



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0087142
(43) 공개일자 2019년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 13/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 13/14 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0005560

(22) 출원일자 2018년01월16일

심사청구일자 2018년01월16일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이영일

울산광역시 남구 신복로79번길 14, 103동 703호(무거동, 무거동롯데캐슬)

싱레스만

울산광역시 남구 대학로33번길 6-5, 102호(무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

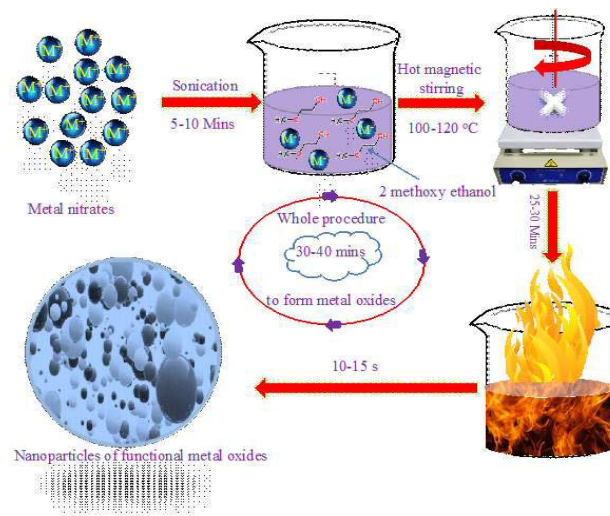
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 자동 불꽃화 합성법을 이용한 다기능성 금속산화물들의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자동 불꽃화 합성법을 이용한 금속산화물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 자동 불꽃화 합성법을 이용하여 금속산화물을 제조하여 아주 짧은 시간 내에 효율적으로 대량생산이 가능하다. 이에, 본 발명의 금속산화물의 제조방법은 단순하여, 저비용으로 고효율성을 가지는 금속산화물을 제조할 수 있으며, 추가적인 소결 과정이 요구되지 않는 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1D1A3A01019167

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역대학우수과학자지원사업

연구과제명 리튬이차전지용 올리빈계-단사계 복합 양극물질 합성 및 고체상 NMR 분석(3)

기 여 율 4/10

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2009-0093818

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 (국고)그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구(3단계 3차년도)

기 여 율 3/10

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-0845

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 산학융합지구조성사업

연구과제명 대량생산이 가능한 단순하고 빠르고 쉬운 실온의 한 용기에서 자동 불꽃합성법으로 다용도 금속산화물의 제조

기 여 율 3/10

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 100 내지 120℃에서 교반하는 단계를 포함하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속질산염은 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산마그네슘 6수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 특징으로 하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

알코올 용매는, 1-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에틸렌글리콜 및 테트라에틸렌글리콜 중 1종 이상을 포함하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액은 초음파를 조사하여 제조하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

초음파를 조사는 10 kHz 내지 40 kHz의 초음파를 5 내지 20분 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 100 내지 120℃에서 교반하는 단계는 20분 내지 40분 동안 수행되는 금속산화물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 교반하는 단계 이후에, 제조된 금속산화물을 가공하는 단계를 더 포함하는 금속산화물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

제조된 금속산화물은 단일상 나노입자인 것을 특징으로 하는 금속산화물의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 자동 불꽃화 합성법을 이용한 금속산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근 나노크기의 전자, 광전자, 전자-전자, 에너지 변환, 에너지 저장시스템 및 감지장치를 위해 광학, 자기 및 기타 물리화학적 특성을 지닌 다기능 나노결정의 금속산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 다기능 금속산화물(예를 들어, 코발트산화물, 마그네슘산화물, 니켈산화물 및 아연산화물 등)의 합성을 위한 광범위한 합성 방법이 개발되고 있으나, 경제적, 에너지 및 시간 절약면에서 신뢰성이 떨어져 대량생산에 적합하지 않다.

