



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월27일
(11) 등록번호 10-1952716
(24) 등록일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 39/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 39/02 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0112865

(22) 출원일자 2017년09월04일

심사청구일자 2017년09월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR101647001 B1*

J NANOPART RES (2014) 16 2385*

SCRIPTA MATERIALIA 100 (2015) 55-58

EP00159619 A2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 화학공학과 (서천동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 14 항

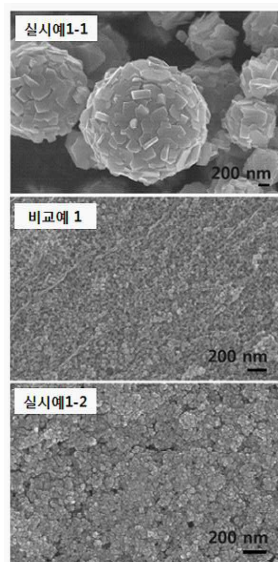
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 금속/폴리브텐 산화물 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 다결정질 폴리브텐 산화물 입자를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 다결정질 폴리브텐 산화물 입자 및 금속 전구체를 제1 용매에 용해시킨 후 용매열 반응시켜 금속 도핑된 폴리브텐 산화물 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하는 금속/폴리브텐 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

허진혁

경기도 수원시 영통구 영일로 8, 301호 (영통동,
메가플러스)

임정민

경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호
(상현동, 만현마을동보2차아파트)

김우식

서울특별시 송파구 오금로32길 10, 2동 106호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자 및 농도가 1 내지 10중량%인 금속 전구체를 제1 용매에 용해시킨 후 용매열 반응시켜 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하는 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자가,

- (a1) 몰리브덴 염을 제2 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (a2) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및
- (a3) 상기 에어로졸을 열분해하여 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계;를 포함하는, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸설폭사이드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전구체 용액의 농도가 0.05 내지 0.5M인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 운반가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 (a3) 단계에서 상기 열분해 온도가 450 내지 650℃인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 (a3) 단계에서 상기 몰리브덴 산화물 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체가 Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Ag, Au, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함하는, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 증류수 및 상기 환원성 용매가 각각 1 내지 3 : 1의 중량비로 혼합된 것인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 용매열 반응 온도가 100 내지 300℃인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 용매열 반응 시간이 1 내지 12시간인, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자가 하기 화학식 1로 표시되는, 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용매열 반응에 의한 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 삼산화몰리브덴(MoO_3)은 반도체 재료, 전계 방출재(field emitter), 통전 변색성 재료, 광변색 재료, 및 가스 센서로서 사용되고 있다. 종래에는 순수 삼산화몰리브덴을 나노로드, 나노벨트, 및 나노섬유 등 여러 형태로 합성하였다.
- [0003] 삼산화몰리브덴은 수소 처리에 의해 환원되어 이산화몰리브덴으로 전환될 수 있다. 이산화몰리브덴은 탄화수소 화합물의 부분 산화 시 황산 내성 및 코크스 저항성으로 인해 연료개질 촉매, 고체산화 연료 배터리의 선택적 양극재 물질 등으로 각광받고 있다.
- [0004] 현재까지의 연구에서는 다양한 구조의 몰리브덴 산화물을 용해열 반응, 솔-젤 방법, 화학 기상 증착법 등, 다양한 방법을 사용하여 합성하였다. 일반적으로, 몰리브덴 산화물은 열수법과 용매열 합성법으로 120℃ 내지 200℃에서 합성된다. 열수법과 용매열 합성법은 세라믹 전구체의 용해도 조절이 쉽고, 고순도 입자를 제조할 수 있으며, 온도, 압력, 전구체 농도, 시간 등에 따라 입자의 크기와 형태를 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.
- [0005] 다만, 대량 생산 시 수율이 낮고 입자의 형상이 불규칙하며 입도 분포가 넓은 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 삼산화몰리브덴 마이크로 입자를 물과 환원제를 혼합한 용매에 넣고 고압반응기에서 용매열 크랙킹을 일으켜 이산화몰리브덴(MoO_2) 결정상을 가지는 나노입자를 합성하였다. 하지만, 이산화몰리브덴 나노입자는 결정상이 안정하지 못하여 상온에서도 시간이 지남에 따라 결정상이 변화되고, 이로 인해 여러 물성값이 저하되는 단점이 있다.
- [0006] 따라서, 결정상의 안정성이 향상된 이산화몰리브덴 입자의 제조방법에 관한 연구가 지속적으로 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 장시간 경과 후에도 몰리브덴 나노입자의 결정상의 안정성이 향상된 금속/몰리브덴 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면은 (a) 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자 및 금속 전구체를 제1 용매에 용해시킨 후 용매열 반응시켜 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하는 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자가, (a1) 몰리브덴 염을 제2 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (a2) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (a3) 상기 에어로졸을 열분해하여 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세트니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸술폭사이드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체 용액의 농도가 0.05 내지 0.5M일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 운반가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (a3) 단계에서 상기 열분해 온도가 450 내지 650℃일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (a3) 단계에서 상기 몰리브덴 산화물 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.

- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체가 Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Ag, Au, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체의 농도가 1 내지 10중량%일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 용매가 상기 증류수 및 상기 환원성 용매의 비율이 1 내지 3: 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 용매열 반응 온도가 100 내지 300℃일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 용매열 반응 시간이 1 내지 12시간일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자가 하기 화학식 1로 표시할 수 있다.
- [0023] <화학식 1>
- [0024] M/MoO_{3-X}
- [0025] 상기 화학식 1에서, $0 < X \leq 1$ 이다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 측면에 따른 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법에 따르면, 높은 표면적과 결정 안정성이 향상된 금속/몰리브덴 산화물 나노입자를 대량생산 할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 표면을 SEM분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 구성 성분 별 EDX 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 전구체 종류에 따른 결정 안정성 평가를 위한 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 결정 안정성 평가를 위한 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 금속/몰리브덴 산화물 나노입자를 사용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지 단면의 SEM 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 금속/몰리브덴 산화물 나노입자를 사용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지의 시간에 따른 효율 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예는 (a) 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 다결정질 몰리브덴

산화물 입자 및 금속 전구체를 제1 용매에 용해시킨 후 용매열 반응시켜 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자를 수득하는 단계;를 포함하는 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

- [0033] 상기 (a) 단계에서는 몰리브덴 산화물 입자를 제조할 수 있으며, 구체적으로, 상기 (a) 단계는, (a1) 몰리브덴 염을 제2 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (a2) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (a3) 상기 에어로졸을 열분해하여 다결정질 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 (a) 단계의 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자는 크기가 0.5 내지 5 μm 인 마이크로 입자일 수 있고, 바람직하게는 0.7 내지 3 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자의 크기가 0.5 μm 이하이면 입자의 표면적이 증가하여 반응성이 높아져 입자간 응집현상이 발생할 수 있고, 5 μm 초과이면 입자의 크기가 너무 커 상기 (b) 단계에서 제1 용매에 용해시키기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [0035] 상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 몰리브덴산 암모늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 제2 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸술폭시드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 증류수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 전구체 용액의 농도가 0.05 내지 0.5M일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5M일 수 있다. 상기 전구체 용액의 농도가 0.05M 미만이면, 몰리브덴 이온의 양이 충분하지 않아 구상의 몰리브덴 산화물 입자를 합성하기 어렵고, 0.5M 초과이면 합성된 몰리브덴 산화물 입자의 형태와 크기가 불균일해질 수 있다.
- [0038] 상기 운반가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 질소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 운반가스의 유속에 따라 반응물인 상기 에어로졸의 반응기 내 체류 시간이 결정되므로, 생산성을 고려하여 상기 체류 시간이 약 2초가 되도록 상기 운반가스의 유속을 조절할 수 있다.
- [0039] 상기 (a3) 단계에서 상기 열분해 온도가 450 내지 650 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 바람직하게는 450 내지 650 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 상기 열분해 온도가 450 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 전구체 용액이 완전히 열분해되지 않아 몰리브덴 산화물 입자를 합성하기 어렵고, 650 $^{\circ}\text{C}$ 초과이면 몰리브덴 산화물 입자의 형태가 구상에서 벗어나 불균일해질 수 있다.
- [0040] 상기 (a1) 및 (a2) 단계에서 동종의 용매와 동종의 운반가스를 사용하는 경우, 예를 들어, 상기 제2 용매와 상기 운반가스로 각각 증류수와 질소를 사용하는 경우, 상기 (a3) 단계에서 합성 및 수득되는 몰리브덴 산화물 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.
- [0041] 상기 (b) 단계에서는, 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 입자 및 금속 전구체를 제1 용매에 용해시킨 후 용매열 반응시켜 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자를 수득할 수 있다.
- [0042] 상기 금속 전구체가 Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Ag, Au, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는 Ti, Cu, Fe, Co, Ni 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. Ti, 및 2 내지 4가 금속의 경우 몰리브덴 4가 이온(MoO_2)과 이온 반지름 크기가 유사하여 몰리브덴 산화물 나노입자 위에 도핑이 용이하게 수행될 수 있다. 또한 Co, Ni, Pd, Ag, Au 등의 경우 몰리브덴 산화물 나노입자의 결정성을 안정화시키는 반면, 풍부한 전자로 인해 촉매 활성 또한 가질 수 있다.
- [0043] 상기 금속 전구체의 농도가 1 내지 10중량%일 수 있고, 바람직하게는 3 내지 5중량%일 수 있다. 상기 금속 전구체의 농도가 1 중량% 미만이면 몰리브덴 입자 표면에 도핑되는 금속의 양이 적어 몰리브덴 산화물 나노입자의 결정 안정성을 향상시키기 어렵고, 10 중량% 초과이면 몰리브덴 산화물 나노입자 격자 내 도핑될 수 있는 금속의 양에 한계가 존재하여 경제적 효율이 낮아질 수 있고, 몰리브덴 산화물 나노입자보다 도핑되는 금속의 양이 많아지게 되면, 몰리브덴 산화물 나노입자의 특성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0044] 상기 제1 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0045] 상기 환원성 용매의 종류는 상기 (a3) 단계에서 수득된 삼산화몰리브덴 산화물 입자를 일정 조건 하에서 이산화

