

탄산세륨으로부터 질산세륨(III)의 결정화

윤호성, 김철주, 김성돈, 이진영, 김준수
한국지질자원연구원, 자원활용연구부

Crystallization of Cerium(III) Nitrate from Cerium Carbonate

Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Sung-Don Kim, Jin-Young Lee, Joon-Soo Kim
Division of Minerals Utilization and Materials,
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources Taejon, 305-350, Korea

서론

Cerium oxide(CeO₂, ceria)는 petroleum-cracking catalyst, gas sensor 그리고 ceramics의 주요 성분으로서 널리 이용되고 있다. 이러한 응용분야에서, 초미세 입자들은 더욱 높은 촉매능, 더욱 좋은 sinterability, 그리고 bulk 물질과 비교하여 많은 기대 이상의 특성을 나타낸다. 따라서 최근에는 초미세 CeO₂ 입자들에 대한 폭 넓은 연구가 진행되고 있다. 질산세륨이나 질산암모늄세륨 등이 이러한 초미세 CeO₂ 입자제조에 출발물질에 많이 사용되고 있다. 특히 질산세륨은 여러 형태의 염들이 존재하는 수용액에 용해가 매우 잘되며, 또한 케톤, 알코올, 아세톤 등 극성용매에도 용해가 잘되므로 촉매 및 기능성 세라믹스 제조의 출발물질로서 각광을 받고 있다.

탄산세륨으로부터 질산세륨을 제조하기 위해서는 우선 탄산세륨을 질산용액에 용해시킨다. 이 때 탄산세륨의 용해에 필요한 질산의 양은 위의 반응식에서 1당량이며, 이 과정에서 탄산세륨은 이산화탄소를 발생하면서 용해된다.



질산 수용액 내 용해된 세륨으로부터 질산세륨의 결정을 얻기 위해서는 질산세륨 수용액 내 세륨의 함량이 결정을 생성할 수 있을 정도의 과포화 농도를 유지해야 한다. 이러한 과포화 조건에 도달하려면 질산세륨 수용액을 가열 농축시켜야 한다. 본 반응은 경험적으로 760 mmHg에서 -740~745 mmHg로 감압 하에 진행되나, 감압하지 않을 경우에는 약 120°C 정도로 가열 하에 진행하며, 용액 내 세륨 함량은 산화물 기준으로 37~39 wt%의 농도를 유지하는 것이 적절하다고 알려져 있다.

그러므로 본 연구에서는 탄산세륨으로부터 질산세륨 제조 시, 감압·가열 및 반응 조건에 따라 형성되는 생성물을 고찰함으로써 최적 조건의 질산세륨 제조공정을 확립하고자 하였다.

본론

1. 감압·가열에 의한 질산세륨(III) 용액의 농축물 제조

Photo 1-(a)는 질산세륨 수용액을 -740~745 mmHg로 감압하여 온도 약 70 ~ 80°C로 가열·농축하여 얻은 농축물을 나타내고 있다. 농축물은 농축 직후에는 껌 같은 형태를 띠며 온도가 낮아짐에 따라 딱딱하게 굳는다.

일반적으로 암모늄 이온은 질산세륨의 결정 형성 및 성장에 영향을 준다고 알려져 있기 때문에 농축과정 초기에 질산세륨 수용액에 일정량의 질산암모늄을 첨가한 후 농축공정을 수행하였다.

Photo 1-(b)는 질산암모늄을 첨가한 질산세륨 수용액을 감압·가열하여 농축시킨 농축물을 나타내고 있는데, 앞에서 언급하였듯이 질산암모늄을 첨가하지 않았을 때는 수용액의 용매가 모두 증발한 후 남는 농축물은 gum의 형태를 가졌는데 반하여 질산암모늄을 첨가하였을 경우에는 용매가 모두 증발 후 남는 농축물은 작은 구형의 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 1.은 질산암모늄의 첨가량 변화에 따라 질산세륨 수용액을 감압·가열하여 농축시킨 농축물의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, 질산암모늄이 첨가되지 않은 농축물은 결정으로서의 형태를 갖추지 못하고 있는 것을 알 수 있었으며, 이러한 농축물은 질산에 첨가하면 용해되었다. 또한 질산암모늄의 첨가량이 증가함에 따라 농축물의 결정성은 증가하는 것을 알 수 있으며, 질산암모늄 첨가량이 4 당량에서는 질산세륨의 결정형태에 근접하는 것을 알 수 있다.

