



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0132048
(43) 공개일자 2019년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 17/00 (2006.01) B01J 27/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 17/0043 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0057241
(22) 출원일자 2018년05월18일
심사청구일자 2018년05월18일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
배동식
경상남도 창원시 의창구 원이대로579번길 13, 11
0동 2004호(용호동, 용지아이파크)
손정훈
경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호(
율하동, 율상마을모아미래도6단지)
최연빈
경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82,
101동 208호(삼계현대아파트)
(74) 대리인
특허법인충정

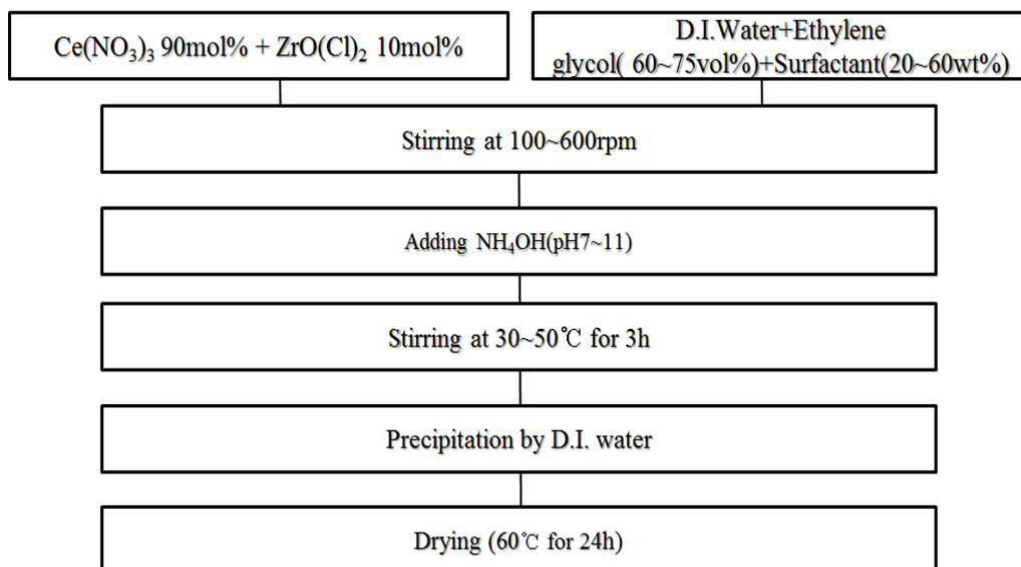
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 저온 침전법을 이용하는 나노 세리아 분말 제조방법

(57) 요약

본 발명은 저온침전법을 이용한 나노 세리아 분말의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 나노 세리아 분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는 세리아 전구체 및 금속 전구체를 에틸렌글리콜이 포함된 용매에 첨가하고, 상기 용매의 중량에 대하여 계면활성제 0.4 내지 0.6 중량부를 혼합하는 단계(S1); 상기 S1 단계에서 혼합한 용액을 30 내지 50℃에서 교반하는 단계(S2); 상기 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 적정 한 후, 교반하여 생성되는 침전을 수득하는 단계(S3); 및 상기 S3 단계의 침전을 세척하고, 40 내지 80℃에서 건조하여 나노 세리아 분말을 회수하는 단계(S4)를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법을 통하여, 고가의 고압분위기를 형성하는 장비 없이, 저온에서 세리아를 합성함으로써, 열적 안정성 및 넓은 비표면적을 가지는 나노 세리아 분말을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015H1C1A1035600

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역창의혁신인력양성사업

연구과제명 화학공정에 의한 촉매응용 산화물 입자 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 나노 세리아 분말의 제조 방법:

세리아 전구체 및 금속 전구체를 에틸렌글리콜이 포함된 용매에 첨가하고, 상기 용매의 중량에 대하여 계면활성제 0.2 내지 0.6 중량부를 혼합하는 단계(S1);

상기 S1 단계에서 혼합한 용액을 30 내지 50℃에서 교반하는 단계(S2);

상기 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 적정한 후, 교반하여 생성되는 침전을 수득하는 단계(S3); 및

상기 S3 단계의 침전을 세척하고, 40 내지 80℃에서 건조하여 나노 세리아 분말을 회수하는 단계(S4).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 S1 단계에서 세리아 전구체 및 금속 전구체는 90~95 : 5~10의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속은 구리, 이트륨, 주석, 사마륨, 루테튬, 아연, 은, 티타늄, 스트론튬, 바륨, 가드름 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 S1 단계에서 에틸렌글리콜은 60 내지 75 부피% 포함되는 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 아디프산, 소듐도데실설페이트, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 도데실벤젠설포네이트, 노닐페놀에톡실레이트 및 폴리에틸렌 글리콜계 비이온성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 S2 단계 및 S3 단계의 교반은 100 내지 600 rpm인 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 염기성 촉매는 수산화암모늄, 수산화 나트륨, 및 수산화 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 S3 단계는 pH 7 내지 11로 적정하는 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말의 제조 방법.

청구항 9

제1항의 제조 방법으로 제조된 나노 세리아 분말.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노 세리아 분말은 1 내지 10 nm의 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노 세리아 분말은 450℃에서 1시간 동안 열처리하고, 770℃에서 12시간 동안 열처리한 후, 비표면적이 20 내지 60 m²/g인 것을 특징으로 하는, 나노 세리아 분말.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저온 침전법을 이용하는 나노 세리아 분말 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 나노 세리아 분말에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 세리아는 격자 구조에 의해 주위의 산소 농도에 따라 Ce⁴⁺/Ce³⁺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.

[0005] 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.

[0006] 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 분류가 어렵다는 단점이 있다.

[0007] 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 넓은 비표면적과 저온에서 결정성을 가지는 나노 세리아 분말의 제조방법을 개발하고자 예의 연구한 결과, 에틸렌글리콜을 용매로 한 저온 침전법을 이용하여 나노 세리아 분말을 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0010] 이에, 본 발명의 목적은 나노 세리아 분말의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 나노 세리아 분말의 제조 방법을 제공한다:

[0014] 세리아 전구체 및 금속 전구체를 에틸렌글리콜이 포함된 용매에 첨가하고, 상기 용매의 중량에 대하여 계면활성제 0.2 내지 0.6 중량부를 혼합하는 단계(S1);

[0015] 상기 S1 단계에서 혼합한 용액을 30 내지 50℃에서 교반하는 단계(S2);

[0016] 상기 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 적정한 후, 교반하여 생성되는 침전을 수득하는 단계(S3); 및

[0017] 상기 S3 단계의 침전을 세척하고, 40 내지 80℃에서 건조하여 나노 세리아 분말을 회수하는 단계(S4).

[0018] 본 발명의 일구현예로서, 상기 S1 단계에서 세리아 전구체 및 금속 전구체는 90~95 : 5~10의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 금속은 구리 또는 지르코늄인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 S1 단계에서 에틸렌글리콜은 60 내지 75 부피% 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 계면활성제는 아디프산, 소듐도데실설페이트(SDS), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB), 도데실벤젠설포네이트(DBS), 노닐페놀에톡실레이트(NPE) 및 폴리에틸렌 글리콜계 비이온성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 S2 단계 및 S3 단계의 교반은 100 내지 600 rpm인 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 염기성 촉매는 수산화암모늄, 수산화나트륨, 및 수산화 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 S3 단계는 pH 7 내지 11로 적정하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 나노 세리아 분말을 제공한다.

