



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월15일  
(11) 등록번호 10-2795319  
(24) 등록일자 2025년04월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22C 1/04 (2023.01) C22C 1/05 (2023.01)  
C22C 1/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C22C 1/0408 (2023.01)  
C22C 1/056 (2023.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7037723
- (22) 출원일자(국제) 2019년05월30일  
심사청구일자 2022년05월30일
- (85) 번역문제출일자 2020년12월29일
- (65) 공개번호 10-2021-0012013
- (43) 공개일자 2021년02월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2019/034752
- (87) 국제공개번호 WO 2019/232276  
국제공개일자 2019년12월05일
- (30) 우선권주장  
62/678,247 2018년05월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020050107404 A  
CN106270554 B  
US20080032132 A1  
KR1020170042661 A

- (73) 특허권자  
헬라 노벨 메탈스 엘엘씨  
미국 매사추세츠주 01801 워번 뉴 보스턴 스트리트 150-에이
- (72) 발명자  
카사이니 헨리 더블유.  
미국 콜로라도주 80016 센테니얼 힌드달 플레이스 19445 이.
- (74) 대리인  
강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 57 항

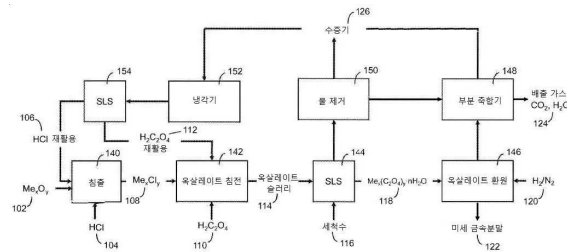
심사관 : 구분승

(54) 발명의 명칭 금속 화합물로부터의 미세 금속 분말의 제조 방법

(57) 요약

금속 카르복실레이트 화합물 가령 금속 옥살레이트 화합물로부터의 미세 금속 분말 제조방법. 상기 방법은 희석 수소 가스의 존재 하에서 분해 온도까지 가열하여 금속 옥살레이트 화합물을 분해시킴으로써 금속 옥살레이트 화합물 입자를 분해하는 단계 및 더 높은 정련 온도까지 가열하여 금속 분말로부터 오염물질을 제거함으로써 미세 금속 분말을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 비-옥살레이트 금속 화합물의 수화된 금속 옥살레이트로의 전환 및 금속 분해 전에 수화된 금속 옥살레이트의 탈수를 포함할 수 있다. 상기 방법은 넓고 다양한 금속의 제조에 적용가능하고, 특히 고순도 및 미세 입자 크기의 희토류 금속의 제조에 적용가능하다.

대표도



(52) CPC특허분류  
*C22C 1/06* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음 단계를 포함하는, 금속 화합물 입자로부터 적어도 제1 희토류 금속을 포함하는 미세 금속 분말을 제조하는 방법:

적어도 제1 희토류 금속의 금속 옥살레이트 화합물의 입자를 포함하는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 320 °C 이상의 분해 온도까지 2 bar 이상의 분해 압력하에 가열하고, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 3% 이상의 수소를 포함하고, 나머지는 질소 및 이산화탄소로 구성된 균에서 선택된 적어도 하나의 불활성 가스를 포함하는 불활성 기체 조성물을 포함하는 분해 가스하에 유지하는 단계, 분해 가스 및 분해 온도는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 분해시키고 가스성 옥살레이트 부산물을 형성하기에 충분함;

가스성 옥살레이트 부산물이 형성됨에 따라 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 가스성 옥살레이트 부산물을 분리하여 중간체 금속 생성물 입자를 형성하는 단계; 및

중간체 금속 생성물 입자를 2 bar 이상의 정련 압력하에 분해 온도보다 높고 750°C 이상인 정련 온도까지 가열하고, 중간체 금속 생성물 입자를 정련 온도, 정련 압력에서, 3% 이상의 수소를 포함하고, 나머지는 질소 및 이산화탄소로 구성된 균에서 선택된 불활성 가스를 포함하는 불활성 기체 조성물을 포함하는 정련 가스하에 유지하여 중간체 금속 생성물 입자 내 오염물질의 농도를 감소시키고 적어도 제1 희토류 금속을 포함하는 미세 금속 분말을 형성하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 방법:

무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 분해 온도로 가열하기 전에, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수하여 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 수화수를 제거함으로써 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 형성하는 단계.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수하는 단계는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수 온도로 가열하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 탈수 온도는 240°C 이상인 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 탈수 온도는 340°C 이하인 방법.

#### 청구항 6

제3항에 있어서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수하는 단계 동안 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 수증기를 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 수증기를 분리하는 단계는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 통해 탈수 가스를 이동시켜 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 수증기를 분리하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 탈수 가스는 질소를 포함하는 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 탈수 가스는 0.1% 이하의 산소를 포함하는 방법.

**청구항 10**

제2항에 있어서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수하는 단계는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 99.9% 이상의 수화수를 제거하는 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 분해 온도는 360℃ 이상인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 분해 온도는 700℃ 이하인 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 분해 가스는 0.01% 이하의 산소를 포함하는 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 분해 가스는 50% 이상의 질소를 포함하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 분해 가스는 20% 이하의 수소를 포함하는 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 분해 가스는 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 분해 가스는 2% 이상의 이산화탄소 및 20% 이하의 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 분해 가스는 질소, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 분해 가스는 암모니아를 포함하는 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 분해 가스는 암모니아, 이산화탄소 및 질소를 포함하는 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 분해 압력은 6 bar 이하인 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터의 가스성 옥살레이트 부산물을 분리하는 단계는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 통해 분해 가스를 이동시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 정련 온도는 800℃ 이상인 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 정련 온도는 1300℃ 이하인 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 0.01% 이하의 산소를 포함하는 방법.

**청구항 26**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 50% 이상의 질소를 포함하는 방법.

**청구항 27**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 20% 이하의 수소를 포함하는 방법.

**청구항 28**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 정련 가스 조성물은 2% 이상의 이산화탄소 및 20% 이하의 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 30**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 질소, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 방법.

**청구항 31**

제1항에 있어서, 정련 가스 조성물은 암모니아를 포함하는 방법.

**청구항 32**

제31항에 있어서, 정련 가스 조성물은 암모니아, 이산화탄소 및 질소를 포함하는 방법.

**청구항 33**

제1항에 있어서, 정련 조성물은 실질적으로 분해 gas와 동일한 방법.

**청구항 34**

제1항에 있어서, 중간체 금속 생성물 입자를 가열하는 단계는 상승시킨 정련 압력에서 수행되는 방법.