몰리브덴 산화물 나노입자로 순차적으로 환원시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 환원성 용매가 디올(diol)류, 폴리올(Polyol)류, 글리콜에테르류 화합물, 글리세롤, 글루코스, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 아스코르브산, 시트르산, 하이드라진수화물(hydrazine hydrate), 소듐하이드라이드, 하이드로퀸, 소듐보로하이드라이드, 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글리콜일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 제1 용매가 상기 증류수 및 상기 환원성 용매의 비율이 1 내지 3: 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 증류수보다 환원성 용매의 비율이 높아질 경우, Mo_4O_{11} 과 같은 중간물 또는 부산물이 생성되어 몰리브덴 산화물 나노입자로의 환원 수율이 저하될 수 있다.

[0047] 상기 환원성 용매가 에틸렌글리콜인 경우, 상기 에틸렌글리콜이 가열에 의해 글리콜알데히드로 전환되고, 삼산화몰리브덴 산화물 입자가 상기 글리콜알데히드에 의해 이산화몰리브덴으로 환원시킬 수 있다. 사방정계(orthorhombic) 삼산화몰리브덴(Pbnn, $a = 3.697 \text{ \AA}$, $b = 13.864 \text{ \AA}$, $c = 3.963 \text{ \AA}$)이 단사정계(monoclinic) 이산화몰리브덴(P21/c, $a = 5.6 \text{ \AA}$, $b = 4.85 \text{ \AA}$, $c = 5.53 \text{ \AA}$)보다 큰 단위 격자(unit cell)를 가져 상기 단위 격자의 부피의 약 34%가 삼산화몰리브덴의 이산화몰리브덴으로의 상 전이에 의해 전환될 수 있기 때문에, 삼산화몰리브덴 입자의 용액을 가열하는 경우 열팽창에 의해 다결정질 삼산화몰리브덴 입자가 결정 입자 경계를 따라 분해될 수 있고, 분해된 결정질 입자가 용매열 반응에 의해 크래킹(cracking)될 수 있다.

[0048] 상기 용매열 반응 온도가 100 내지 300℃일 수 있고, 바람직하게는 120 내지 200℃일 수 있다. 상기 용매열 반응 온도가 100℃ 미만이면 제 1 용매 중 증류수 성분이 증발할 수 없고, 300℃ 초과이면 생성물인 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 크기와 형상의 균일도가 저하될 수 있다.