[0026] 본 발명의 일 구현예로서, 상기 나노 세리아 분말은 1 내지 10 nm의 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 나노 세리아 분말은 450℃에서 1시간 동안 열처리한 후, 770℃에서 12시간 동안 열처리한 후 비표면적이 20 내지 60 m²/g인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 나노 세리아 분말의 제조 방법은, 고온에서 소결 후에도 열적 안정성 및 높은 비표면적을 가지는 세리아를 저온에서 간단한 침전법 공정을 이용하여 저 비용으로 제조할 수 있는 것으로, 상기 제조 방법에 의해 제조된 세리아는 열적 안정성 및 높은 비표면적에 의해, 자동차에서 배출되는 유해 배기온도에서 버틸 수 있는 산화 환원 촉매 담지체로 유용하게 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 저온 침전법을 사용한 지르코늄 도핑 세리아의 합성방법을 모식화하여 나타낸 도면이다.

도 2는 합성된 세리아 분말을 대상으로 한 열중량분석(TG-DSC) 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 합성된 세리아 분말의 열처리에 따른 변화를 확인한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 합성된 세리아 분말의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 합성된 세리아 분말의 결정을 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 확인한 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 저온 침전법을 사용한 구리 도핑 세리아의 합성방법을 모식화하여 나타낸 도면이다.

도 7은 합성된 구리 도핑 세리아 분말의 열처리에 따른 변화를 확인한 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 합성된 구리 도핑 세리아 분말을 대상으로 한 열중량분석(TG-DSC) 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 합성된 구리 도핑 세리아 분말의 열처리에 따른 무게변화량을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 합성된 구리 도핑 세리아 분말의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 도면이다.

도 11은 합성된 구리 도핑 세리아 분말의 결정을 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 확인한 결과를 나타낸 도면이다.

도 12는 합성된 구리 도핑 세리아 분말의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 용매 및 도핑 금속 종류에 따른 세리아 입자의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 종래 나노 세리아 합성 공정으로, 공침법, 수열합성법, 졸-겔법, 마이크로 합성법 등이 연구되었으나, 공침법의 경우 열처리 장비만 있으면 되나 입자크기가 상당히 증가하여 높은 비표면적을 가진 세리아 분말을 합성하기 어려운 문제가 있었고, 수열합성법의 경우 입자제어가 용이하고 높은 비표면적을 가지는 세리아 나노분말을 합성할 수 있으나 고가의 고압제어 및 초임계장비가 필요하므로 제조단가가 증가하는 단점이 있었으며, 졸-겔법의 경우 공정이 간단하고 미세한 세리아 나노분말을 얻을 수 있으나 전구체 비용이 비싸 제조단가가 비싸다는 문제점이 있었고, 마이크로 합성법의 경우 공정시간이 짧고 간단하나 고가의 마이크로파 제어 장비가 필요하여 제조단가가 증가하는 단점이 발견되었다.

[0033] 이에 본 발명자들은 나노 세리아의 제조방법을 개발하고자 예의 연구한 결과, 반응성이 우수한 유기용매 및 계면활성제를 포함하는 용매 및 금속이온의 도핑을 제어하여, 나노 세리아를 제조할 경우, 고가의 합성장비를 필요로 하지 않고 연속적인 공정으로 합성을 진행할 수 있으며, 우수한 결정성, 높은 비표면적, 및 열안정성을 가지는 나노 세리아를 제조할 수 있다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명은 자동차에서 배출되는 유해 배기온도에서 버틸 수 있는 산화 환원 촉매 담지체로 활용될 수 있는 나노 세리아를 제공할 수 있다.

[0034] 따라서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 나노 세리아 분말의 제조 방법을 제공한다:

[0035] 세리아 전구체 및 금속 전구체를 에틸렌글리콜이 포함된 용매에 첨가하고, 상기 용매의 중량에 대하여 계면활성

제 0.2 내지 0.6 중량부를 혼합하는 단계(S1);

[0036] 상기 S1 단계에서 혼합한 용액을 30 내지 50℃에서 교반하는 단계(S2);

[0037] 상기 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 적정한 후, 교반하여 생성되는 침전을 수득하는 단계(S3); 및

[0038] 상기 S3 단계의 침전을 세척하고, 40 내지 80℃에서 건조하여 나노 세리아 분말을 회수하는 단계(S4).

[0039] 상기 제조방법에 대하여, 하기에 단계별로 상세하게 설명한다.

[0041] [S1 단계]

[0042] S1 단계는 세리아 전구체 및 금속 전구체를 용매에 혼합하여, 금속 도핑 수행을 위한 용액을 준비하는 단계이다.

[0043] 본 발명에서 제조를 위한 용매로, 에틸렌 글리콜을 이용한다. 에틸렌글리콜은 알킬기가 1개인 1차 알코올이지만 2가 알코올로 수산화기를 2개 소유하고 있어 1가 알코올에 비해 수소결합의 수가 많아 끓는점이 가장 높다. 즉 메탄올(MeOH)에 비해 단위 부피당(335ml) 포함되는 수산화기가 많고 anti form보다는 gauche form을 더 선호하여 거의 극성을 띄고 있어 유전상수가 더 높은 것으로 판단된다.

[0044] 즉 수산화기가 2개로 MeOH보다 물이나 이온의 균일한 분산에 용이하며 알킬기가 1개 붙어있고 분자 간 수소결합으로 인해 전체적인 분자의 길이가 길어져 물, 이온들의 고립을 쉽게 시키므로 과포화도가 높아 다른 알코올에 비해 이온들의 핵생성속도가 더 빠르고 입자들의 크기도 그만큼 더 감소하여 비표면적이 큰 특성을 보이는 용매인 바, 상기 에틸렌글리콜을 60 내지 75 부피% 및 잔량의 물을 포함하는 용매를 사용한 것이다. 상기 에틸렌글리콜의 혼합 부피비는 상기 범위에 제한되는 것은 아니나, 본 발명의 실시예와 같이 용매 100 부피%에 대하여, 65 내지 75 부피%로 포함되는 것이 넓은 비표면적을 가지게 하는 것에 유리하다.

[0045] 상기 세리아 전구체는 세륨(III) 니트레이트($Ce(NO_3)_3$) 또는 세륨(III) 아세테이트($Ce(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$)가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 금속은 구리, 이트륨, 주석, 사마륨, 루테튬, 아연, 은, 티타늄, 스트론튬, 바륨, 가드늄 또는 지르코늄이 이용될 수 있고, 열안정성 면을 고려할 때, 지르코늄이 사용되는 것이 바람직하다. 상기 세리아 전구체 및 금속 전구체는 90~95 : 5~10의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하나, 상기 몰비에 제한되는 것은 아니고, 세리아 분말이 사용되는 형태에 따라서 적절하게 변경하여 사용이 가능하다.