**청구항 35**

제34항에 있어서, 정련 압력은 6 bar 이하인 방법.

**청구항 36**

제1항에 있어서, 미세 금속 분말은 2% 이하의 비-금속성 불순물을 포함하는 방법.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 미세 금속 분말은 1% 이하의 비-금속성 불순물을 포함하는 방법.

**청구항 38**

제1항에 있어서, 미세 금속 분말은 0.1% 이하의 산소를 포함하는 방법.

**청구항 39**

제1항에 있어서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자는 적어도 제2 희토류 금속의 금속 옥살레이트 화합물의 입자를 포함하고, 미세 금속 분말은 적어도 제2 희토류 금속을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 40**

제1항에 있어서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자는 적어도 제1 비-희토류 금속의 금속 옥살레이트 화합물의 입자를 포함하고, 미세 금속 분말은 적어도 제1 비-희토류 금속을 포함하는 방법.

**청구항 41**

제40항에 있어서, 제1 희토류 금속은 네오디뮴이고, 미세 금속 분말은 철 및 붕소를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 42**

제40항에 있어서, 제1 희토류 금속은 사마륨이고, 미세 금속 분말은 코발트를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 43**

제40항에 있어서, 제1 희토류 금속은 디스프로슘이고, 미세 금속 분말은 및 철을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 44**

제40항에 있어서, 제1 비-희토류 금속은 니오븀이고, 미세 금속 분말은 철을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 45**

제40항에 있어서, 제1 희토류 금속은 스칸듐이고, 미세 금속 분말은 알루미늄을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 46**

제1항에 있어서, 미세 금속 분말은 10  $\mu\text{m}$  이하의 중앙 (D50) 입자 크기를 가지는 방법.

**청구항 47**

제46항에 있어서, 미세 금속 분말은 5  $\mu\text{m}$  이하의 중앙 (D50) 입자 크기를 가지는 방법.

**청구항 48**

제1항에 있어서, 미세 금속 분말은 1  $\mu\text{m}$  이상의 중앙 (D50) 입자 크기를 가지는 방법.

**청구항 49**

제1항에 있어서, 적어도 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 가열하는 단계, 가스성 옥살레이트 부산물을 분리하는 단계 및 중간체 금속 생성물 입자를 가열하는 단계는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 및 중간체 금속 생성물 입자를 교반하면서 수행되는 방법.

**청구항 50**

제49항에 있어서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 및 중간체 금속 생성물 입자의 교반은 유동층 반응기 내에서 수행되는 방법.

**청구항 51**

제1항에 있어서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 분리된 가스성 옥살레이트 부산물은 회수 및 재활용되는 방법.

**청구항 52**

제1항에 있어서, 가스성 옥살레이트 부산물은 옥살산을 포함하는 방법.

**청구항 53**

제1항에 있어서, 가스성 옥살레이트 부산물은 암모늄 옥살레이트를 포함하는 방법.

**청구항 54**

제52항에 있어서, 포획된 가스성 옥살레이트 부산물은 축합 및 결정화되고, 이후 비-옥살레이트 금속 화합물 입자와 접촉시켜 금속 옥살레이트 화합물 입자를 형성하는 방법.

**청구항 55**

제54항에 있어서, 비-옥살레이트 금속 화합물 입자는 금속 클로라이드 화합물, 금속 옥사이드 화합물, 금속 셀레나이드 화합물 및 금속 카보네이트 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 금속 화합물을 포함하는 방법.

**청구항 56**

제1항에 있어서, 산소의 부재하에 미세 금속 분말을 냉각하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 57**

제1항에 있어서, 미세 금속 분말은 0.1 wt.% 이하의 탄소 오염을 포함하는 방법.

**청구항 58**

삭제

**청구항 59**

삭제

**청구항 60**

삭제

**청구항 61**

삭제

**청구항 62**

삭제

**청구항 63**

삭제

**청구항 64**

삭제

**청구항 65**

삭제

**청구항 66**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본출원은 2018년 5월 30일에 출원된 미국가출원 62/678에 대해 35 U.S.C. § 119 (e) 하의 우선권의 이익을 주장하고, 이는 그 전체가 참고로서 여기에 포함된다.

[0003] 분야

[0004] 본 개시물은 분말 금속학 분야, 및 특히 금속 화합물로부터 미세 금속 분말 제조에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 배경
- [0006] 금속 분말은 넓고 다양한 생성물을 제조하기 위해 사용된다. 많은 제품에 대해, 금속 분말은 미세 입자 크기 (예를 들어, 100 μm 이하)를 가져야 하고 예를 들어, 오염물질을 거의 포함하지 않는 고순도를 가져야 한다. 대부분의 경우, 원소 금속은 자연적으로 대량으로 발생하지 않고, 금속 분말은 금속을 함유하는 화합물로부터 생성되어야 한다.
- [0007] 그러나, 금속 화합물을 금속 분말로 환원시키기 위한 대부분의 산업 공정은 높은 비용 및/또는 작동 비용을 요구한다. 예를 들어, 희토류 화합물 (예를 들어, 희토류 옥사이드, 희토류 클로라이드)을 희토류 금속으로 환원시키는 한 방법은 희토류 화합물을 환원 금속을 함유하는 용융된 염 배쓰, 예를 들어, 용융된 클로라이드 염 배쓰 내에서 분산시키고, 희토류 화합물을 환원 후 배쓰로부터 희토류 금속을 분리하는 것을 수반한다. 다른 상업화된 방법은 무기산 내 금속 화합물의 침출 (용출), 이후 금속 염 용액을 정제하기 위한 용매 추출을 수반한다. 금속 염 용액은 이후 전기 분해로 처리하여 벌크 금속을 형성하고, 이는 이후 용융 및 분해되어 금속 분말을 형성한다.