[0004] 상업적으로, 증기 상 방법은 다기능 금속 산화물 나노입자를 합성하는데 매우 성공적이다. 그러나, 이 기술은 시약 및 특정 장비를 증발시키는 데 필요한 에너지가 대규모 생산에 비용이 많이 드는 경향이 있기 때문에 현실적인 시간 프레임에서 금속 산화물 나노 입자를 생산할 수 없다. 금속 산화물 나노입자를 얻는 전통적인 고체 상태 경로는 분말을 형성하기 힘들며, 합성 과정에서 2 차상이 나타날 수 있다. 반면, 보다 낮은 온도에서 금속 산화물 나노입자의 제조 위해 졸-겔, 공침, 열 수성 공정과 같은 습식 화학적 경로가 시도되어 왔다. 그러나, 이러한 화학적 경로는 다루기가 어렵고, 습기, 빛 및 열과 같은 환경 조건에 매우 민감하다. 합성 과정이 다단계로 이루어져, 복잡한 절차를 거쳐 오랜 시간이 소요되는 단점이 있다.

[0005] 이러한 방법 외에 금속산화물 나노입자의 신속한 제조를 위해 증기 상 방법과 불꽃 분무 열분해(FSP) 방법이 보고되었다. 금속산화물 나노입자를 합성하기 위한 불꽃 분무 열분해 및 기상 방법의 경우, 상응하는 금속산화물의 에어로졸 아세테이트 시약이 사용되었다. 이 기술은 에어로졸을 위한 초음파 분무기, 확산 화염 버너 및 입자 수집기와 같은 다양한 특수 설계 장비로 구성된 특정 실험 장치가 요구되는 단점이 있다.

[0006] 따라서, 상기와 같은 금속산화물의 제조방법의 문제점을 극복하기 위해, 낮은 온도에서 단순한 방법으로 금속산화물을 효율적으로 대량생산할 수 있는 금속산화물의 제조방법의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-20156-0018243호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 제조시간이 짧으며, 제조방법이 단순하여 저비용으로 고효율의 금속산화물을 제조 가능한 금속산화물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0012] 금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 100 내지 120℃에서 교반하는 단계를 포함하는 금속산화물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 자동 불꽃화 합성법을 이용하여 금속산화물을 제조함으로써, 짧은 시

간 내에 효율적으로 대량생산이 가능하며, 제조방법이 단순하여 저비용으로 고효율성을 가지는 금속산화물을 제조 가능하며 추가적인 소결 과정이 요구되지 않는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법을 도식화한 이미지이다.

도 2는 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물을 대상으로 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)을 촬영한 이미지이다.

도 4는 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물의 X선 회절 측정 그래프이다.

도 5는 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물을 대상으로 푸리에 변환 적외선 흡수분광(Fourier Transform-Infrared spectroscopy, FT-IR)을 측정한 그래프이다.

도 6은 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물을 X선 광전자 분광 분석한 결과 그래프이다.

도 7은 일실시예에 따른 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물을 대상으로 Kubelka-Munk 변환 반사 스펙트럼(Kubelka-Munk transformed reflectance spectrum)을 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.

그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 자동 불꽃화 초음파를 이용하여 제조시간이 현저하게 단축되며, 제조방법이 단순하여 저비용 고효율의 금속산화물을 제조할 수 있는 금속산화물의 제조방법에 관한 것이다.

이에, 본 발명은 금속산화물의 대량생산이 가능한 금속산화물의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합한 혼합용액을 자동 불꽃화 합성법을 이용하여 제조함으로써, 제조시간이 짧으며, 제조비용을 절감하여 제조효율이 우수한 장점이 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명은 일실시예에서,

금속질산염 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 100 내지 120℃에서 교반하는 단계를 포함하는 금속산화물의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 도 1에 나타난 것과 같이, 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합한 혼합

용액을 초음파 조사하여 균일한 혼합용액으로 제조하고, 상기 균일한 혼합용액을 100 내지 120℃의 온도로 20분 내지 30분 동안 가열한다. 이때, 자기발화(self-ignition)가 발생하여 10 내지 15초 동안 발화한 후 금속산화물이 제조되며, 제조된 금속산화물을 식힌 후 갈아서 금속산화물을 제조할 수 있다. 이에, 본 발명의 금속산화물의 제조방법은 총 제조시간이 30분 내지 40분 정도로 짧은 시간에 금속산화물을 제조할 수 있다.

[0032] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합한 용액을 100 내지 120℃에서 교반하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 교반하는 단계는 100 내지 115℃ 또는 105 내지 110℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기와 같은 온도에서 수행함으로써 간단한 방법으로 금속산화물을 제조할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 교반하는 단계는 20 내지 40분 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 교반하는 단계는 25 분 내지 35분 또는 25분 내지 30분 동안 수행할 수 있다. 상기와 같은 시간 동안 가열하면서 교반하면 자가 발화(self-ignition)이 발생하면서 10초 내지 15초 내에 금속산화물을 제조할 수 있다.

