



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0039882
(43) 공개일자 2018년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 17/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01F 17/0043 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0131179

(22) 출원일자 2016년10월11일

심사청구일자 2016년10월11일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

배동식

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 305동

1104호 (상남동, 성원아파트)

손정훈

경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호 (율하동, 율상마을모아미래도6단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박지호

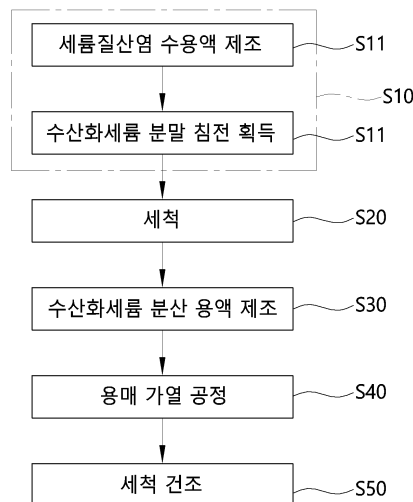
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 용매가열공정을 이용하는 세리아 나노입자 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 세리아 나노입자 제조방법은, 증류수와 알코올이 혼합된 용매에 수산화세륨 분말을 분산시키는 단계; 및 상기 수산화세륨 분말이 분산된 용액을 90~160℃에서 1~7시간 동안 가열하여 세리아 분말을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 끓는점이 낮은 에탄올을 증류수와 함께 용매로 사용하기 때문에 종래보다 낮은 온도인 90℃ 정도에서 1-5nm 크기의 미세한 구형 세리아 분말이 얻을 수 있다. 이는 곧 저온에서 고 비표면적의 세리아 입자를 저가로 제조할 수 있음을 의미한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자

옥지영

경상남도 창원시 의창구 명지로121번길 7-12 (명서동)

최연빈

경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82, 101동 208호 (삼계현대아파트)

강현병

경상남도 김해시 월산로 82-15, 1305동 402호 (부곡동, 월산마을13단지장유1차푸르지오아파트)

박정주

경상남도 김해시 월산로 82-15, 1304동 704호 (부곡동, 월산마을13단지장유1차푸르지오아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345247387

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성사업

연구과제명 화학 공정에 의한 촉매응용 산화물 입자제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

증류수와 알코올이 혼합된 용매에 수산화세륨 분말을 분산시키는 단계; 및

상기 수산화세륨 분말이 분산된 용액을 90~160℃에서 1~7시간 동안 가열하여 세리아 분말을 얻는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수산화세륨 분말은,

증류수에 세륨질산염을 용해시켜 세륨질산염 수용액을 얻는 단계; 및

상기 세륨질산염 수용액에 수산화암모늄을 첨가하여 침전물로서 상기 수산화세륨 분말을 얻는 단계; 를 통하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 세륨질산염이 상기 세륨질산염 수용액에 0.1 몰농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 수산화암모늄이 상기 세륨질산염 수용액의 pH가 7~11이 되도록 첨가되는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 세리아 분말을 얻는 단계에서의 가열은 상기 수산화세륨 분말이 분산된 용액을 밀폐된 가열용기에 넣은 상태에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 세리아 분말을 얻는 단계에서의 가열온도는 2~3℃/min의 승온 속도로 도달되는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 용매에서 증류수와 알코올의 중량비가 3:7~7:3인 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 세리아 분말이 1~5nm의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 세리아 나노입자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세리아 나노입자 제조방법에 관한 것으로서, 특히 용매가열공정을 통하여 저온에서 고 비표면적의 세리아 입자를 저가로 제조하는 세리아 나노입자 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세리아(ceria, CeO₂)는 고온에서 열적 안정성을 가지며 산화 환원 반응성이 우수한 특성을 가지므로 촉매, 고체

전지의 전해질, UV 필터의 물질, 산소 센서, 광학 기기 등으로 다양하게 응용되고 연구되어 왔다.

[0003] 세리아는 격자 구조에 의해 주위의 산소 농도에 따라 Ce^{4+}/Ce^{3+} 의 산화 환원 작용을 하며 산소 저장 능력을 가지고 있다. 또한 우수한 산화 환원 반응에 의해 자동차 배기가스를 무독성 가스로 전환시켜 주는 삼원 촉매 중 하나로 널리 알려져 있다.