**발명의 내용**

- [0008] 요약
- [0009] 금속 화합물로부터 고순도의 미세 금속 분말을 신속하고 값싸게 제조하는 방법에 대한 필요가 있다. 특히, 특수 장비에 대해 비교적 낮은 비용을 가지면서 비교적 낮은 양의 시약과 전력 (예를 들어, 전기)을 소비하는 그러한 방법에 대한 필요가 있다.
- [0010] 본개시물의 한 구체예에서, 금속 화합물 입자로부터 미세 금속 분말의 제조 방법이 개시된다. 넓게 특징적으로, 상기 방법은 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자의 분해 온도까지의 가열 단계 및 분해 가스 하에서 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 유지하는 단계를 포함하고, 분해 가스 및 분해 온도는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 분해시켜 가스성 옥살레이트 부산물을 형성하기에 충분하다. 가스성 옥살레이트 부산물은 가스성 옥살레이트 부산물이 형성됨에 따라서 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 분리되고, 이에 의해 중간체 금속 생성물 입자가 형성된다. 중간체 금속 생성물 입자는 이후 분해 온도보다 큰보다 큰 정련 온도까지 가열하고, 중간체 금속 생성물 입자 내 오염물질의 농도를 감소시키고 미세 금속 분말을 형성하기 위해 정련 온도에서 및 정련 가스 조성물 하에서 유지시킨다.
- [0011] 상기 방법은 정련, 특성화 및/또는 부가적 단계로 처리될 수 있고, 이들은 단독으로 또는 조합으로 수행될 수 있다. 그러한 정련, 특성화 및/또는 부가적 단계는 다음 설명으로부터 명백할 것이다.
- [0012] 하나의 정련에서, 상기 방법은 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수시켜 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 수화수를 제거하고 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 및 수증기를 형성시키는 것을 포함한다. 탈수 단계는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 가열하는 단계를 포함할 수 있고, 한 양상에서 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 적어도 약 240℃의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 또다른 양상에서, 가열 단계는 최대 약 340℃의 온도에서 수행된다. 또다른 양상에서, 수증기는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자의 탈수 단계 동안 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 분리된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 도 1은 본개시물의 구체예에 따르는 미세 금속 분말의 제조 방법의 모식적 흐름도를 도시한다.  
 도 2A 및 2B는 시판 금속 분말 및 본개시물에 따라서 제조된 미세 금속 분말의 SEM 현미경 사진을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 본개시물은 금속 화합물로부터, 특히 금속 카르복실레이트 화합물로부터, 예를 들어, 금속, 탄소, 산소 및 가능하게는 수소를 포함하는 금속 화합물로부터 미세 금속 분말의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 광범위한 미세 금속 분말의 생산에 적용할 수 있으며, 특히 희토류 금속의 미세 분말 (예: 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄)을 생산하는 데 유용하다. 이 방법은 구리, 철, 니켈, 코발트, 리튬, 백금 및 팔라듐을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다른 금속의 생산에도 유용할 수 있다.

이 방법은 또한 금속 합금으로 쉽게 제조될 수 있는 혼합 금속 분말의 생산에도 유용하다.

- [0015] 넓게 특징적으로, 상기 방법은 실질적으로 수증기 및 산소가 없는 분해 가스 하에서 (예를 들어, 분해 가스 분위기 내에서) 금속 화합물 입자를 가열하여 금속 화합물 입자를 상응하는 금속으로 분해시키는 단계를 포함한다. 분해 가스는 수소 ( $H_2$ ) 및/또는 암모니아 ( $NH_3$ ), 및 질소 ( $N_2$ )를 포함할 수 있다. 미세 금속 분말은 매우 미세한 입자 크기 및 고순도일 수 있다. 상기 방법은 공지된 금속 화합물로부터의 고순도 미세 금속 분말 제조 방법과 비교하여 신속하고 경제적이다.
- [0016] 따라서, 본개시물의 한 구체예는 금속 화합물로부터, 예를 들어, 금속 화합물 입자로부터 미세 금속 분말, 예를 들어, 자유-유동 원소 금속 분말을 주로 포함하는 분말 배치의 제조 방법에 관한 것이다. 금속 화합물 입자는 금속 카르복실레이트 화합물, 예를 들어,  $Me_2C_2O_4$ ,  $MeC_2O_4$ ,  $Me_2(C_2O_4)_3$ , 등 형태의 금속 옥살레이트를 포함할 수 있고 여기서 Me는 금속이다. 다음 설명은 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 미세 금속 분말의 형성을 언급하지만, 여기서 기술된 방법은 또한 다른 금속 카르복실레이트 화합물을 사용하여 실행될 수 있다고 생각된다.
- [0017] 미세 금속 분말로 분해된 금속 옥살레이트 화합물 입자는 무수 금속 옥살레이트 화합물, 즉, 수화수 (즉, 결정화의 물)를 거의 또는 아예 포함하지 않는 금속 옥살레이트 화합물을 포함한다. 한 구체예에서, 무수 금속 옥살레이트 화합물은 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 제 1온도 (예를 들어, 분해 온도)로 가열하는 단계 및 가스 조성물 (예를 들어, 분해 가스) 하에서 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 유지하는 단계에 의해 분해되고, 여기서 분해 가스 및 분해 온도는 무수 금속 옥살레이트 화합물을 분해시켜 중간체 금속 생성물 입자 및 가스성 옥살레이트 부산물을 형성하기에 충분하다. 입자 무수 금속 옥살레이트 화합물이 가열되고 분해되는 동안, 방출된 가스성 옥살레이트 부산물이 중간체 금속 생성물 입자로부터 분리될 수 있다. 주로 금속 입자를 포함하는 중간체 입자 금속 생성물은, 이후 제 2 환원 가스 조성물 (예를 들어, 정련 가스 조성물) 하에서 분해 온도보다 큰 제 2 온도 (예를 들어, 정련 온도)로 가열되어 오염물질 농도를 감소시키고 고순도를 갖는 미세 금속 분말을 형성한다.
- [0018] 따라서, 상기 방법은 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 미세 금속 분말 형성을 유발한다. 금속 옥살레이트 화합물은 실질적으로 수화수 (즉, 결정화 물)를 포함하지 않는 무수 금속 옥살레이트 화합물, 즉, 금속 옥살레이트 화합물일 수 있다. 이 경우, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자는 분해 가스 하에서 직접 가열되어 금속 옥살레이트 화합물을 분해시키고 가스성 옥살레이트 부산물을 형성할 수 있다.
- [0019] 대부분의 경우, 그러나, 금속 옥살레이트 화합물은 수화수, 예를 들어,  $MeC_2O_4 \cdot nH_2O$ , 여기서  $n$ 은 예를 들어 1 내지 12 범위일 수 있음,를 포함하는 수화된 금속 옥살레이트 화합물이다. 표 I은 대표적인 수화된 및 무수 금속 옥살레이트 화합물에 대한 중량% 농도를 도시한다.