[0049] 상기 (b) 단계에서 상기 용매열 반응 시간이 1 내지 12시간일 수 있고, 바람직하게는 상기 (a3) 단계의 상기 열분해 온도의 범위에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0050] 구체적으로, 상기 열분해 온도가 560 내지 640℃인 경우 상기 용매열 반응을 적어도 10시간, 바람직하게는 10시간 내지 12시간 동안 수행할 수 있다. 상기 반응 시간이 10시간 미만이면 수득되는 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 순도가 저하될 수 있고, 12시간 초과이면 표면적이 현저히 감소하여 나노입자의 활성이 저하될 수 있다.

[0051] 또한, 상기 열분해 온도가 460 내지 540℃인 경우 상기 용매열 반응을 적어도 1시간, 바람직하게는 2 내지 8시간 동안 수행할 수 있다. 상기 반응 시간이 1시간 미만이면 수득되는 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 순도가 저하될 수 있고, 8시간 초과이면 표면적이 현저히 감소하여 나노입자의 활성이 저하될 수 있다.

[0052] 상기 금속 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자는 상기 삼산화몰리브덴 산화물 입자가 금속 전구체와 함께 용매열 반응에 의해 환원되면서 입자의 크기가 현저히 감소된 것으로서, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0053] <화학식 1>

[0054] $\text{M}/\text{MoO}_{3-x}$

[0055] 상기 화학식 1에서 X가 $0 < X \leq 1$ 의 범위를 만족하는 실수일 수 있고, 바람직하게는 X가 1일 수 있다. 즉, 상기 몰리브덴 산화물 입자의 환원 반응이 진행됨에 따라 다양한 몰 비의 금속/몰리브덴 산화물 나노입자가 순차적으로 또는 동시에 생성될 수 있으나, 바람직하게는 최종 생성물이 금속/이산화몰리브덴 산화물 나노입자일 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0058] 실시예 1-1 : 몰리브덴 산화물 입자의 제조

[0059] 몰리브덴산 암모늄(ammonium molybdate tetrahydrate; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 81-83%, Aldrich) 21.53g을 증류수에 400rpm으로 40분 간 용해시켜 0.5M의 전구체 용액 200mL를 제조하였다.

[0060] 1.7MHz의 6개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 상기 전구체 용액을 길이 1200mm, 내경 30mm, 외경 34mm의 석영관 반응기 내부에 분무시켰으며, 이 때 질소를 운반가스로 사용되도록 유속을 4.8L/min 내지 6.7L/min로 조절하여 상기 반응기 내부에서의 체류 시간을 2초로 고정하였다. 상기 석영관 반응기의 외벽에 히터를 설치하고 열전대와 PID 온도 조절기를 이용하여 상기 반응기 내부의 온도가 600℃가 되도록 설정하였다.

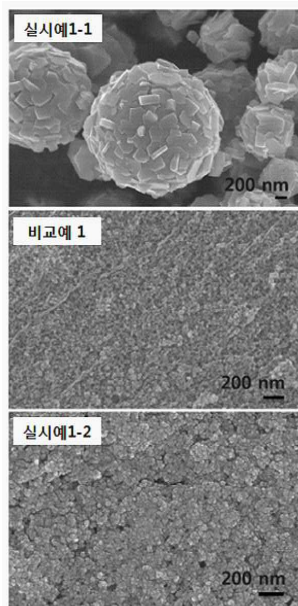
[0061] 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 삼산화몰리브덴(이하, ' MoO_3 ') 입자를 포집하였으며, 상기 테플론 필터의 외벽에 열선을 감아 수증기가 다시 응축하는 현상을 방지하여 수율을 최대화하였다.