[0046] 상기 계면활성제는 입자 계면사이의 분산성을 향상시키기 위하여 첨가되는 것으로, 소결 시 표면에너지가 높은 입자의 응집을 억제하고 안전성을 유지할 수 있는 효과를 가진다. 상기 계면활성제는 아디프산, 소듐도데실설페이트(SDS), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB), 도데실벤젠설포네이트(DBS), 노닐페놀에톡실레이트(NPE) 또는 폴리에틸렌 글리콜계 비이온성 계면활성제 등이 이용되는 것이 바람직하다. 상기 폴리에틸렌 글리콜계 비이온성 계면활성제는 폴리오시에틸렌, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르, 또는 폴리오시에틸렌 지방산 아미드 등일 수 있다.

[0048] [S2 단계]

[0049] S2 단계는 상기 S1 단계의 용액을 교반하여 금속 이온을 도핑시키는 단계로, 상기 단계는 30 내지 50℃에서 수행될 수 있다. 이와 같이 본 발명의 제조 방법은 고압 분위기 없이 상압에서 특별한 장비 없이 단순 교반만으로 공정을 진행하여 저온에서 세리아 분말을 제조할 수 있는 것으로, 초음파 처리와 같은 추가의 다른 공정이 필요하지 않아, 공정 진행에 다량의 시간이 소모되지 않고, 제조 원가가 절감될 수 있다. 상기 교반은 100 내지 600 rpm으로 2~10 시간 동안 진행되는 것이나, 상기 범위에 제한되는 것은 아니다.

[0051] [S3 단계]

[0052] S3 단계는 상기 S2 단계에서 교반이 완료된 용액을 pH 7 내지 11로 적정하여 침전을 수득하는 단계이다.

[0053] 상기 적정에 사용되는 염기성 촉매는 수산화암모늄, 수산화 나트륨, 또는 수산화 칼륨 등이 사용될 수 있으나, 염기성 용액이라면 제한 없이 이용가능하다.

- [0055] [S4 단계]
- [0056] S4 단계는 상기 S3 단계에서 수득한 침전을 세척한 후, 건조하여 분말 형태로 회수하는 단계이다.
- [0057] 상기 건조에 사용되는 기기에는 제한이 없고, 침전의 세척에는 물이나 유기용매 등이 사용가능하다.
- [0058] 상기 건조는 40 내지 80℃에서 12~48 시간 동안 진행되는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 또한 본 발명은 상기와 같은 S1 내지 S4 단계를 수행하여, 나노 세리아 분말을 제조하는 것으로, 상기 제조 방법에 의해 제조된 나노 세리아 분말을 제공할 수 있다.
- [0061] 상기 나노 세리아 분말은 1 내지 10 nm의 입자 크기를 가지는 것으로, 보다 바람직하게는 2 내지 6 nm의 입자크기를 가질 수 있다. 나노 세리아 분말은 입자의 크기가 1nm 이하로 너무 작아도 표면에너지가 너무 높아 소결시 급격한 응집이 발생할 가능성이 높아지는 문제점을 가진다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 나노 세리아 분말은 2 내지 6 nm의 입자크기를 가져, 소결시 급격한 응집 현상을 어느 정도 방지할 수 있는 효과를 가진다.
- [0062] 본 발명에서 제조한 나노세리아 분말은 450℃에서 1시간 동안 열처리하고, 770℃에서 12시간 동안 열처리한 후 비표면적이 20 내지 60 m²/g인 것으로, 본 발명은 저온의 온도에서 열적 안정성을 가진 나노 세리아 분말을 제공할 수 있는 것이다.
- [0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0066] [실시예]
- [0067] **실시예 1. 저온 침전법을 사용한 지르코늄 도핑 세리아의 합성 및 특성 확인**
- [0068] 1.1. 지르코늄 도핑 세리아의 제조
- [0069] 지르코늄이 도핑된 세리아 합성을 도 1에 따라 수행하였다.
- [0070] 먼저 전구체로 Ce(NO₃)₃ (Cerium(III) Nitrate, 99%, SIGMA-ALDRICH) 수용액 90 mol%와 ZrOCl₂ (Zirconium chloride, 97%, JUNSEI) 10mol%를 용매인 증류수 및 Ethylene glycol의 혼합액(67vol%, 500 mL)에 혼합 후 분산제인 Surfactant(Adipic acid)를 혼합액 대비 50wt%를 첨가 후(250 mL 첨가) 반응온도 30~50℃에서 30분간 500rpm로 교반하였다.
- [0071] 촉매인 NH₄OH(Ammonium hydroxide, 28wt%, DAEJUNG)을 이용하여 용액의 pH를 10~11으로 적정한 뒤, 500rpm에서 3시간 동안 반응을 완료하였다. 그 후 증류수를 통해 자연 침전으로 5회 세척한 후 건조기(dry oven)에 넣고 60℃에서 24시간동안 건조를 완료한 후 분말을 회수하였다.
- [0073] 1.2. 지르코늄 도핑 세리아 분말의 특성 분석
- [0074] 상기 실시예 1.1에서 회수된 분말을 furnace 내에서 450/770℃에서 1시간 또는 12시간 동안 열처리((a) 열처리하지 않음, (b) 450℃에서 1시간 동안 열처리, (c) 450℃에서 1시간 및 770℃에서 12시간 동안 열처리, (d) 770℃에서 12시간 동안 열처리)를 실시한 후 특성분석을 실시하였다. 회수 및 열처리된 분말의 미세구조와 입자크기는 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, CZ/MIRA I LMH, TESCAN)을 이용하여 관찰하였다. X-ray diffraction(XRD, MiniFlexII, RIGAKU)을 이용하여 합성된 분말의 결정구조를 측정하였고, Scherrer equation (1)으로 결정의 크기를 계산하였다. 그리고 비표면적은 BET(Autosorb-iQ, Quantachrome Instrument)를 이용하여 분석을 실시하였다.
- [0075] 도 2에 합성된 분말을 대상으로 한 열중량분석(TG-DSC) 결과를 나타내었다. 무게감소량이 기존 25%에서 15%로 감소하였고, 실제로 열처리 전 무게대비 기존 23%에서 17%로 감소한 것을 확인하였고, 상기 결과로부터, 열안정

성이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 도 3에 열처리 전의 분말, 열처리를 수행 중인 분말, 열처리 후의 분말을 나타내었다.

[0076] 또한, 도 4에 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타내었다. 열처리하지 않은 조건(a)에서 tetragonal 상의 ZrO_2 peak가 2차상으로 혼재되어있는 것을 관측하였지만, 열처리를 450℃, 770℃에서 진행함에 따라 Cubic상의 CeO_2 peak가 단일상으로 확인되었다. 도 5에는 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 확인한 결정의 이미지를 나타내었다. 하기 표 1에 상기 회수된 분말의 결정크기를 나타내었다.

표 1

조건	Crystal Size(nm)	반치폭 (FWHM, °)
(a)	3.39	2.53
(b)	5.53	1.47
(c)	12.63	0.64
(d)	12.44	0.65

[0080] 이에 쉘러 공식을 통해 계산한 결정크기는 열처리 전/후 기존 공정 대비하여 미세한 입자가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

[0082] 아울러, 하기 표 2에 상기 회수된 분말의 비표면적을 확인한 결과를 나타내었다.