2. 일정 점도로 농축 후 자연냉각에 의한 생성물 제조

가. 질산세륨 결정 seed의 영향

본 연구에서는 감압·가열하의 농축과정을 거쳐 얻은 농축물로부터 질산에 의한 결정화 과정을 생략하기 위하여 일정한 점도를 유지할 때까지 질산세륨 수용액을 농축시킨 후 냉각을 시키면서 질산세륨의 결정화 과정을 수행하였다.

일정 점도하에서 하나는 그 상태를 유지시키면서 그리고 다른 하나는 질산세륨 결정을 seed로 첨가하여 자연 냉각을 수행하였다. 이 결과에 의하면, seed를 첨가한 것이 첨가하지 않은 것 보다 훨씬 빠르게 입자가 형성되고 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 2.는 이렇게 얻은 생성물의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, seed를 넣지 않은 것에 비하여 seed를 첨가하여 얻은 생성물의 결정이 더욱 좋은 것을 알 수 있다. 이렇게 얻은 seed 첨가 유무에 따라 자연냉각을 거쳐 얻은 생성물의 형태를 살펴보면, seed를 첨가하지 않은 것은 결정성 입자의 형태보다는 용액이 굳은 형태를 띠고 있으나, seed를 첨가한 것은 결정성 입자로서의 형태를 갖추고 있는 것을 알 수 있다.

나 질산암모늄의 영향

Fig. 3.은 질산암모늄의 첨가 유무에 따라 일정 점도까지 농축시킨 후 자연냉각과정을 거친 생성물의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, 질산암모늄을 첨가한 경우가 결정성장에 더욱 효과적인 것을 다시 확인할 수 있었다. 또한 질산암모늄을 첨가한 후 seed를 넣지 않고 자연냉각 후 생성된 생성물과 이와는 반대로 질산암모늄을 첨가하지 않고 seed를 넣은 후 자연냉각시킨 생성물의 XRD pattern을 비교하면 전자의 것이 결정성이 더욱 좋은 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 결과로부터 질산암모늄과 질산세륨의 seed는 질산세륨 수용액으로부터 질산세륨의 결정 제조 시 결정형성 및 성장에 효과적인 것을 알 수 있다.

3. 질산암모늄 첨가·농축 후 자연냉각된 생성물 제조

Fig. 4는 질산암모늄을 첨가한 후 감압·가열하여 일정 점도로 농축시켜 얻은 것에 seed의 첨가 유무에 따라 자연 냉각시킨 생성물의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 감압가열에 의한 농축 시 질산암모늄을 첨가하고, 농축 후 질산세륨 결정 seed를 첨가한 후 자연 냉각시키면 질산세륨 결정에 근접하는 생성물을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이러한 생성물을 현미경으로 관찰한 결과, seed를 첨가 한 것이 첨가하지 않은 것에 비하여 결정응집체를 이루고 있음을 알 수 있다.

4. 농축물의 Aging 효과

Fig. 5는 질산세륨 수용액에 질산암모늄을 첨가하여 감압·가열하여 농축시킨 농축물을 질산 매질에서 aging시켜 제조한 질산세륨 결정을 XRD로 분석한 결과를 나타내고 있는데, aging이 장시간 진행된 생성물의 결정성이 좋으며 따라서 질산세륨의 결정을 얻기 위해서는 농축 후 결정화 과정이 수반되어야 함을 알 수 있다.

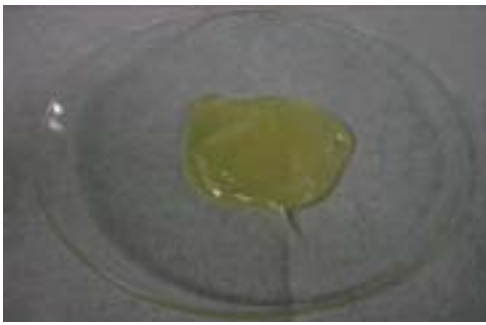
Photo 3은 탄산세륨을 질산에 용해시킨 질산세륨 수용액에 질산세륨 농도의 4당량에 해당하는 질산암모늄을 첨가한 후, -740~745 mmHg로 감압하여 온도 약 70~80℃로 가열·농축하여 얻은 농축물을 질산에 첨가하여 세척 및 aging 시킨 후의 상태를 나타내고 있는데 결정 형태로 성장하였음을 알 수 있다.

결 론

1. 감압·가열에 의한 질산세륨(III) 용액으로부터 질산세륨 결정의 cluster 제조 시 질산암모늄은 질산세륨 결정의 형성 및 성장에 큰 영향을 준다.
2. 질산세륨 결정의 cluster 제조 시, 감압·가열이 완전하게 진행되어 얻은 농축물 보다는 일정 점도로 감압·가열한 후 자연 냉각시켜 얻은 생성물이 질산세륨 결정 제조에 더욱 유리한 것을 알 수 있다.
3. 완전한 질산세륨의 결정을 얻기 위해서는 질산세륨 결정의 cluster를 질산용액에 aging 시키는 공정이 수반되어야 한다.