- [0062] 실시예 1-2 : 금속/몰리브덴 산화물 나노입자의 제조
- [0063] 상기 실시예 1-1에서 제조된 MoO_3 1.2g을 증류수와 에틸렌글리콜이 각각 40ml씩 혼합된 용매에 넣고 및 금속 전구체인 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), 75wt% in isopropanol, Aldrich) 0.202g을 5ml 메탄올에 녹인 후 두 용매를 섞기 전 MoO_3 가 분산된 증류수와 에틸렌글리콜 혼합용매에 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (triethanolamine, TEA) 3 방울을 떨어뜨리고 금속 전구체가 들어간 용액과 섞어주었다. 섞어준 용액을 테플론이 코팅된 오토클레이브에 투입하여 210℃에서 12시간 동안 용매열 반응 시킨 후, 30분 동안 14000rpm에서 원심 분리하고, 메탄올로 3회 세척한 다음, 90℃에서 12시간 동안 건조시켜 티타늄/이산화몰리브덴(Ti/MoO_2) 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0064] 실시예 2
- [0065] 금속 전구체를 $\text{NiNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (nickel nitrate hexahydrate, $\geq 87\%$, Aldrich)를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 Ni/MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0066] 실시예 3
- [0067] 금속 전구체를 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cupric sulfate pentahydrate, Aldrich)를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 Cu/MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0068] 실시예 4
- [0069] 금속 전구체를 $\text{NiNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ 를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 (Ni/Ti)/ MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0070] 실시예 5
- [0071] 금속 전구체를 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cobalt chloride, Aldrich)를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 Co/MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0072] 비교예 1
- [0073] 용매열 반응 시 순수한 증류수를 용매로 사용한 것(수열 합성) 및 금속 전구체 용액을 사용하지 않는 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0074] 비교예 2
- [0075] 용매열 반응 시 증류수와 에틸렌글리콜이 각각 20ml, 60ml 혼합된 용매를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 Ti/MoO_2 산화물 나노입자를 수득하였다.
- [0076] 실험예 1
- [0077] 상기 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1에 따라 수득한 몰리브덴 산화물 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- [0078] 실시예 1-1은 분무 열분해 방식으로 합성된 MoO_3 산화물 마이크로 입자로, 직경이 약 $2.2\mu\text{m}$ 인 구형의 다결정질 입자이다. 이는 상기 도 2의 XRD 패턴 분석결과에서도 나타나듯, 순수한 삼산화몰리브덴 입자의 패턴과 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [0079] 실시예 1-2 및 비교예 1은 몰리브덴 산화물 나노입자로, 마이크로 입자인 실시예 1-1에 비해 입자의 크기가 현저하게 작은 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 도 2의 XRD 패턴 분석결과에서 나타나듯, 순수한 이산화몰리브덴 입자의 패턴과 동일한 위치에서 피크를 갖는 것을 알 수 있다. 비교예 1에 비해 실시예 1-2의 피크의 형태가 날카롭고, 피크의 강도가 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 금속이 도핑된 금속/몰리브덴 산화물 나노입자가 금속이 도핑되지 않은 몰리브덴 산화물 나노입자에 비해 입자의 형태가 균일하고 결정성이 높은 것으로 판단될 수 있다.