[0020] 표 I

금속 옥살레이트	수화된 금속 옥살레이트			무수 금속 옥살레이트	
	$Me_x(C_2O_4)_y \cdot nH_2O$			$Me_x(C_2O_4)_y$	
	$Me_x$ (wt.%)	$(C_2O_4)_y$ (wt.%)	$nH_2O$ (wt.%)	$Me_x$ (wt.%)	$(C_2O_4)_y$ (wt.%)
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	38.48	36.57	24.95	51.27	48.73
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	39.37	36.04	24.59	52.21	47.79
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	38.82	36.37	24.81	51.63	48.37
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	40.37	35.45	24.18	53.25	46.75
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	42.25	34.33	23.42	55.17	44.83
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	41.71	34.65	23.64	54.62	45.38
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	28.59	42.45	28.96	40.24	59.76
$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	18.73	55.00	30.02	26.76	78.60
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	31.04	48.93	20.03	38.82	61.18
$CoC_2O_4 \cdot nH_2O$	32.21	48.10	19.69	40.10	59.90
$NiC_2O_4 \cdot nH_2O$	32.12	48.17	19.72	40.00	59.99
$NbC_2O_4 \cdot nH_2O$	24.71	58.52	16.77	29.69	70.31
$Li_2(C_2O_4) \cdot nH_2O$	10.06	63.81	26.12	13.62	86.38

[0021]

[0022]

표 I에서 알 수 있는 바와 같이, 수화된 금속 옥살레이트 화합물은 대표적으로 약 23 wt.% 내지 약 30 wt.% 수화수를 포함한다. 본개시물에 따르면, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 분해 전에 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수, 즉, 수화수를 제거하고 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 및 수증기를 형성하는 것이 바람직하다. 한 구체예에서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자는 입자를 상승시킨 탈수 온도, 가령 적어도 약 150°C, 가령 적어도 약 180°C, 가령 적어도 약 200°C, 가령 적어도 약 220°C, 가령 적어도 약 240°C, 또는 심지어 적어도 약 260°C의 온도로 가열하는 단계에 의해 탈수된다. 그러한 탈수 온도는 대표적으로 수화수를 제거하고 물 손실의 결과로서 금속 옥살레이트 화합물 입자 크기를 감소시키기에 충분하다. 금속 옥살레이트 화합물로부터 수화수가 제거될 수 있는 온도는 또한 가열 단계가 일어나는 압력에 영향을 받는다. 어떤 경우에도, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자는 금속 옥살레이트 (예를 들어, 금속으로)의 실질적 분해를 유도하는 전에 실질적으로 모든 수화수가 입자로부터 제거되기 전에 탈수 동안 과도 가열 및 압력으로 처리되어서는 안된다. 대부분의 금속 옥살레이트 화합물에 대해, 수화수 제거를 위한 가열 동안의 온도는 최대 약 440°C, 가령 최대 약 400°C, 가령 최대 약 360°C, 가령 최대 약 340°C, 가령 최대 약 320°C, 가령 최대 약 300°C이어야 한다. 상기한 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자의 탈수를 위한 최소 온도와 함께, 탈수를 위한 최대 바람직한 온도는 가열 단계가 수행되는 압력 (예를 들어, 탈수 압력)에 의해 영향을 받는다. 한 특징에서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자의 가열 단계는 약 주변 압력에서 약 240°C 내지 약 340°C 범위 탈수 온도에서 수행된다.

[0023]

탈수 단계 동안 수증기가 금속 옥살레이트 화합물과 재결합하는 것을 방지하기 위해 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 방출된 수증기를 분리하는 것이 또한 바람직하다. 예를 들어, 스위프 가스 (예를 들어, 탈수 가스)는 입자로부터 수증기를 분리하고 반응기로부터 증기를 운반하기 위해 금속 옥살레이트 화합물 입자를 통과하여 (예를 들어, 통해) 이동될 수 있다. 탈수 가스는 불활성 가스, 예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨 등을 포함할 수 있고, 한 특징에서 탈수 가스는 질소를 포함하고, 본질적으로 질소로 구성될 수 있다. 탈수 가스는 비교적 낮은 수소농도, 가령 최대 약 12% 수소를 또한 포함할 수 있고, 한 구체예에서는 최고 약 6% 수소를 포함한다. 스위프 가스는 낮은 산소 함량을 가지고, 한 구체예에서 스위프 가스는 최대 약 1% 산소, 가령 최대 약 0.5% 산소, 가령 최대 약 0.1% 산소, 또는 심지어 최대 약 0.05% 산소를 포함하는 것이 바람직하다. 한 특징에서, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 함유하는 밀봉 반응기를 탈기하고 (예를 들어, 진공 또는 거의 진공을 형성) 및 탈수 단계를 시작하면서 (예를 들어, 가열 단계를 시작하면서) 스위프 가스를 도입한다. 스위프 가스 및 발생된 수증기의 존재는 탈수 단계 동안 반응기 내 압력을, 예를 들어, 최고 약 3 bar로 순차적으로 증가하는 것을 유발할 수 있다.