참고문헌

1. Yu Zongsen, Chen Minbo : "Rare Earth Element & Their Applications", Metallurgical Industry Press, Beijing (1995)
2. 윤호성 등 : "고품위 세륨화합물 제조기술 개발 연구", 연구보고서, 산업자원부 (2002)
3. "Cerium A Guide to its Role in Chemical Technology", Molycorp, Inc. Mountain Pass USA(1995)



(a)



(b)

Photo 1. Concentrate of $Ce(NO_3)_3$ after vacuum evaporation

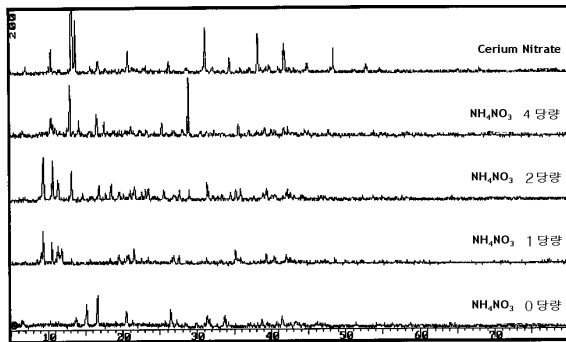


Fig. 1. XRD pattern of cerium nitrate with ammonium nitrate.

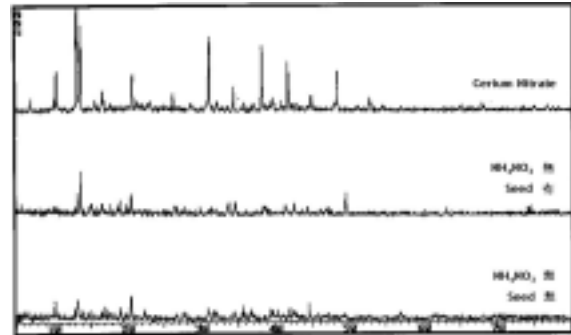


Fig. 2. XRD pattern of cerium nitrate after cooling process with seed.

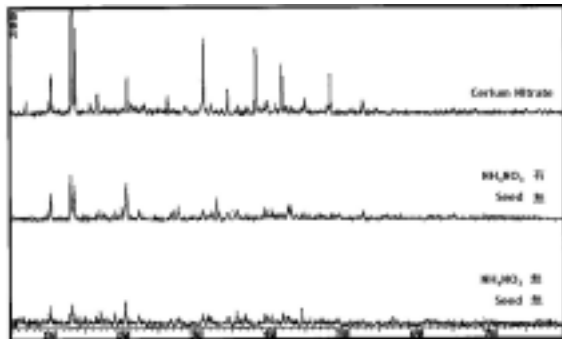


Fig. 3. XRD pattern of cerium nitrate after cooling process with NH_4NO_3 .

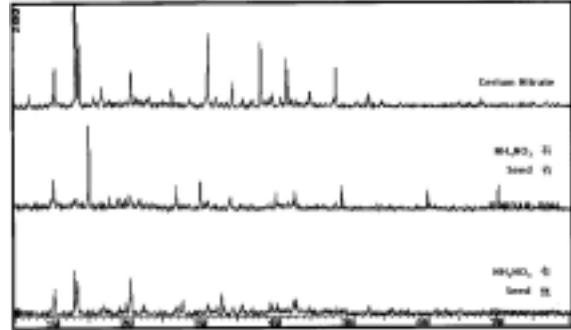


Fig. 4. XRD pattern of cerium nitrate added NH_4NO_3 after cooling process with seed.

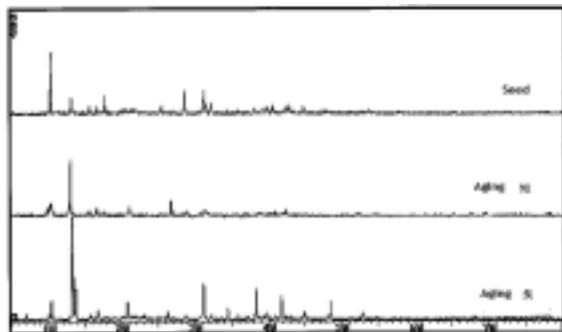


Fig. 5. XRD pattern of cerium nitrate with aging in nitric acid.



Photo 2. Microscope of cerium nitrate