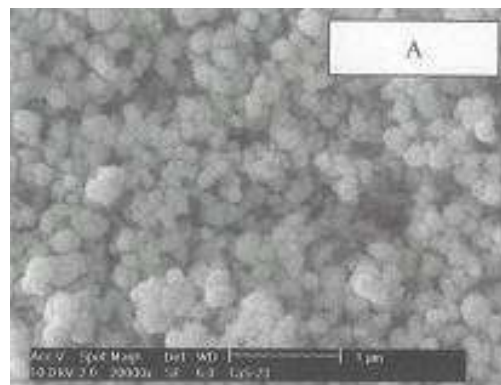
도면2

Components	Contents (%)
O	0.8-1.0
Mg	0.005
Mn	0.015
Mo	0.001
Ni	0.0025
Ti	0.002
Cr	0.005
Fe	0.01

도면3



도면4



도면5