[0004] 세리아 입자의 산화 환원 반응성을 극대화하기 위해서는 고 비표면적을 가지는 것이 바람직한데, 이를 위하여 대한민국 등록특허 제1339054호(2013.12.09.공고)에서는 3차원 중공구조를 갖는 세리아 나노구조체가 제안된 바 있다. 그러나 이렇게 3차원 중공구조를 갖는 세리아 나노구조체는 제조과정이 복잡하고 제조의 신뢰성을 확보하기가 어렵다는 단점이 있다.

[0005] 일반적으로 사용되는 세리아 분말 제조방법으로는 나노 크기로 균일하게 제조하기 어려울 뿐만 아니라 10nm 이하의 미세 크기로 제조하는 것도 용이하지 않다. 예컨대, 액상법 중의 하나인 수열법(hydrothermal)을 통하여 합성된 세리아 나노입자는 대개 수백nm에서 수 마이크론의 크기를 가질 수 있다. 그러나 이러한 수 nm에서 수십 nm 크기를 갖는 1차 입자들이 수소결합에 의해 응집되어 수백 nm에서 수 마이크론 크기의 2차 입자를 이루게 되어 입도 제어를 위한 정밀한 분쇄 및 분급이 어렵다는 단점이 있다.

[0006] 이에, 대한민국 등록특허 제1616048호(2016.04.27.공고)에서는 보다 작은 평균 입경 및 균일한 입도 분포를 갖는 세리아 나노입자를 제조하는 방법이 제안되었다. 그러나 상기 등록특허 제1616048호의 경우는 300~1500℃라는 고온에서의 열처리 과정이 수반되는 단점이 있다.

[0007]

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1339054호(2013.12.09.공고)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제1616048호(2016.04.27.공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 용매가열공정이라는 방식을 통하여 저온에서 고 비표면적의 세리아 입자를 저가로 제조할 수 있는 세리아 나노입자 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 세리아 나노입자 제조방법은,

[0011] 증류수와 알코올이 혼합된 용매에 수산화세륨 분말을 분산시키는 단계; 및

[0012] 상기 수산화세륨 분말이 분산된 용액을 90~160℃에서 1~7시간 동안 가열하여 세리아 분말을 얻는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 수산화세륨 분말은,

[0014] 증류수에 세륨질산염을 용해시켜 세륨질산염 수용액을 얻는 단계; 및

[0015] 상기 세륨질산염 수용액에 수산화암모늄을 첨가하여 침전물로서 상기 수산화세륨 분말을 얻는 단계; 를 통하여 얻어지는 것이 바람직하다.

[0016] 이 때, 상기 세륨질산염은 상기 세륨질산염 수용액에 0.1 몰농도로 포함되는 것이 바람직하고, 상기 수산화암모늄은 상기 세륨질산염 수용액의 pH가 7~11이 되도록 첨가되는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 세리아 분말을 얻는 단계에서의 가열은 상기 수산화세륨 분말이 분산된 용액을 밀폐된 가열용기에 넣은 상태에서 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0018] 상기 세리아 분말을 얻는 단계에서의 가열온도는 2~3℃/min의 승온 속도로 도달되는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 용매에서 증류수와 알코올의 중량비는 3:7~7:3인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 세리아 분말은 1~5nm의 크기를 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 의하면, 끓는점이 낮은 에탄올을 증류수와 함께 용매로 사용하기 때문에 종래보다 낮은 온도인 90~160℃에서 1~5nm 크기의 미세한 구형 세리아 분말이 얻을 수 있다. 이는 곧 저온에서 고 비표면적의 세리아 입자를 저가로 제조할 수 있음을 의미한다. 특히 본 발명에서와 같이 밀폐된 가열용기 내에서 이러한 반응이 이루어지게 되면 증기압에 의해서 핵 성장이 억제 되는 측면이 있으므로 미세한 입자를 얻는 데 도움이 된다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 세리아 나노입자 제조방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이러한 실시예에 한정되는 것으로 해석해서는 안 된다.

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 세리아 나노입자 제조방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다.