표 2

조건	EG 67% + Adipic acid(at 50℃ and pH10 for 2h)			
Composition	(a)	(b)	(c)	(d)
BET (m^2/g)	X	89.57	25.55	20.58

[0086] 비표면적 측정 결과, 450℃/1h 조건에서 $89.57m^2/g$, 450℃/1h 및 770℃/12h조건에서 $25.55m^2/g$ 로 측정되었다.

[0087] 상기 결과로부터, 저온 침전법의 공정변수인 반응온도와 시간을 감소시키기 위하여 반응속도가 우수하고 입자감소 효과가 뛰어난 용매인 Ethylene glycol과 증류수의 혼합액을 선택하여 공정에 적용시키고 Zr 금속이온을 도핑함으로써, 열처리 시 열안정성을 더욱 증가시켜 최종적으로 반응온도와 시간을 기존 공정 대비 절반으로 감소시켜도 우수한 결정성 및 비표면적을 가지는 금속 도핑 세리아 나노분말을 합성할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0089] 실시예 2. 저온 침전법을 사용한 구리 도핑 세리아의 합성 및 특성 확인

[0090] 2.1. 구리 도핑 세리아의 제조

[0091] 구리가 도핑된 세리아 합성을 도 6에 따라 수행하였다.

[0092] 먼저 전구체로 $Ce(NO_3)_3$ (Cerium(III) Nitrate, 99%, SIGMA-ALDRICH) 수용액 90 mol%와 $CuCl_2$ (Copper(II) chloride, 97%, JUNSEI) 10mol%를 용매인 증류수 및 Ethylene glycol의 혼합액(67vol%, 500 mL)에 혼합 후 반응온도 30~50℃에서 30분간 교반하였다.

[0093] 촉매인 NH_4OH (Ammonium hydroxide, 28wt%, DAEJUNG)을 이용하여 용액의 pH를 10~11으로 적정한 뒤, 500rpm에서

3시간 동안 반응을 완료하였다. 그 후 에탄올을 통해 5회 세척 한 후 건조기(dry oven)에 넣고 60℃에서 24시간 동안 건조를 완료한 후 분말을 회수하였다. 실험 과정은 도 7에 나타내었다.

2.2. 구리 도핑 세리아 분말의 특성 분석

상기 실시예 2.1에서 회수된 분말을 furnace 내에서 770℃에서 12시간동안 열처리를 실시한 후 특성분석을 실시하였다. 특성분석 방법은 실시예 1.2에 제시한 것과 동일하다. EDS 분석은 Energy Dispersive Spectrometer(EDS 또는 EDAX)를 이용하여 Si(Li) detector를 통해 20keV 범위까지 성분검출을 실시하여 관찰하였다.

도 8에 합성된 분말을 대상으로 한 열중량분석(TG-DSC) 결과를 나타내었다. TG분석을 통해 총 무게감소량이 25%를 보였고, DSC분석을 통해 100℃부근에서 흡열피크를 보이며 흡착수들이 탈리되고 200~300℃부근에서 암모늄이온 및 Acetate 고분자 기들이 탈리되었으며 600℃이상에서 결정수들이 응축반응을 통해 탈리되면서 열안정성을 보였다. 그리고 도 9에 나타내었듯이 실제 열처리 전 후 무게변화량을 측정해본 결과, 열처리 전 2.639g에서 열처리 후 2.040g으로 무게 변화가 있었고 기존 무게대비 23%의 무게감소를 보였다.

또한, 도 10에 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타내었다. 열처리하지 않은 조건(a)에서 낮은 결정성의 Cubic상을 가지는 CeO₂ peak가 관측되었고, 표 3에 기재하였듯이sherr' 공식을 이용해 결정크기를 계산한 결과, 5.609nm의 결정크기를 보였다. 그리고 열처리를 770℃에서 진행함에 따라 높은 결정성을 지니는 Cubic상의 CeO₂ peak가 단일상으로 확인되었고 32.327nm의 결정크기를 보였다. 도 11에는 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 확인한 결정의 이미지를 나타내었다. 하기 표 3에 상기 회수된 분말의 결정크기를 나타내었다.

표 3

EG67%	Fresh	Aged
Crystal size(nm)	5.61	32.33
FWHM(°)	1.45	0.25

또한, 도 12에 EDS 분석 결과를 나타내었다. 도 12에 나타난 것과 같이, 금속이온인 Cu와 Ce, O가 검출된 것을 확인하였다.

아울러, 하기 표 4에 상기 회수된 분말의 비표면적을 확인한 결과를 나타내었다.

표 4

ET 67%	Fresh	Aged
BET(m ² /g)	124.26	11.91

비표면적 측정 결과, 열처리하지 않은 경우 124.26m²/g, 770℃/1h 조건에서 열처리한 경우 11.91m²/g로 측정되었다.

실시예 3. 용매 및 도핑 금속의 종류에 따른 세리아의 특성 확인

본 실시예 3에서는, 용매의 종류 및 도핑 금속의 종류에 따라, 결정의 크기 및 비표면적의 차이가 있는지 확인하고자 하였다. 상기 실시예 1.1.에 제시된 것과 동일한 방법으로 세리아 분말을 제조하되, 용매의 종류를 증류수 100%, 증류수 33vol% 및 에틸렌글리콜 67vol%를 포함하는 용매로 변경하고, 도핑하지 않거나(Pure), 도핑되

는 금속의 종류를 구리(Cu(10mol%))로 변경하여 세리아를 합성하였다.

[0111] 상기 조건에 따른 결정의 크기 및 비표면적을 하기 표 5에 나타내었다. 결정의 크기 및 비표면적의 측정 조건은 상기 실시예 1에 나타난 것과 동일하다.

표 5

용매 종류 (열처리 조건)		Crystal Size(nm)	비표면적(m^2/g)
H ₂ O 100% (100℃, 6시간, pH 11)	Pure CeO ₂	19.31	26.24
	Pure CeO ₂ (770℃에서 12시간 열처리)	27.05	14.03
	Cu(10mol%)-CeO ₂	11.43	75.86
EG 67% (50℃, 3시간, pH 10)	Cu(10mol%)-CeO ₂	5.61	124.26
	Cu(10mol%)-CeO ₂ (770℃에서 12시간 열처리)	32.33	14.09
EG 67% 및 Adipic acid (50℃, 3시간, pH 10)	(a)	3.40	-
	(b)	5.54	89.57
	(c)	12.64	25.55
	(d)	12.45	20.58

[0115] 또한, 도 13에 용매 및 도핑 금속 종류를 변경하여 제조한 세리아 입자의 FE-SEM 이미지를 나타내었다((a) pure CeO₂(H₂O 100%, 100℃), (b) Zr_{0.03}Ce_{0.97}O₂(H₂O 100%, 100℃) 및 (c) Cu_{0.1}Ce_{0.9}O₂(EG 67%, 50℃)). 그 결과 같은 순수 물 100% 용매일 때 Zirconium을 도핑 시 입자 크기가 감소하는 효과를 보이고, 순수 물100%에 비해 에틸렌 글리콜 첨가 및 Cu 금속 이온 도핑 시 입자 크기가 감소하여 비표면적이 상승하는 효과 보였다.