- [0024] 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자의 탈수 단계는 상승시킨 온도 하에서 및 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 실질적으로 모든 수화수를 제거하기 위한 시간 동안 수행되어야 한다. 한 구체예에서, 탈수 단계는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 적어도 약 95%의 수화수, 가령 적어도 약 98%의 수화수, 가령 적어도 약 99%의 수화수, 적어도 약 99.5%의 수화수, 또는 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자로부터 심지어 적어도 약 99.9%의 수화수를 제거한다.
- [0025] 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자가 탈수되면, 또한 금속 옥살레이트 입자가 무수 형태로 제공되면, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자는 분해되어 중간체 금속 생성물 입자 및 가스성 옥살레이트 부산물을 형성한다. 분해는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 상승시킨 온도로 가열하여 수행될 수 있다. 한 구체예에서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자는 탈수 온도보다 더 높을 수 있는 온도 (예를 들어, 분해 온도)까지 가열된다. 한 구체예에서, 분해 온도는 적어도 약 320°C, 가령 적어도 약 360°C, 가령 적어도 약 400°C, 적어도 약 440°C, 적어도 약 480°C, 또는 심지어 적어도 약 520°C이다. 분해 온도는 대표적으로 최대 약 720°C, 가령 최대 약 700°C, 또는 심지어 최대 약 680°C이다.
- [0026] 분해 단계는 또한 분해 가스의 존재 하에서 (예를 들어, 환원 분위기 내에서) 수행되어 중간체 금속 생성물로의 무수 금속 옥살레이트 화합물의 분해를 촉진한다. 분해 가스는 산소가 거의 내지 아예 없어야 하고, 한 구체예에서 분해 가스는 최대 약 0.5% 산소, 가령 최대 약 0.1% 산소, 가령 최대 약 0.05% 산소, 또는 심지어 최대 약 0.01% 산소를 포함한다.
- [0027] 한 구체예에서, 분해 가스는 희석 수소를 포함한다. 예를 들어, 분해 가스는 적어도 약 1% 수소, 가령 적어도 약 2% 수소, 가령 적어도 약 3% 수소를 포함할 수 있다. 그러나, 분해 가스는 수소에 대해 희석되어야 하고, 한 특징에서 최대 약 20% 수소, 가령 최대 약 18% 수소, 가령 최대 약 15% 수소, 또는 심지어 최대 약 12% 수소를 포함한다. 어떤 경우에도 분해 가스가 수소에 대해 희석될 수 있는 것이 여기서 개시된 방법의 장점이다. 필요한 수소의 양은 형성된 미세 금속 분말을 포함하는 몇 가지 인자에 의존한다. 예를 들어, 더 높은 농도의 수소 (예를 들어, 2% 내지 4%)가 베이스 금속 옥살레이트 분해에 대해 바람직하고, 여기서 더 작은 수소 농도 (예를 들어, 최고 약 2%)가 희토류 금속 옥살레이트 분해에 대해 바람직하다고 생각된다.
- [0028] 수소 외에, 분해 가스는 불활성 가스 가령 질소를 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 분해 가스는 적어도 약 50% 질소, 가령 적어도 약 60% 질소, 가령 적어도 약 70% 질소 또는 심지어 적어도 약 80% 질소를 포함한다. 분해 가스는 또한 이산화탄소 외에, 예를 들어, 수소 및 질소를 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 분해 가스는 적어도 약 1% 이산화탄소, 가령 적어도 약 2% 이산화탄소를 포함한다. 또다른 구체예에서, 분해 가스는 최대 약 30% 이산화탄소, 가령 최대 약 25% 이산화탄소, 가령 최대 약 20% 이산화탄소를 포함한다.
- [0029] 한 특징의 구체예에서, 금속 옥살레이트 화합물을 분해하기 위한 분해 가스는 최대 약 0.1% 산소와 함께 질소, 수소 및 이산화탄소를 포함한다. 한 특징에서, 분해 가스는 약 4% 내지 약 12% 수소, 약 2% 내지 약 20% 이산화탄소, 및 약 68% 내지 약 94% 질소를 포함한다.
- [0030] 상기 분해 가스의 설명에서, 암모니아 (NH<sub>3</sub>)는 또는 수소 전부 또는 일부에 대해 대체될 수 있다. 한 특징의 구체예에서, 분해 가스는 최대 약 0.1% 산소와 함께 질소, 암모니아 및 이산화탄소를 포함한다. 예를 들어, 분해 가스는 약 4% 내지 약 12% 암모니아, 약 2% 내지 약 20% 이산화탄소, 및 약 68% 내지 약 94% 질소를 포함할 수 있다.
- [0031] 금속 옥살레이트 화합물을 중간체 금속 생성물로 분해시키는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자의 가열 단계는 대기압 하에서 수행될 수 있다. 그러나, 상승시킨 압력 (예를 들어, 분해 압력)에서 금속 옥살레이트 화합물을 분해함에 의해 더 우수한 결과가 얻어질 수 있다. 한 구체예에서, 분해는 상승시킨 압력 가령 적어도 약 1.5 bar, 가령 적어도 약 2 bar, 또는 심지어 적어도 약 2.5 bar일 수 있다. 불필요한 과압력을 피하기 위해, 분해 압력은 최대 약 10 bar, 가령 최대 약 8 bar, 가령 최대 약 6 bar일 수 있다. 한 특징에서, 분해 압력은 적어도 약 1 bar 및 최대 약 4 bar 이다.
- [0032] 상기한 바와 같이, 금속 옥살레이트 화합물 분해 동안 가스성 옥살레이트 부산물 (예를 들어, 가스성 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)이 무수 금속 옥살레이트 입자로부터 분리된다. 예를 들어, 분해 가스는 무수 금속 옥살레이트 입자를 통해 및/또는 주위로 흐를 수 있다. 분해 가스가 수소를 포함할 때, 가스성 옥살레이트 부산물의 전부 또는 일부가 옥살산 형태일 수 있다. 분해 가스가 암모니아를 포함할 때, 가스성 옥살레이트 부산물의 전부 또는 일부가 암모늄 옥살레이트 형태일 수 있다.