[0034] 상기 금속질산염은 질산코발트·6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산마그네슘 6수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속질산염은 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산마그네슘 6수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 또는 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.

[0035] 상기 알코올 용매는, 1-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에틸렌글리콜 및 테트라에틸렌글리콜 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 알코올 용매는 1-프로판올 또는 2-메톡시에탄올일 수 있다. 상기 용매는, 자동 불꽃화 반응에서 연료의 역할을 함으로써 추가적인 연료를 도입할 필요가 없는 장점이 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법에서 금속질산염의 첨가량은 알코올 용매 100 중량부 대비 10 내지 35 중량부일 수 있다. 구체적으로, 금속질산염의 첨가량은 알코올 용매 100 중량부 대비 10 내지 30 중량부 또는 15 내지 30 중량부일 수 있다. 보다 구체적으로, 금속질산염의 첨가량은 알코올 용매 100 중량부 대비 20 내지 25 중량부일 수 있다. 상기와 같은 비율로 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합하여 자동 불꽃화 반응으로 금속산화물을 제조하는 경우, 알코올 용매가 산화제 역할 뿐만 아니라 연료로 사용되어 적절한 시간 동안 자동 불꽃화 반응이 일어나게 할 수 있다.

[0037] 하나의 예시에서, 본 발명의 금속산화물의 제조방법에서, 금속질산염; 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액은 초음파를 조사하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 초음파를 조사는 20℃ 내지 50℃, 25℃ 내지 45℃ 또는 30℃ 내지 40℃의 온도에서 5분 내지 20분, 10분 내지 20분, 5분 내지 10분 또는 15분 내지 20분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 25 내지 35℃에서 5분 내지 100분 동안 수행될 수 있다. 상기와 같은 조건으로 초음파를 조사함으로써 금속산화물 제조 시 균일한 혼합용액을 만들어, 제조효율을 높일 수 있다.

[0038] 또한, 상기 초음파 조사는 10 kHz 내지 40 kHz 주파수의 초음파를 조사하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 초음파 조사는 10 kHz 내지 30 kHz, 15 내지 35 kHz 또는 30 kHz 내지 40 kHz 주파수의 초음파를 조사하여 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 초음파 조사는 15 kHz 내지 20 kHz 주파수의 초음파를 조사하여 수행할 수 있다. 상기 범위의 주파수를 조사함으로써 제조시간 및 제조비용을 절감할 수 있고, 제조된 금속산화물의 결정의 크기가 균일할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합한 혼합용액을 교반한 후 별도의 소결과정을 필요로 하지 않는다. 이로 인해, 본 발명의 금속산화물의 제조방법은 상대적으로 저온(100 내지 120℃)에서 나노결정의 금속산화물을 제조하여 제조비용이 절감되는 장점이 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 금속산화물의 제조방법은 금속질산염 및 알코올 용매를 포함하는 혼합용액을 교반하는 단계 이후에, 제조된 금속산화물을 가공하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속질산염 및 알코올 용매를 혼합한 혼합용액을 교반하는 단계를 거쳐 제조된 금속산화물을 상온(20 내지 25℃를 의미)에서 식히고 갈아서 나노입자 형태로 만들 수 있다.

[0041] 하나의 예로서, 본 발명의 금속산화물의 제조방법으로 제조된 금속산화물은 단일상(single phase) 나노입자일 수 있다. 예를 들어, 제조된 금속산화물은 5 내지 200 nm 크기를 가질 수 있으며, 구체적으로 제조된 금속산화물은 5 내지 30 nm, 50 내지 150 nm 또는 100 내지 130 nm의 크기를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 제조된 금속산화물은 5 내지 15 nm 또는 50 내지 100 nm의 크기를 가질 수 있다.