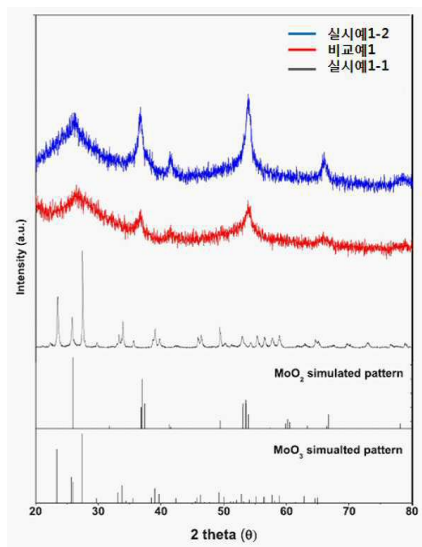
- [0080] 실험예 2
- [0081] 상기 실시예 1-2에 따라 수득한 Ti/MoO₂ 산화물 나노입자의 구성 성분의 EDX 분석결과를 도 3에 나타내었다.
- [0082] 상기 도 3을 참고하면 Ti/MoO₂ 산화물 나노입자의 구성 성분인 Mo, Ti, O가 균일하게 분포되어 있어 금속 도핑이 폴리브덴 산화물 나노입자의 표면에 성공적으로 도핑 되었음을 확인할 수 있다.
- [0083] 실험예 3
- [0084] 상기 실시예 및 비교예에 따라 수득한 금속/몰리브덴 산화물 나노입자를 증류수에 투입하여 60℃ 오븐에 넣고 시간에 따른 결정 안정성을 평가하여 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.
- [0085] 도 4는 (a) 실시예 2의 Ni/MoO₂ 산화물 나노입자, (b) 실시예 3의 Cu/MoO₂ 산화물 나노입자, (c) 실시예 4의 (Ni/Ti)/ MoO₂ 산화물 나노입자, 및 (d) 실시예 5의 Co/MoO₂ 산화물 나노입자의 시간 별 결정 안정성 평가를 위한 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다. 실시예 2, 4 및 5의 경우 19일 이상의 시간이 경과되도 피크의 모양이 유지되어 결정이 붕괴되지 않고 유지되고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0086] 실시예 3의 경우 3일까지는 결정이 붕괴되지 않고 안정적으로 유지되고 있으나, 6일 이후에는 결정이 붕괴되어 XRD 피크가 완만하게 나타나기 시작하고, 불순물(Mo₄O₁₁, MoO₃)의 피크가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 공기 및 수분과 반응성이 높은 Cu가 도핑됨에 따라 타 금속 전구체가 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자에 비해 빠르게 결정상이 붕괴되었기 때문인 것으로 분석된다.
- [0087] 다만, 도 5의 (a) 실시예 1-2의 Ti/MoO₂ 산화물 나노입자 및 (b) 비교예 1의 MoO₂ 산화물 나노입자와 비교해보면, 금속이 도핑된 (a)의 경우 15일 경과 후에도 XRD 피크의 형태가 변하지 않고 유지되지만, 금속이 도핑되지 않은 (b)의 경우 3일부터 불순물 피크가 생성되기 시작하고, 피크가 완만해지며 결정상이 붕괴되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 공기 및 수분과 반응성이 높은 금속이 도핑되어도 기존의 금속이 도핑되지 않은 몰리브덴 산화물 나노입자에 비해 결정 안정성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0088] 제조예 1
- [0089] 상기 실시예 1-2에 따라 수득한 Ti/MoO₂ 산화물 나노입자를 정공 수송물질(hole-transporting material)에 적용하여 페로브스카이트 태양전지(CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells)를 제조하였다.
- [0090] 실험예 4
- [0091] 상기 제조예 1에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지의 단면을 SEM 분석한 결과를 도 6에, 시간에 따른 페로브스카이트 태양전지의 효율 변화를 도 7에 나타내었다.
- [0092] 도 6을 참고하면, 페로브스카이트 태양전지의 내부에 Ti/MoO₂ 산화물 나노입자층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0093] 도 7을 참고하면, 상대습도가 약 50% 이상인 환경에서 15일 동안 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 몰리브덴 산화물 나노입자를 정공 수송물질로 사용한 페로브스카이트 태양전지의 효율이 각각 2.6%, 5.2% 저하되었다. 즉, 금속이 도핑된 몰리브덴 산화물 나노입자의 경우, 결정 안정성이 향상되어 습도가 높은 환경에서도 시간의 경과에 따른 페로브스카이트 태양전지의 효율이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 절대적인 태양전지 효율이 비교예 1에 비해 높은 것으로 보아 몰리브덴 산화물 나노입자에 도핑된 금속 입자가 페로브스카이트 태양전지 내 에너지 밴드갭에 변화를 주어 효율이 증대될 수 있다.
- [0095] 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. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