- [0033] 무수 금속 옥살레이트 화합물 (예를 들어, 옥살산 및/또는 암모늄 옥살레이트)로부터 분리된 가스성 옥살레이트 부산물이 재활용을 위해일 수 있다 포획될 수 있는 것이 또한 장점이다. 한 구체예에서, 포획된 가스성 옥살레이트 부산물은 축합, 결정화 및 비-옥살레이트 금속 화합물과 접촉되어 금속 옥살레이트 화합물을 형성한다. 예를 들어, 포획된 옥살레이트 결정은 용액 내로 배치되고 예를 들어, 복분해 반응을 통해 비-옥살레이트 금속 화합물 입자를 금속 옥살레이트 화합물 입자로 전환시키기 위해 사용될 수 있다. 한 특징에서, 비-옥살레이트 금속 화합물은 금속 옥사이드 화합물, 금속 클로라이드 화합물, 금속 셀레이트 화합물 및/또는 금속 카보네이트 화합물을 포함한다.
- [0034] 중간체 금속 생성물을 형성하는 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자의 분해 후, 중간체 금속 생성물은 정련될 수 있다, 즉, 중간체 생성물 내 오염물질의 농도를 감소시키기 위해, 예를 들어, 금속 분말과 관련된 비-금속성 구성성분의 농도를 감소시키기 위해 처리될 수 있다. 한 구체예에서, 중간체 금속 생성물은 예를 들어, 무수 금속 옥살레이트 화합물을 분해시키기 위해 사용된 분해 온도보다 큰 온도 (예를 들어, 정련 온도)까지 가열된다. 한 구체예에서, 중간체 금속 생성물은 분해 온도 이상 내지 적어도 약 700°C, 가령 적어도 약 720°C, 가령 적어도 약 750°C, 또는 심지어 적어도 약 800°C의 정련 온도까지 가열된다. 그러나, 과도한 온도로 가열은 일반적으로 실질적으로 오염물질-없는 미세 금속 분말을 제공하기 위해 불필요하다. 예를 들어, 정련 온도는 일반적으로 최대 약 1300°C, 가령 최대 약 1250°C, 가령 최대 약 1200°C, 또는 심지어 최대 약 1150°C이다.
- [0035] 분해 단계와 함께, 미세 금속 분말을 형성하는 중간체 금속 생성물의 정련은 환원 분위기 내에서, 예를 들어, 정련 가스 조성물 내에서 수행될 수 있다. 정련 가스 조성물은 분해 가스에 대해 상기한 것과 동일 조성물 (예를 들어, 동일 성분 및 조성 범위)을 가질 수 있고, 한 구체예에서, 정련 가스 조성물은 분해 가스와 실질적으로 동일하다.
- [0036] 오염물질을 제거하고 미세 금속 분말을 형성하는 중간체 금속 생성물의 정련 단계는 상승 압력, 예를 들어, 정련 압력에서 또한 수행될 수 있다. 예를 들어, 정련 압력은 적어도 약 2 bar, 가령 적어도 약 2.5 bar, 또는 심지어 적어도 약 3 bar일 수 있다. 대표적으로, 정련 압력은 최대 약 10 bar, 가령 최대 약 8 bar, 가령 최대 약 6 bar이다. 상승시킨 정련 압력 하에서 희석 수소 정련 가스 조성물을 사용한 가열은 정련 가스와 함께 미세 금속 입자의 투과 및 금속 분말로부터 오염물질의 제거를 촉진한다.
- [0037] 미세 금속 분말은 이후 냉각, 예를 들어, 수동적으로 및/또는 냉각 가스를 사용하여 능동적으로 냉각될 수 있다. 바람직하지 않은 옥사이드 형성을 회피하기 위해, 냉각은 낮은 산소 분위기, 가령 최대 약 1% 산소, 가령 최대 약 0.5% 산소, 가령 최대 약 0.1% 산소, 또는 심지어 최대 약 0.05% 산소를 포함하는 분위기 내에서 발생할 수 있다. 상기 방법에 따라서 생성된 미세 금속 분말은 매우 고순도, 예를 들어, 매우 낮은 농도의 비-금속성 불순물을 가질 수 있다. 한 구체예에서, 미세 금속 분말은 최대 약 2% 비-금속성 불순물, 가령 최대 약 1% 비-금속성 불순물, 가령 최대 약 0.5% 비-금속성 불순물, 또는 심지어 최대 약 0.1% 비-금속성 불순물을 포함한다. 예를 들어, 미세 금속 분말은 매우 낮은 농도의 산소 (예를 들어, 최대 약 0.1% 산소) 및 탄소 (예를 들어, 최대 약 0.1% 탄소)을 포함할 수 있다. 또다른 특징에서, 미세 금속 분말은 탄소를 거의 내지 아예 포함하지 않는다. 예를 들어, 미세 금속 분말은 최대 약 0.1 wt.% 탄소, 가령 최대 약 0.05 wt.% 탄소 또는 심지어 최대 약 0.01 wt.% 탄소를 포함할 수 있다.
- [0038] 바람직한 반응을 촉진하기 위해, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자의 가열 단계, 가스성 옥살레이트 부산물의 분리 단계, 및/또는 중간체 금속 생성물 입자의 가열 단계는 입자, 예를 들어, 입자 무수 금속 옥살레이트 및/또는 중간체 금속 입자를 교반하면서 수행될 수 있다. 예를 들어, 공정은 유동층 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [0039] 상기 방법을 사용하여 넓고 다양한 미세 금속 분말이 형성될 수 있다. 한 구체예에서, 미세 금속 분말은 희토류 금속, 이트륨, 스칸듐, 알루미늄, 리튬, 코발트, 니켈, 구리 및 다른 베이스 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속을 포함한다. 상기 방법은 특히 하나 이상의 희토류 금속을 포함하는 미세 금속 분말의 제조에 적용 가능하다. 상기 방법은 또한 예를 들어, 두 가지 이상의 금속 옥살레이트 화합물의 혼합물로부터 시작하여, 적어도 두 가지 금속의 미세 금속 분말 혼합물의 제조에 유용하다. 그러한 혼합 금속 분말 제품은 비제한적으로 자성 제품을 포함하는 금속 합금 제품의 제조(예를 들어, 하소에 의해)에 유용하다. 한 구체예에서, 미세 금속 분말은 네오디뮴, 철 및/또는 붕소를 포함한다. 또다른 구체예에서, 미세 금속 분말은 사마륨 및 코발트를 포함한다. 또다른 구체예에서, 미세 금속 분말은 디스프로슘 및 철을 포함한다. 또다른 구체예에서, 미세 금속 분말은 니오븀 및 철을 포함한다. 또다른 구체예에서, 미세 금속 분말은 스칸듐 및 알루미늄을 포함한다. 또다른 구체예에서, 미세 금속 분말은 리튬 및

망간, 니켈 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 금속을 포함한다. 예를 들어, 미세 금속 분말은 리튬 및 코발트를 포함할 수 있다.

[0040] 한 구체예에서, 미세 금속 분말의 중앙 (D50) 입자 크기는 최대 약 30  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 25  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 15  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 10  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 5  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 최대 약 3  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 일반적으로, 미세 금속 분말의 중앙 입자 크기는 적어도 약 0.005  $\mu\text{m}$ , 가령 적어도 약 0.01  $\mu\text{m}$ , 가령 적어도 약 0.05  $\mu\text{m}$ 이다. 한 특징에서, 미세 금속 분말의 중앙 입자 크기는 적어도 약 0.01  $\mu\text{m}$  및 최대 약 10  $\mu\text{m}$ 이다. 미세 금속 분말 생성물은 또한 좁은 입자 크기 분포를 가질 수 있고 금속 분말은 비교적 낮은 종횡비 (즉, 최장 길이 대 최단 길이의 비)를 가질 수 있다. 미세 금속 분말의 중앙 입자 크기는 주로 유입 입자 금속 옥살레이트 화합물(들)의 중앙 입자 크기의 함수이다. 이와 관련하여, 유입 입자 금속 옥살레이트 화합물(들) (예를 들어, 수화된 또한 무수)은 가령 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자 분해 전에 금속 옥살레이트 입자의 분리 (예를 들어, 체질) 및 /또는 밀링에 의해 입자 크기를 조정하도록 조작될 수 있다. 한 구체예에서, 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자의 중앙 입자 크기는 최대 약 400  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 200  $\mu\text{m}$ , 가령 최대 약 100  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 최대 약 50  $\mu\text{m}$ 이다.

[0041] 도 1은 모식적으로 본개시물에 따르는 미세 금속 분말 형성을 위한 한 방법을 도시한다. 도 1에 도시된 구체예에서, 출발 물질 (예를 들어, 공급물)은 비-옥살레이트 금속 화합물이다. 특히, 도 1에 도시된 바와 같이, 출발 물질은 금속 옥사이드 102이다. 금속 옥사이드 102로서 도시되었지만, 출발 물질은 또한, 비제한적으로, 금속 클로라이드, 금속 카보네이트, 금속 셀페이트, 또는 그의 조합을 포함하는 또다른 금속 화합물일 수 있다. 출발 물질은 다음 침출 단계 140로 보내지는 불순물 농도를 감소시키기 위해 비교적 고순도 (예를 들어, 98% 이상)일 수 있다. 출발 물질은, 예를 들어, 이후의 침출을 촉진하기 위해 입자 또는 과립 형태일 수 있다.