[0116] 상기 표 5에 나타난 것과 같이, 순수 물로만 용매로 사용하여 저온 침전법으로 100℃에서 고압장비 없이 순수 세리아를 합성하였을 경우, fresh조건에서 비표면적이 $26.33m^2/g$ 으로 측정되었고 770℃에서 12시간동안 소결 후 비표면적이 $14.03m^2/g$ 로 감소하였다. 이에 비표면적 향상을 위해 Ce 이온보다 격자상수가 작은 Cu 금속이온을 도핑하여 입자 크기를 19.31nm에서 11.43nm로 감소시켰고 fresh조건에서 기존 $26.33m^2/g$ 보다 $75.86m^2/g$ 로 비표면적이 향상되었다. 이를 통해 저온 침전법에서도 순수 세리아에 금속이온 도핑을 하면 소결 전 세리아의 비표면적이 향상 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0117] 표 5에서 확인할 수 있는 것과 같이, 순수 세리아보다 Cu 금속이 도핑된 세리아의 비표면적이 높았지만 세리아의 상용 안전성을 위해 소결을 실시할 때 비표면적이 매우 감소하기 때문에 fresh조건에서 더욱 높은 비표면적을 가지는 세리아 합성이 필요할 것임을 알 수 있다.

[0118] 즉 저온 침전법은 고온 고압의 분위기를 통해 초임계상태에서 제어를 못하기 때문에 좀 더 높은 비표면적을 가지는 세리아를 합성하기 위해서는 반응온도를 낮추고 반응속도를 증대시키기 위해 용매의 과포화도의 제어가 필요하다. 따라서, 본 발명의 방법과 같이 순수 물로만 사용하였던 용매에 유기용매인 에틸렌글리콜을 67%를 첨가하고 에틸렌글리콜의 끓는점(60~70℃)을 고려하여 반응온도를 기존100℃에서 50℃로 대폭 감소시켜 수용성을 띄는 전구체 입자의 분산성 및 핵생성 반응 속도를 증가시킬 경우, 합성되는 세리아 입자의 크기를 대폭 감소되게 되는 것이다

[0119] 결과적으로 물+에틸렌글리콜 67% 용매 조건에서 저온침전법을 통해 합성된 Cu doped CeO₂의 fresh 조건에서 입자크기가 기존 19.31nm에서 5.61nm로 대폭 감소하였고, 비표면적 또한 기존 $26.33m^2/g$ 에서 $124.26m^2/g$ 으로 대

폭 향상되었다. 그러나 770℃에서 12시간동안 소결 후 비표면적이 $14.09\text{m}^2/\text{g}$ 으로 대폭 감소하였고 순수 세리아의 소결 후 비표면적과 비슷한 수치를 보였다. 이는 fresh조건의 비표면적이 높다고 해서 소결 후 비표면적 또한 비례하여 증가하는 것은 아니라는 것을 확인 할 수 있었고 이는 fresh조건에서 입자의 크기가 수nm로 작을 경우 비표면적이 높아 표면에너지가 높기 때문에 소결 시 입자들끼리 응집하려는 정도가 심해 결국 소결되는 입자의 크기가 조대해져 비표면적이 매우 감소하는 것이다. 따라서 소결 시 표면에너지가 높은 입자의 응집을 억제하고 안전성을 유지하기 위한 방안이 필요하다.

[0120] 이와 같이 소결 시 응집을 억제하고 열안전성을 증대시키기 위하여, 본 발명에서는 입자 계면사이의 분산성을 향상시킬 수 있는 계면활성제(Adipic acid, SDS, CTAB, DBS, NPE 또는 폴리옥시에틸렌, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 아마이드 등의 폴리에틸렌 글리콜계 비이온성 계면활성제 등)를 용매에 추가로 첨가하였고, 열안전성이 우수하다고 알려진 Zr 금속이온을 Cu 금속이온 대신 세리아에 도핑하는 방식을 채택한 것이다.

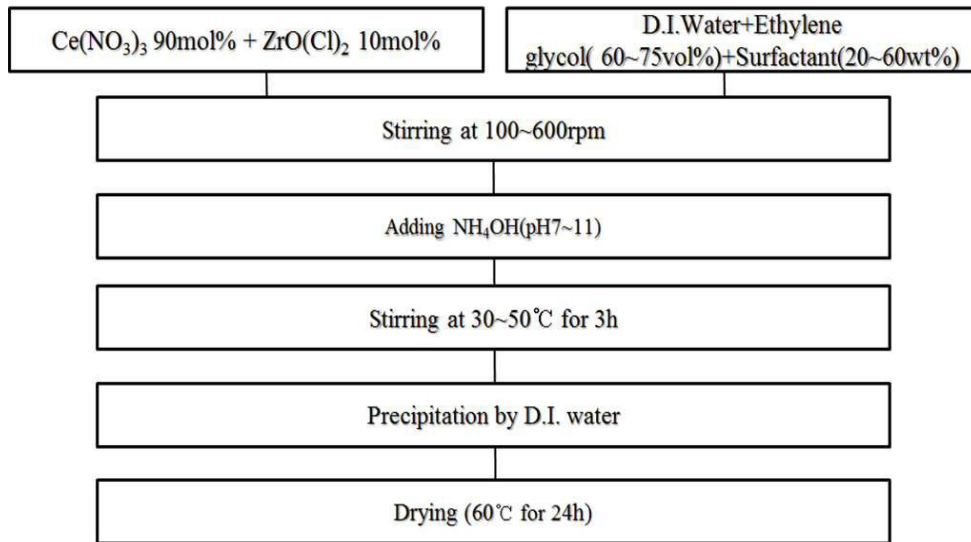
[0121] 그 결과, fresh조건의 세리아 입자크기가 3.40nm로 더욱 감소하였고, 450℃에서 1시간 동안 하소를 진행하여 계면활성제를 휘발시켜 기공을 형성시켜 입자 계면간 거리를 증대시킨 후 770℃에서 12시간 동안 소결을 진행한 결과, 기존 순수세리아의 소결 후 비표면적인 $14.03\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $25.55\text{m}^2/\text{g}$ 으로 비표면적이 대폭 증가하였고 열안전성 면에서는 Cu doped CeO_2 의 소결 후 loss양에 비해 6% 감소되는 성과를 보였다. 이는 계면활성제인 Adipic acid로 인한 소결 시 계면사이의 입체방해효과가 증가하고 열안전성이 높은 Zr 금속이온이 도핑되어 열처리 시 결정상의 변형정도가 감소함으로써 응집을 최소화하였기 때문이다.

[0122] 결과적으로 본 발명에서는 일반적인 세리아 합성공정(공침법: 열처리 장비만 있으면 되나 입자크기가 매우 증가하여 높은 비표면적을 가진 세리아 분말을 합성하기 어려움. 수열합성법: 입자제어가 용이하고 높은 비표면적을 가지는 세리아 나노분말을 합성할 수 있으나 고가의 고압제어 및 초임계 장비가 필요하므로 제조단가가 비쌈. 졸-겔법: 공정이 간단하고 미세한 세리아 나노분말을 얻을 수 있으나 전구체 비용이 비싸 제조단가가 비쌈. 마이크로 합성법: 공정시간이 짧고 간단하나 고가의 마이크로파 제어 장비가 필요하여 제조단가가 비쌈.)에 비해 고가의 합성장비를 필요로 하지 않고 공정이 연속적이며 반응온도가 일반적인 세리아 합성온도보다 50~100℃정도 낮고 반응성이 우수한 용매(유기용매+계면활성제) 및 금속이온 도핑 제어를 통해 우수한 결정성 및 비표면적, 열안전성을 지니고 비용적인 면에서 훨씬 경제적인 세리아 합성 공정을 개발하였음을 확인하였다.