[0025] 수산화세륨 분말 제조(S10)

- [0026] 먼저, 세륨 전구체로서의 세륨질산염(cerium nitrate, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)을 증류수에 용해시켜 0.1 몰농도의 세륨질산염 수용액을 얻는다(S11). 이 때 수용액 내에는 Ce^{3+} 와 NO_3^- 가 이온 상태로 존재하게 된다.

- [0027] 다음에, pH가 7~11이 되도록 상기 세륨질산염 수용액에 수산화암모늄(ammonium hydroxide, NH_4OH)을 첨가한다. 그러면 수산화암모늄의 OH^- 와 수용액 내의 Ce^{3+} 가 결합하여 수산화세륨($\text{Ce}(\text{OH})_3$) 분말이 침전물로서 얻어진다(S12).

[0028] 세척(S20)

- [0029] 상기 수산화세륨 분말이 침전된 상태에서 수용액 내에는 NO_3^- , NH_4^+ 등의 이온이 존재하므로 수산화세륨 분말을 걸러내어 이를 증류수와 에탄올로 각각 1회씩 세척하여 반응에 불필요한 이러한 이온들을 제거한다.

[0030] 수산화세륨 분산 용액 제조(S30)

- [0031] 세척이 완료된 수산화세륨 분말을 증류수와 에탄올이 혼합된 용매에 450rpm 으로 충분히 분산시킨다. 이 때 증류수와 에탄올의 중량비는 3:7 ~ 7:3 인 것이 바람직하다.

[0032] 용매가열공정(S40)

- [0033] 수산화세륨 분말이 분산된 용매를 가열용기에 부어 넣어 밀폐시킨 후에 90~160℃, 바람직하게는 150℃에서 1~7 시간 동안 가열하여 수산화세륨과 용매를 반응시킨다. 이때의 승온 속도는 2~3℃/min인 것이 바람직하다. 그러면, 구형이면서 1~5nm 정도의 크기를 갖는 세리아(CeO_2) 분말이 얻어진다.

- [0034] 용매에는 증류수보다 끓는점이 낮은 에탄올이 포함되어 있기 때문에 증류수만 있는 경우에 비하여 더 낮은 온도에서 끓기 시작한다. 따라서 세리아의 핵생성 및 성장이 종래보다 낮은 온도에서 이루어지게 되므로 90℃ 정도에서 가열하더라도 1~5nm 크기의 미세한 세리아 입자가 얻어진다.

- [0035] 증류수만 사용할 경우에는 세리아 입자를 얻기 위하여 약 200℃ 정도의 가열온도가 필요하며 이 경우 본 발명과 동일한 시간동안 가열하게 되면 세리아 입자의 크기가 더 크게 되어 바람직하지 못하다. 또한 이렇게 높은 온도

로 가열할 경우 세리아 입자의 크기를 본 발명의 수준과 맞추기 위해서는 가열시간을 본 발명보다 상대적으로 짧게 해야 하는데 이렇게 상대적으로 고온에서 짧은 시간을 제어하는 것은 공정마진(process margin) 측면에서 바람직하지 못하다.

[0036] 본 발명에서와 같이 밀폐된 가열용기 내에서 세리아 획득 반응이 이루어지면 증기압에 의해서 핵 성장이 억제되는 측면이 있으므로 미세한 입자를 얻는 데 도움이 된다.

[0037] 승온속도도 핵생성 및 성장에 중요한 영향을 미치므로 본 발명에서와 같이 승온속도를 2~3℃/min 정도로 하여 가열과정에서 반응이 함께 이루어지도록 하는 것이 바람직하다.

[0038] 세척 및 건조(S50)

[0039] 용매가열공정 후 세리아 분말을 걸러 낸 후 원심분리기를 이용하여 4000rpm에서 에탄올로 5회 세척한 뒤 건조기에 100℃로 하루 동안 건조하여 세리아 입자를 얻는 과정을 마무리한다.

[0040] 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 끓는점이 낮은 에탄올을 증류수와 함께 용매로 사용하기 때문에 종래보다 낮은 온도인 90~160℃ 에서 1~5nm 크기의 미세한 구형 세리아 분말이 얻을 수 있다. 이는 곧 저온에서 고 비표면적의 세리아 입자를 저가로 제조할 수 있음을 의미한다.

도면

도면1