[0042] 침출 단계 140에서, 금속 옥사이드 102는 산과 접촉되어 금속 옥사이드 102를 용해(예를 들어, 소화)시킨다. 도 1에 도시된 바와 같이, 산이 염산 104이지만, 산은, 비제한적으로, 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 또는 질산 ( $\text{HNO}_3$ )를 포함하는 다른 무기산을 포함할 수 있다. HCl 104은 금속 옥사이드 102 내 실질적으로 모든 금속을 용해시키는 시간 온도 및 압력 조건 하에서 침출 단계 140에서 금속 옥사이드 102와 접촉된다. 예를 들어, 침출 단계 140는 금속 옥사이드 102를 용해시키기 위해 약 75°C 내지 90°C의 약간 상승시킨 온도에서 수행될 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 재활용 HCl 106 (아래에서 논의됨)은 또한 시약 값을 보존하기 위해 침출 단계 140에서 사용될 수 있다.

[0043] 침출 단계 140는 산성 금속 용액, 이 경우 금속 클로라이드 108의 용액을 생성한다. 용액을 옥살레이트 침전 단계 142로 옮기고 여기서 금속 클로라이드 용액 108은 반응기 내에서 옥살산 110와 접촉되어 수화된 금속 옥살레이트를 침전시키고 수화된 금속 옥살레이트 슬러리 114 (예를 들어, 산성 매체 내 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 포함하는)를 형성한다. 수화된 옥살레이트 슬러리 114를 고체/액체 분리 단계 144로 옮기고 여기서 산성 매체로부터 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자의 분리 동안 세척수 116가 사용될 수 있고, 이는 산성 성분, 예를 들어, HCl 및 옥살산의 재활용을 위해 물 제거 단계 150로 옮겨질 수 있다.

[0044] 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자 118를 이후 환원 단계 146로 옮겨 미세 금속 분말 122를 형성한다. 환원 단계 146 동안, 3 하위-단계를 수행하여 미세 금속 분말 122를 생성한다: (i) 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 탈수시켜 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 형성하고; (ii) 무수 금속 옥살레이트 화합물 입자를 중간체 금속 생성물로 분해하고; 및 (iii) 중간체 금속 생성물을 미세 금속 분말로 정련한다. 동일 반응기 (예를 들어, 계속, 다-단계 방식으로) 내에서 발생으로 도 1에 도시되었지만, 상기 3 하위-단계 중 어느 하나 또는 각각을 별도로 수행될 수 있다.

[0045] 도 1에 도시된 바와 같이, 수화된 금속 옥살레이트 화합물 입자를 우선 반응기 내에서 탈수 온도로 가열하여 물을 제거하고, 이후 더 높은 분해 온도까지 가열하여 탈수된 금속 옥살레이트를 중간체 금속 생성물로 분해시킨다. 마지막으로, 중간체 금속 생성물을 역시 더 높은 정련 온도까지 가열하여 미세 금속 분말 122를 형성한다. 여기서  $\text{H}_2/\text{N}_2$  120 혼합물인 환원 가스 조성물은 탈수 가스, 분해 가스 및 정련 가스로서 사용된다. 상기한 바와 같이, 탈수 단계, 분해 단계 및 정련 단계에 대해 상이한 가스 조성물이 사용될 수 있다. 정련 단계 146의 하위-단계는 예를 들어 유동층 반응기, 관가마, 또한 가압 가마 내에서 수행될 수 있다.

[0046] 정련 단계 146의 가스성 부산물을 제거하고 축합기 148로 옮기고 여기서 물의 일부를 가스상으로부터 축합시키고 배출가스 124 가령  $\text{CO}_2$ 를 배기시킬 수 있다. 부가적 물은 수증기 126로서 배기시킬 수 있음에 따라서 물 제거단계 150에서 제거한다. 물 제거 단계 150를 지난 유출물의 성분은 주로 HCl 및  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 이고, 이들은 유출물을

냉각 단계 152로 옮겨 옥살산을 결정으로서 축합 및 침전시켜 분리할 수 있다. 고체/액체 분리 154 후, 재활용 옥살산 112을 침전 단계 142로 복귀시킬 수 있고 재활용 HCl 106을 침출 단계 140로 복귀시킬 수 있다.

[0047] 상기 방법은 금속 화합물로부터 미세 금속 분말의 신속하고 경제적인 제조를 가능하게 한다. 예를 들어, 수소 (예를 들어, 최대 약 15% 수소를 포함하는)에 대해 희석된 가스의 사용은, 특히 미세 희토류 금속 분말에 대해 불순물 가령 탄소 및 산소를 제거하기 위한 금속 분말의 정련에 대해 더 높은 온도 (예를 들어, 보다 큰 700 °C)의 사용을 가능하게 한다. 상승시킨 압력 하에서 공정 단계 (예를 들어, 분해 및 정련) 수행은 미세 입자 내 희석 수소 가스의 입자간 분산을 가능하게 한다. 금속 화합물 (예를 들어, 수화된 금속 옥살레이트 입자)이 금속에 대해 고순도를 가진다면, 이후 미세 금속 분말도 또한 금속에 대해 고순도를 가진다. 특정의 이론에 구속 되기를 원하지 않으면서, 상기 방법은 금속 옥사이드 또한 금속 하이드록사이드의 중간체 형성 없이 금속 옥살레이트의 금속으로의 분해를 가능하게 한다고 생각된다.

[0048] 도 2A 및 2B은 시판 금속 분말 (도 2A) 및 상기 방법에 의해 제조된 미세 금속 분말 (도 2B)의 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지를 도시한다. 특히, 도 2A는 약 250 μm의 중앙 입자 크기를 갖는 시판 란탄 분말을 도시한다. 매우 크기가 크면서, 입자는 플레이트-형이고 높은 중형비를 가진다. 반대로, 도 2B는 도 2A와 동일 배율로 미세 디스프로슘 금속 분말을 도시한다. 미세 디스프로슘 금속 분말은 10 μm 미만의 중앙 입자 크기를 가진다.