- [0043] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0044] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] **실시예 1.**
- [0047] 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 22.2727g과 2-메톡시에탄올 100 ml에 용해하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 20 kHz 초음파를 15분 정도 조사한 후 상기 초음파 조사된 혼합용액을 100 내지 120℃의 온도로 25분 내지 30분 동안 자가발화(self-ignition)이 발생할 때까지 가열하였다. 자가발화 시작 후 10 내지 15초 안에 금속산화물 입자가 제조되며, 제조된 금속산화물 입자를 실온에서 식힌 후 막자 사발을 이용하여 갈아서 나노입자의 코발트산화물을 제조하였다.
- [0048] **실시예 2.**
- [0049] 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 대신 질산마그네슘 6수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 19.6232g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 마그네슘산화물을 제조하였다.
- [0050] **실시예 3.**
- [0051] 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 대신 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 22.1429g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 니켈산화물을 제조하였다.
- [0052] **실시예 4.**
- [0053] 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 대신 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 22.5356g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연산화물을 제조하였다.
- [0055] **실험예 1.**
- [0056] 본 발명에 따른 금속산화물의 형태, 성분 및 함량 등을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 전기촉매를 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)으로 촬영하였다. 또한, 상기 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물에 대한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 2 내지 도 4에 나타내었다.
- [0057] 도 2는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물을 대상으로 주사전자현미경(SEM)으로 촬영을 한 이미지이다. 도 2의 (a) 내지 (d)는 각각 코발트산화물(CoO), 마그네슘산화물(MgO), 니켈산화물(NiO) 및 아연산화물(ZnO)의 주사전자현미경 촬영 이미지이다. 도 2의 (a), (b) 및 (d)를 살펴보면, 코발트산화물, 마그네슘산화물 및 아연산화물은 나노미터 범위의 작은 입자로 비슷한 형태를 가지며, 코발트산화물은 10 내지 15 nm, 마그네슘산화물은 5 내지 20 nm 및 아연산화물은 10 내지 25 nm 범위의 크기를 가지는 것을 확인하였다. 반면, 도 2의 (c)를 살펴보면, 니켈산화물은 결정립(grain)으로 60 nm 내지 0.8 μm 범위의 크기를 가지는 결정립을 갖는 링 구조의 형태인 것을 확인하였다.
- [0058] 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물을 대상으로 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)을 촬영한 이미지이다. 도 3을 살펴보면, 도 3의 (a) 내지 (d)는 각각 코발트산화물, 마그네슘산화물, 니켈산화물 및 아연산화물의 투과전자현미경 촬영이미지로 유사한 나노결정(nanocrystalline) 성질을 나타냈다. 구체적으로, 코발트산화물은 5 내지 10 nm, 마그네슘산화물은 5 내지 150 nm, 니켈산화물은 50 내지 140 nm 및 아연산화물은 5 내지 15 nm 범위의 크기인 것을 확인하였다.
- [0059] 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물의 X선 회절 측정 그래프이다. 도 4를 살펴보면, 도 4의 (a) 내지 (d)는 각각 코발트산화물, 마그네슘산화물, 니켈산화물 및 아연산화물의 X선 회절 측정 그래프이며, 상기 산화물들은 자동 불꽃화 합성 반응을 통해 제조된 것이며, 이후 소결반응과 같은 후처리 없이도 잘 발달된

결정구조를 확인할 수 있었다. 구체적으로, 도 4를 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 4의 금속산화물들은 X선 회절 분석에서 각각 보통 코발트산화물, 마그네슘산화물, 니켈산화물 및 아연산화물의 전형적인 회절 패턴 및 피크의 세기와 일치함을 확인하였다.

[0060] 따라서, 본 발명은 자동 불꽃화 합성법을 통해 제조됨으로써 간단한 방법으로 고순도 및 나노결정의 금속산화물을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0062] 실험예 2.

[0063] 본 발명에 따른 금속산화물을 구성하는 성분들간의 결합 성질 등을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물을 X선 광전자분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 및 푸리에 변환 적외선 흡수 분광(Fourier Transform-Infrared spectroscopy, FT-IR)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 하기 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0064] 도 5는 실시예 1의 금속산화물을 대상으로 푸리에 변환 적외선 흡수분광(Fourier Transform-Infrared spectroscopy, FT-IR)을 측정한 그래프이다. 도 5를 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 4의 금속산화물은 443 내지 759 cm^{-1} 영역에서 공명 흡수밴드가 나타나는 것을 확인하였다. 구체적으로, 도 5의 (a)를 살펴보면 565 내지 669 cm^{-1} 영역에서 코발트산화물의 흡수 피크가 현저하게 나타났으며, $565 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 위치한 피크로 Co-O 결합을, $669 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 위치한 피크로 O-Co-O 결합이 존재하는 것을 확인하였다. 또한, 도 5의 (b)를 살펴보면 $491 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 위치한 피크를 통해 Mg-O-Mg 결합이 존재하는 것을 확인하였다. 도 5의 (c)를 살펴보면 600 내지 700 cm^{-1} 영역에서 니켈산화물의 흡수 피크가 현저하게 나타났으며, 그 중 $670 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 위치한 피크로 Ni-O 결합이 존재하는 것을 확인하였다. 도 5의 (d)를 살펴보면 $447 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 위치한 피크를 통해 Zn-O 결합이 존재하는 것을 확인하였다.