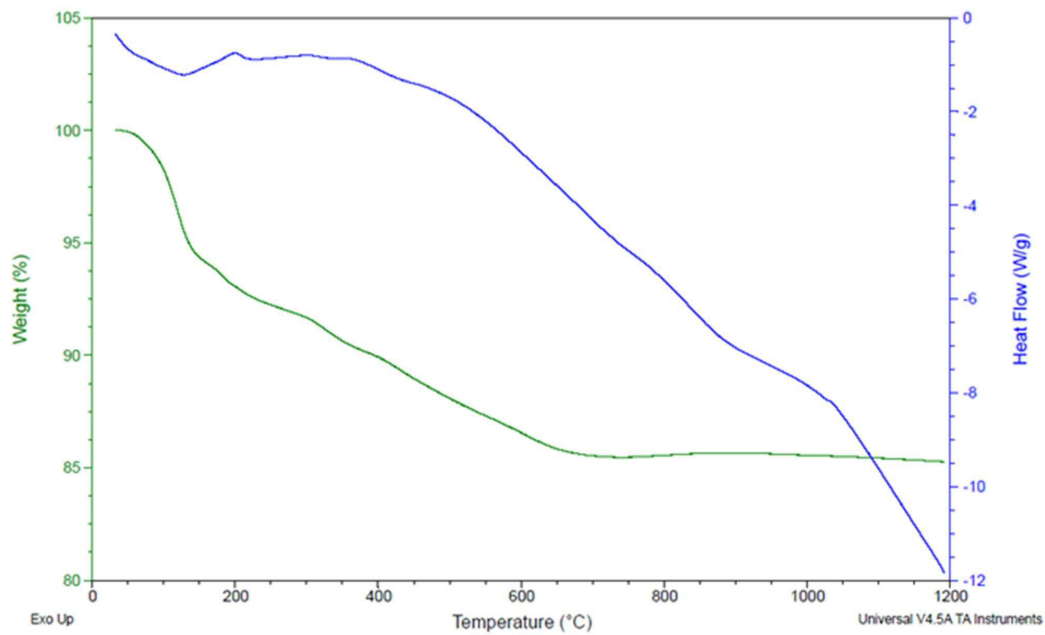
[0124] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3