[0049] 실시예

[0050] **NdPr 분말**

[0051] 1:1 몰비 (Nd:Pr)의 수화된 네오디뮴 옥살레이트  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  및 수화된 프라세오디뮴 옥살레이트  $Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 의 혼합물을 두 가지 분말을 혼합하여 제조한다. 상기 혼합물은 약 105.82 mg의 질량을 가진다. 혼합물을 4 연속 단계의 온도 360°C, 620°C, 900°C 및 1200°C로 유동층 반응기 내에서 가열한다. 얻어진 금속 분말 생성물은, 검출불가한 수준의 탄소 및 수소 (예를 들어, <0.5% C 및 <0.5% H) 및 검출불가한 수준의 산소, 질소 및 황 (예를 들어, <0.1% O, <0.1% N 및 <0.1% S)을 가지면서 고순도를 가진다.

[0052] **NdFeB 분말**

[0053] 수화된 네오디뮴 옥살레이트  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  및 수화된 철 옥살레이트  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 혼합물을 두 가지 분말을 혼합하여 제조하고, 붕소 금속 분말을 혼합물에 추가한다. 상기 혼합물은 약 158.79 mg (42.57 mg의 수화된 네오디뮴 옥살레이트, 115.45 mg의 철 옥살레이트 및 0.78 mg 금속성 붕소)의 질량을 가진다. 상기 혼합물을 4 연속 단계로 유동층 반응기 내에서 가열한다. 제 1 단계를 약 240°C의 온도에서 수행하여 수화수를 제거하고, 약 24%의 총질량. 제 1 단계 후 압력은 2.7 bar이다. 약 4 bar 압력 하에서 온도를 320°C로 및 이후 720°C로 올린다. 약 1시간 후, 질량은 부가적 69%로 약 110 mg로 감소한다. 분말을 이후 약 1200°C까지 가열하고 약 1시간 동안 유지한다. 얻어진 금속 분말 생성물은 검출불가한 수준의 탄소 및 수소 (예를 들어, <0.5% C 및 <0.5% H) 및 검출불가한 수준의 산소, 질소 및 황 (예를 들어, <0.1% O, <0.1% N 및 <0.1% S)을 가지면서 고순도를 가진다.

[0054] **코발트 분말**

[0055] 여기서 개시된 방법에 따라서 수화된 코발트 옥살레이트 ( $CoC_2O_4 \cdot nH_2O$ )로부터 미세 코발트 금속 분말을 제조한다. 미세 코발트 금속 분말의 분석에 의해, 99.63% 코발트 금속을 포함한다고 밝혀졌다.

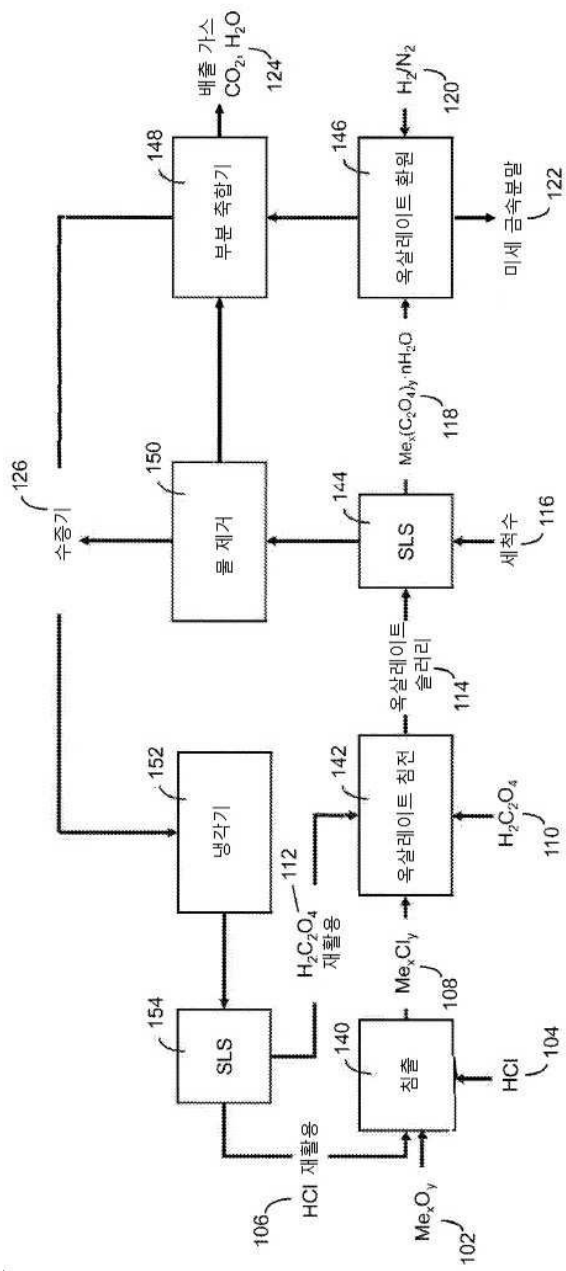
[0056] **디스프로슘 분말**

[0057] 여기서 개시된 방법에 따라서 수화된 디스프로슘 옥살레이트 ( $Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ )로부터 미세 디스프로슘 금속 분말을 제조한다. 미세 디스프로슘 금속 분말의 분석에 의해, 0.03% 탄소 오염과 함께 99.93% 디스프로슘 금속을 포함한다고 밝혀졌다.

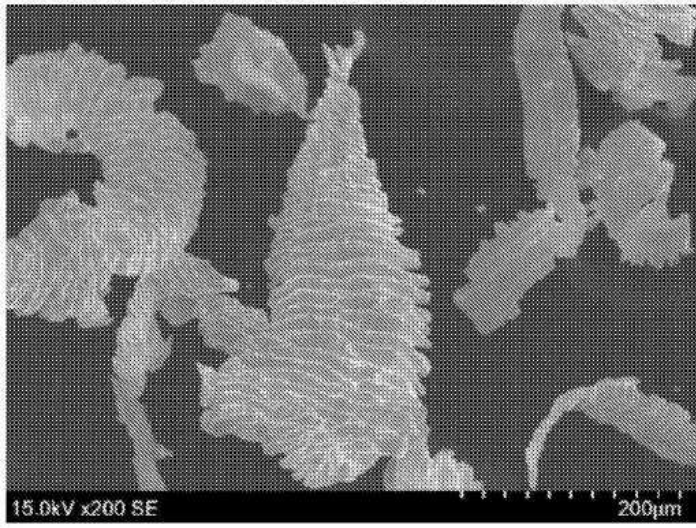
[0058] 미세 금속 분말 제조 방법의 다양한 구체예가 상세히 기술되었지만, 그 구체예의 변조 및 개량이 업계에서의 숙련자에게 발생할 것이다. 그러나, 그러한 변조 및 개량은 공지된 적절한 설계 용기 및 반응기의 사용을 포함하여, 본발명의 사상과 범위 내임이 명백히 이해된다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