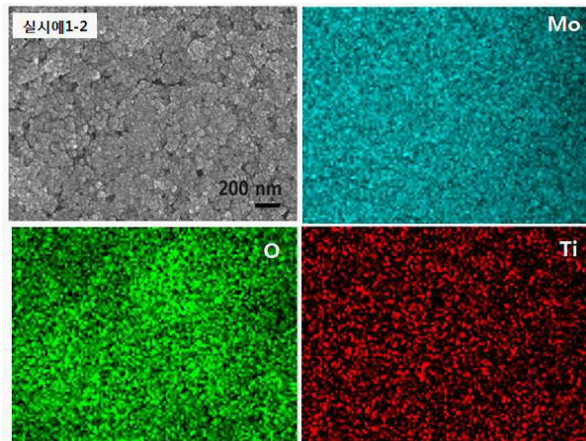
도면1



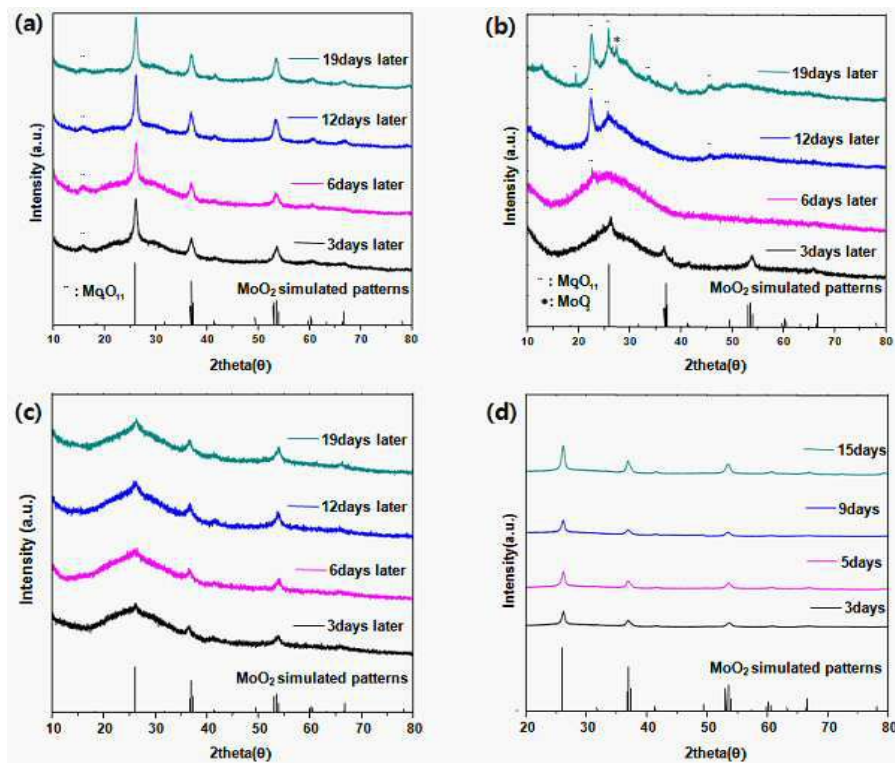
도면2



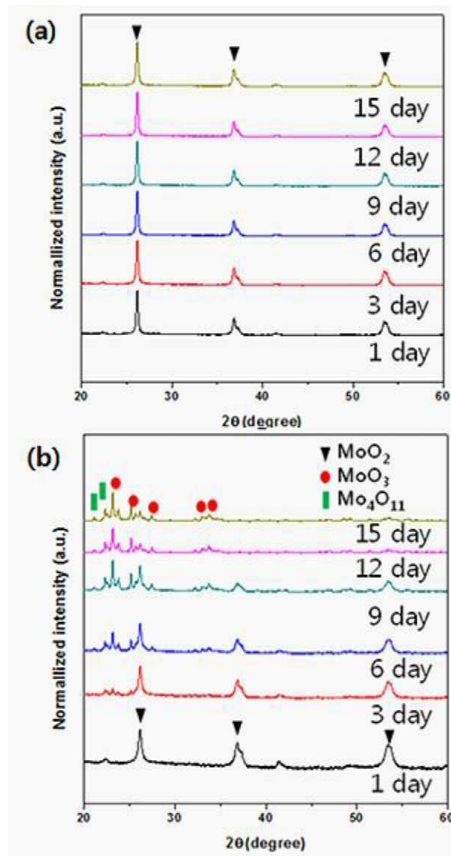
도면3



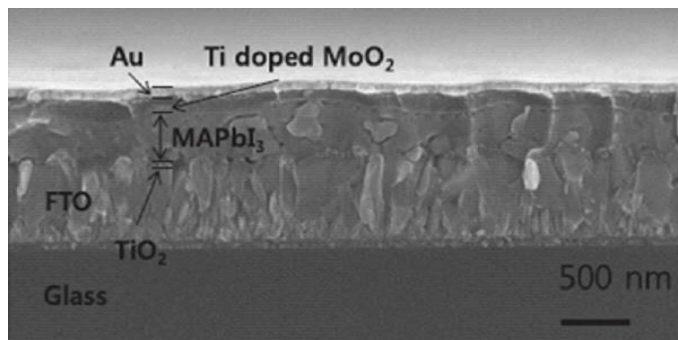
도면4



도면5



도면6



도면7