[0065] 또한, 도 6은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 금속산화물을 X선 광전자 분광 분석한 결과로 도 6의 (a)는 Co 2p, (b)는 Mg 2s, (c)는 Ni 2p와 (d)는 Zn 2p에 대한 그래프이다. 도 6을 살펴보면, 실시예 1의 금속산화물 Co 2p의 결합에너지 그래프 중 $794.3 \pm 0.5 \text{ eV}$ 및 $779.3 \pm 0.5 \text{ eV}$ 에서 각각 Co $2p_{1/2}$ 및 Co $2p_{3/2}$ 의 피크가 존재하는 것을 확인하였다. 구체적으로, Co (2p) 코어 영역은 스핀-궤도 커플링 (Co $2p_{1/2}$ 및 Co $2p_{3/2}$)에서 발생하는 이중 피크(doublet)를 특징으로 하며, 이는 명백한 상승 위성 피크로 코발트 이온이 +2 산화상태임을 의미하며, 코발트산화물(CoO) 나노입자 형성을 명확하게 나타낸다. 또한, Mg 2s의 결합에너지 그래프 중 $1302.6 \pm 0.5 \text{ eV}$ 에서 피크를 가져 마그네슘산화물의 이론적인 결합에너지 값과 일치하는 것을 확인하였다. 아울러, 니켈산화물에 대해 Ni 2p의 결합에너지 그래프 중 $879.9 \pm 0.5 \text{ eV}$ 및 $854.4 \pm 0.5 \text{ eV}$ 에서 각각 Ni $2p_{1/2}$ 및 Ni $2p_{3/2}$ 의 피크를 확인하여 Ni(II)의 산화 상태를 확인하였다. 또한, 아연산화물에 대해 Zn 2p의 결합에너지 그래프 중 $1022.1 \pm 0.5 \text{ eV}$ 및 $1045.1 \pm 0.5 \text{ eV}$ 에서 각각 Zn $2p_{3/2}$ 및 Zn $2p_{1/2}$ 의 피크를 확인하였으며, 결합에너지의 약 23 eV만큼의 피크 분리는 문헌값(이론값)과 일치하는 것이다.

[0067] 실험예 3.

[0068] 본 발명에 따른 금속산화물의 광학적 물성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0069] 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 금속산화물을 대상으로 Kubelka-Munk 변환 반사 스펙트럼(Kubelka-Munk transformed reflectance spectrum)을 측정하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