< 열처리 후 >

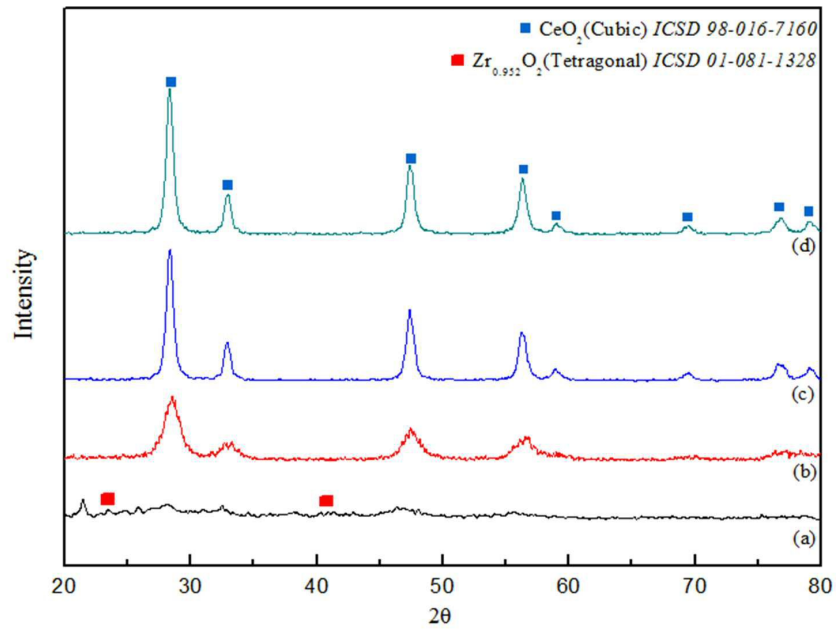


< 770°C / 12h >

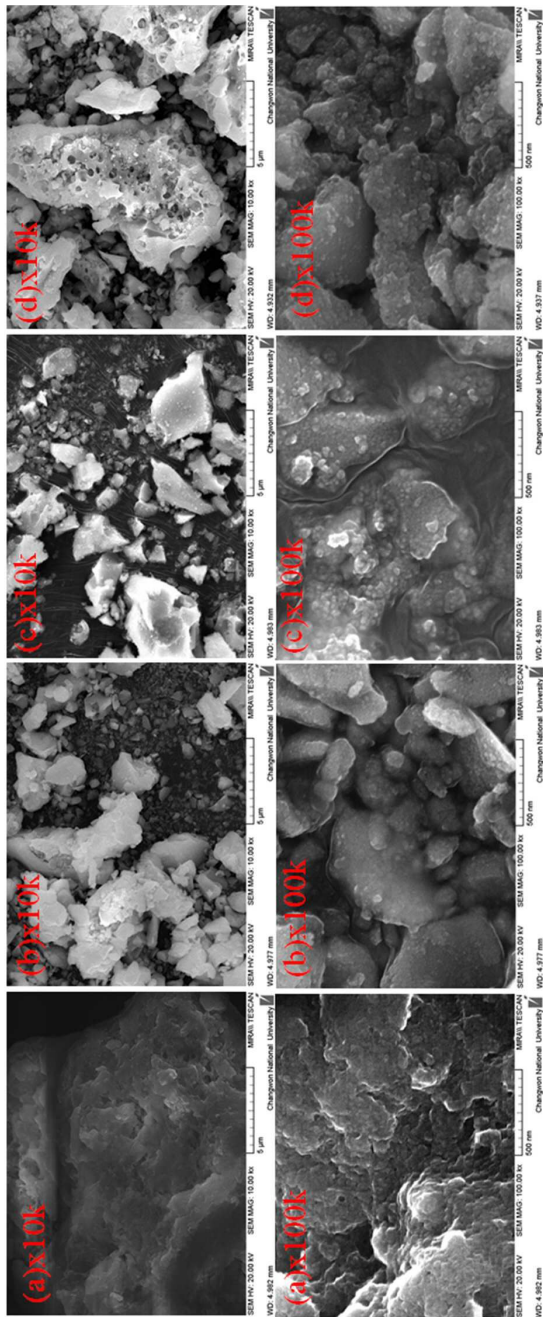


< 열처리 전 >

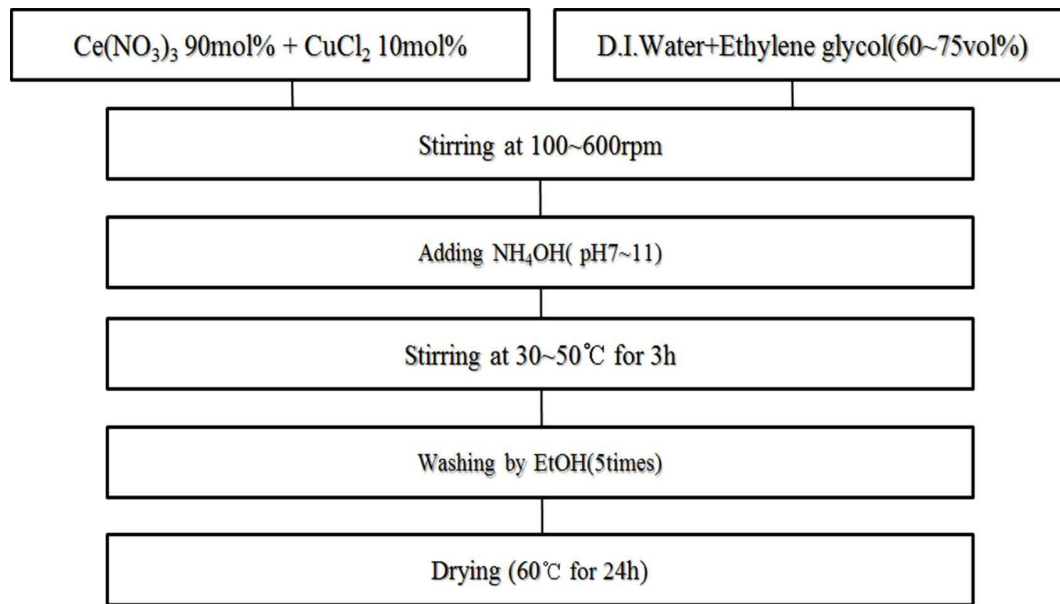
도면4



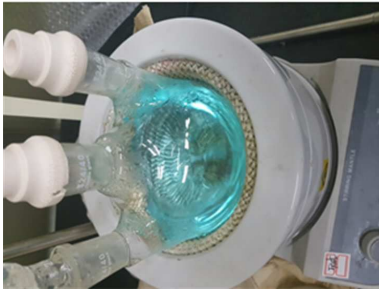
도면5



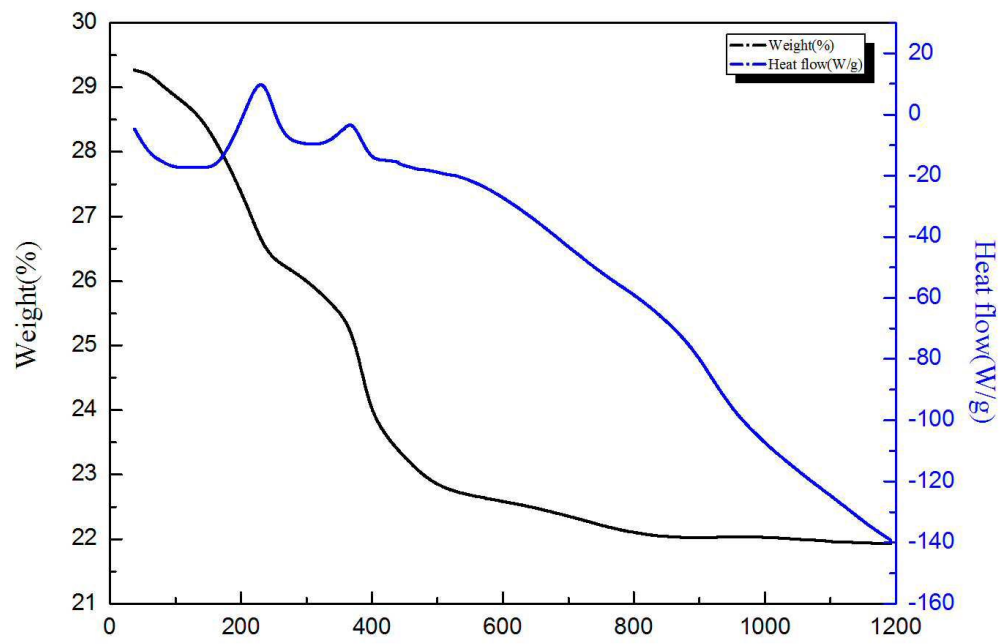
도면6



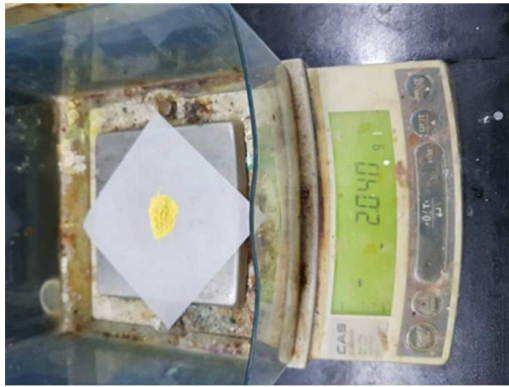