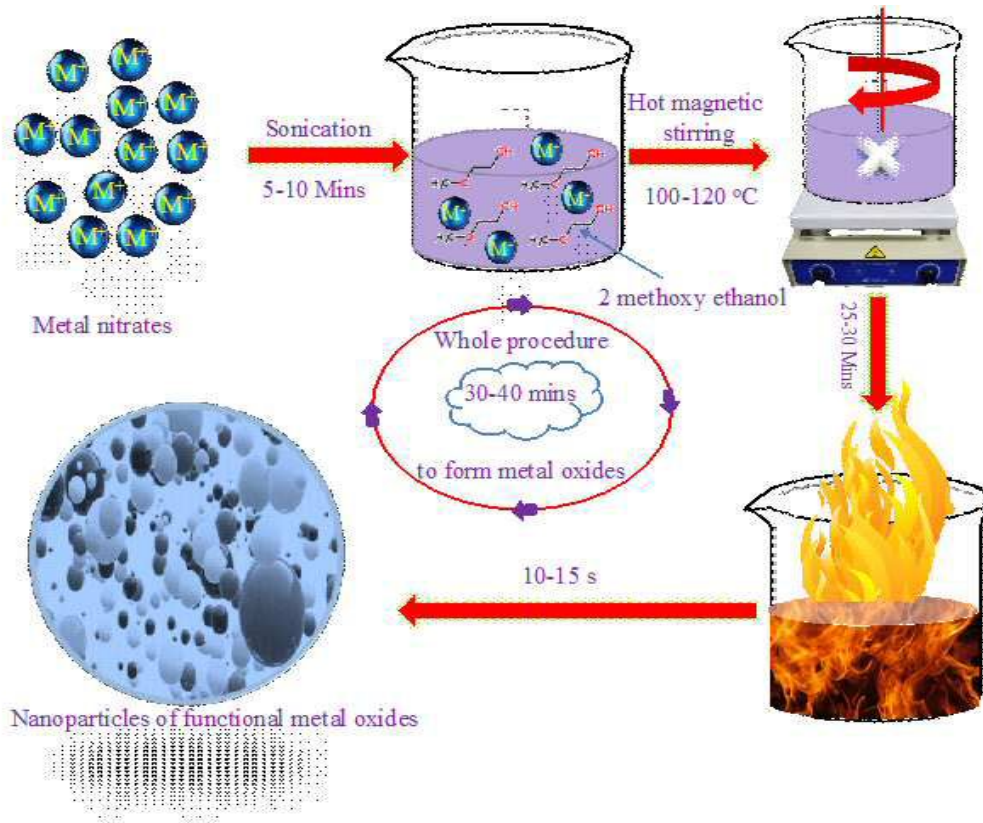
[0070] 도 7의 (a)는 실시예 3에서 제조된 마그네슘산화물의 광에너지와 Kubelka-Munk 함수($F(R)hv$)^{1/2} 사이의 확산 스펙트럼을 나타낸 그래프이고, (b)는 실시예 4에서 제조된 아연산화물의 광에너지와 Kubelka-Munk 함수($F(R)hv$)^{1/2} 사이의 확산 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0071] 도 7에 나타낸 것처럼, 광에너지 밴드갭은 $[F(R)hv]^{1/2}$ 대 E 플롯(plot)에서 계산하였으며, 플롯의 접선으로부터 직접 전이를 확인하였다. 구체적으로, 도 7의 (a)를 살펴보면, 실시예 1의 마그네슘산화물은 5.2 eV의 광 에너

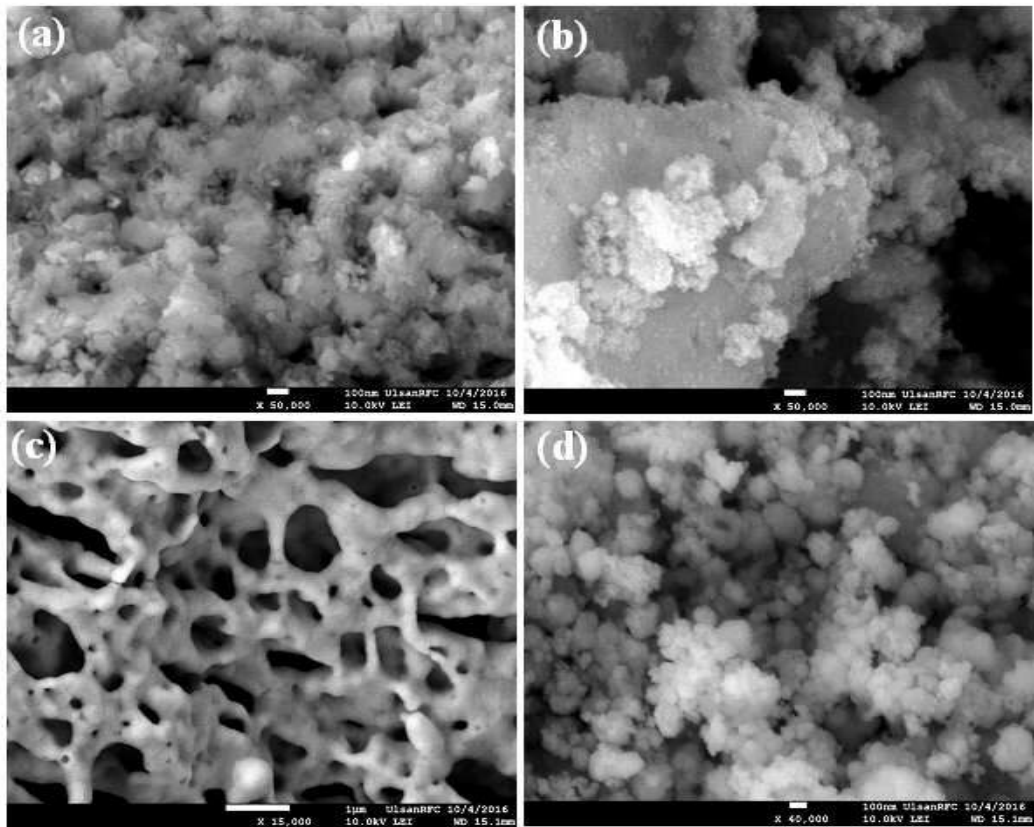
지 밴드갭을 갖는 것을 확인하였다. 또한, 도 7의 (b)를 살펴보면, 실시예 1의 아연산화물은 3.2 eV의 광 에너지 밴드갭을 갖는 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명의 금속산화물은 효율적인 광학 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