도면7



도면8



도면9

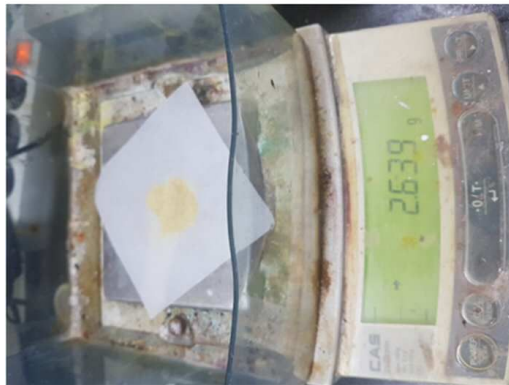


< 열처리 후 >



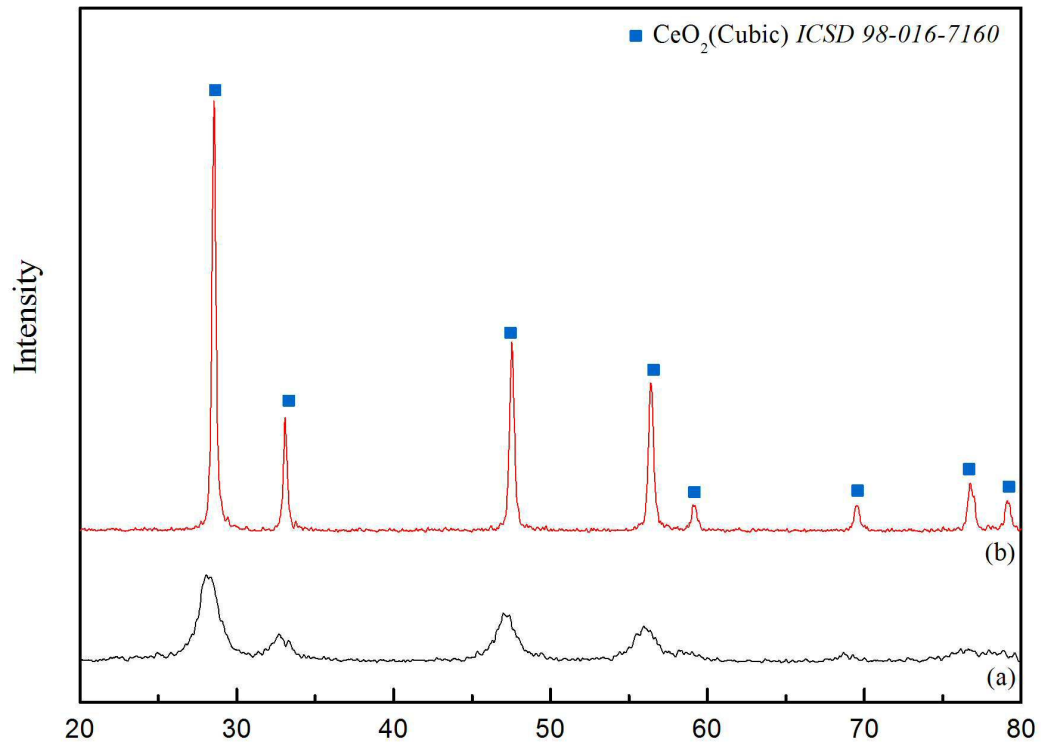
< 770°C / 12h >

∴ 열처리 전 무게 대비 23% 감소

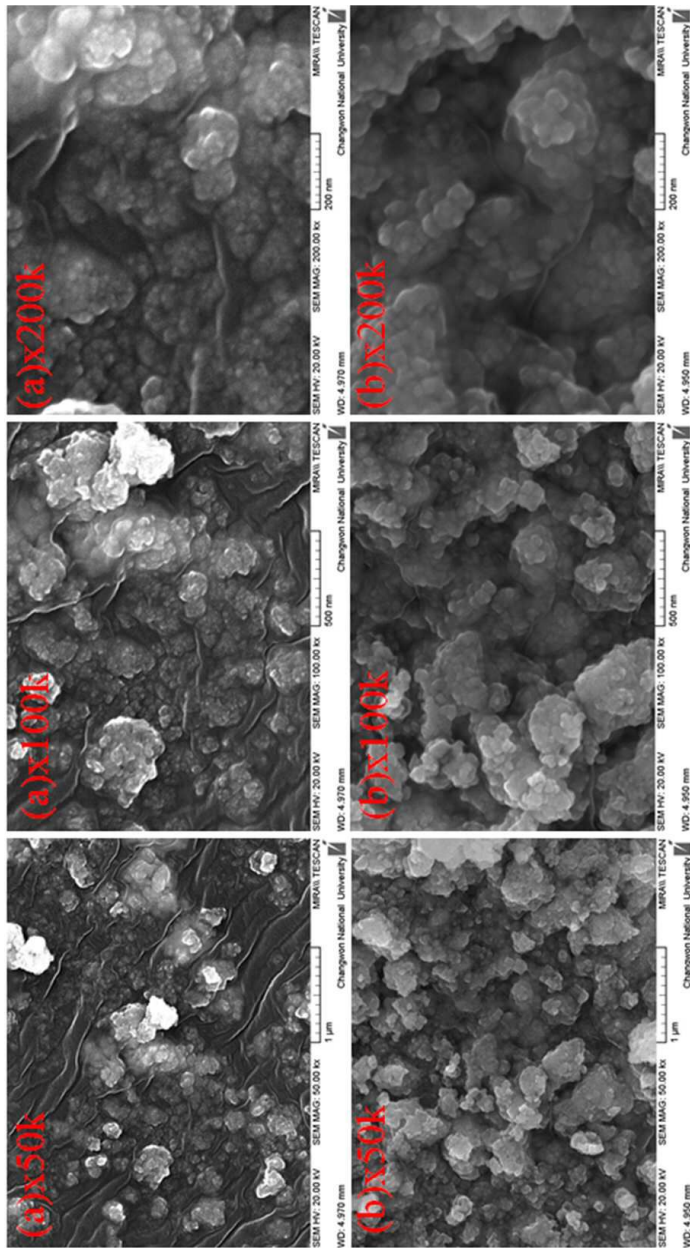


< 열처리 전 >
(a)

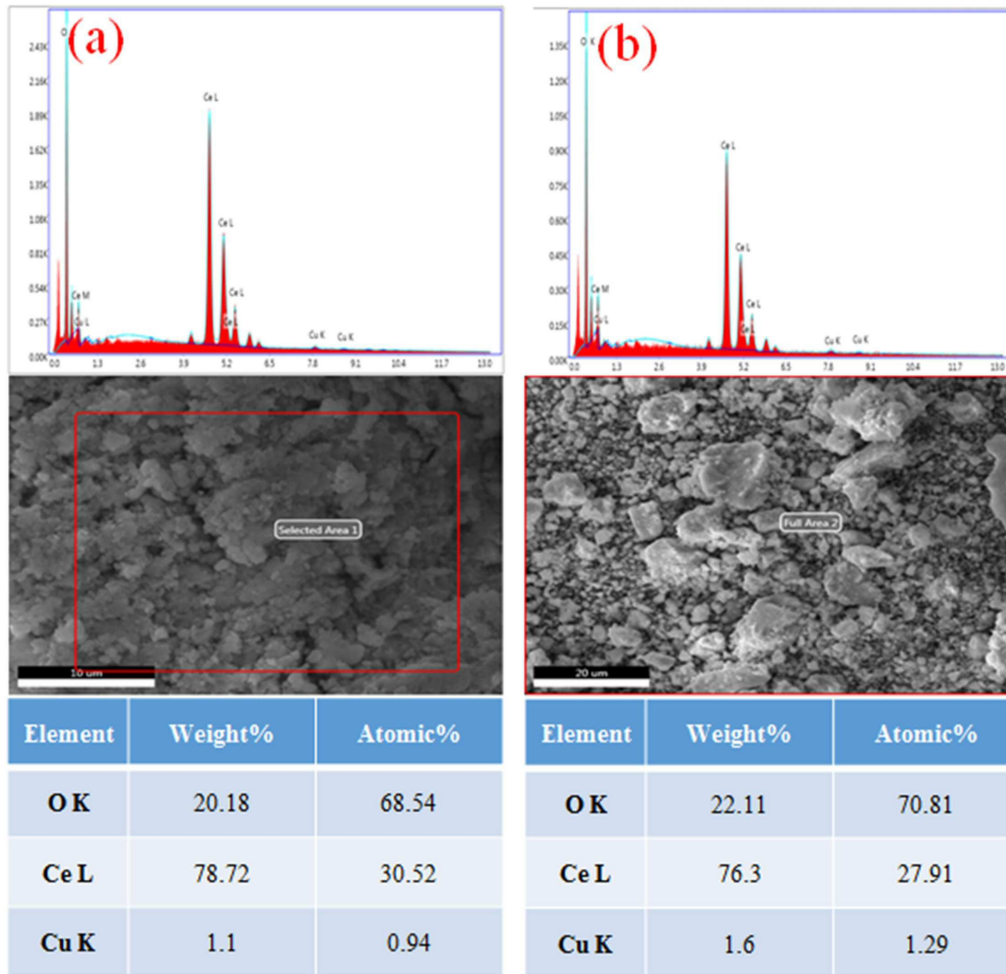
도면10



도면11



도면12



도면13