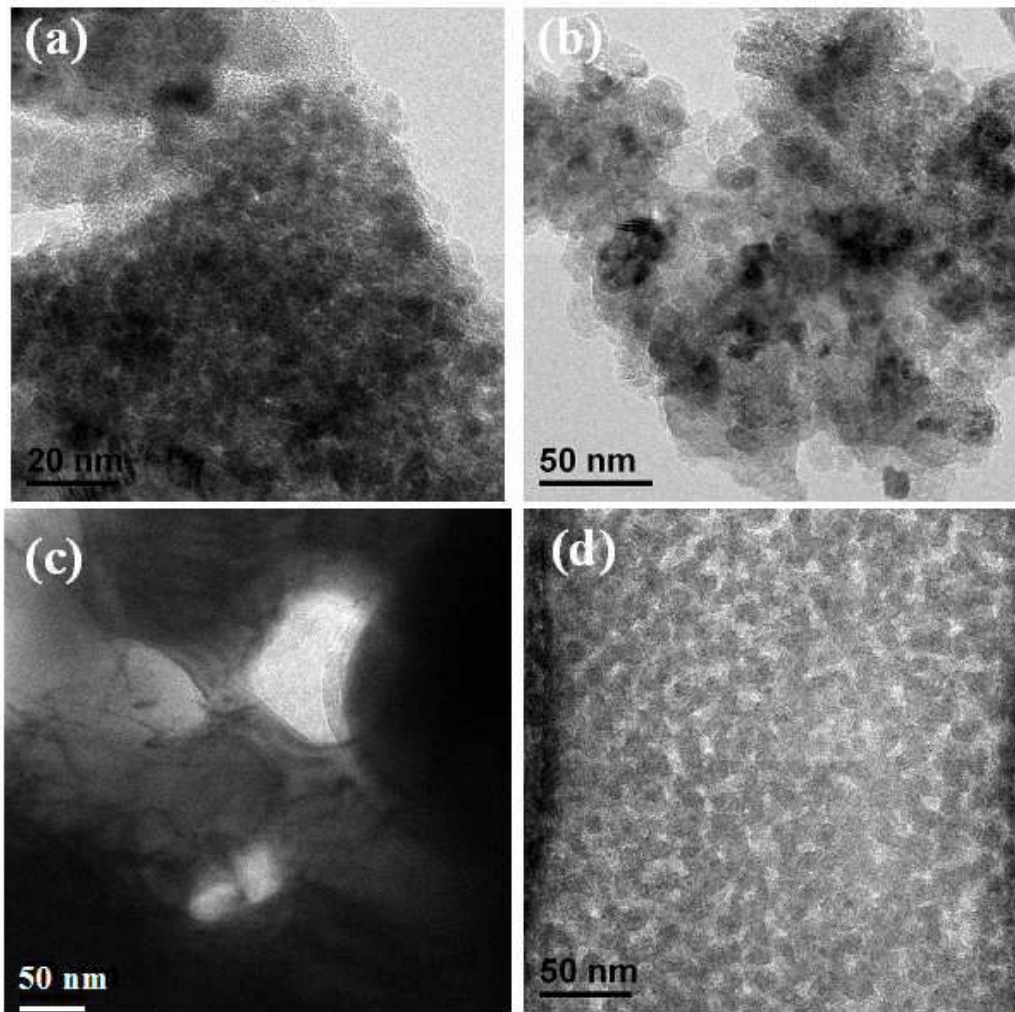
도면1



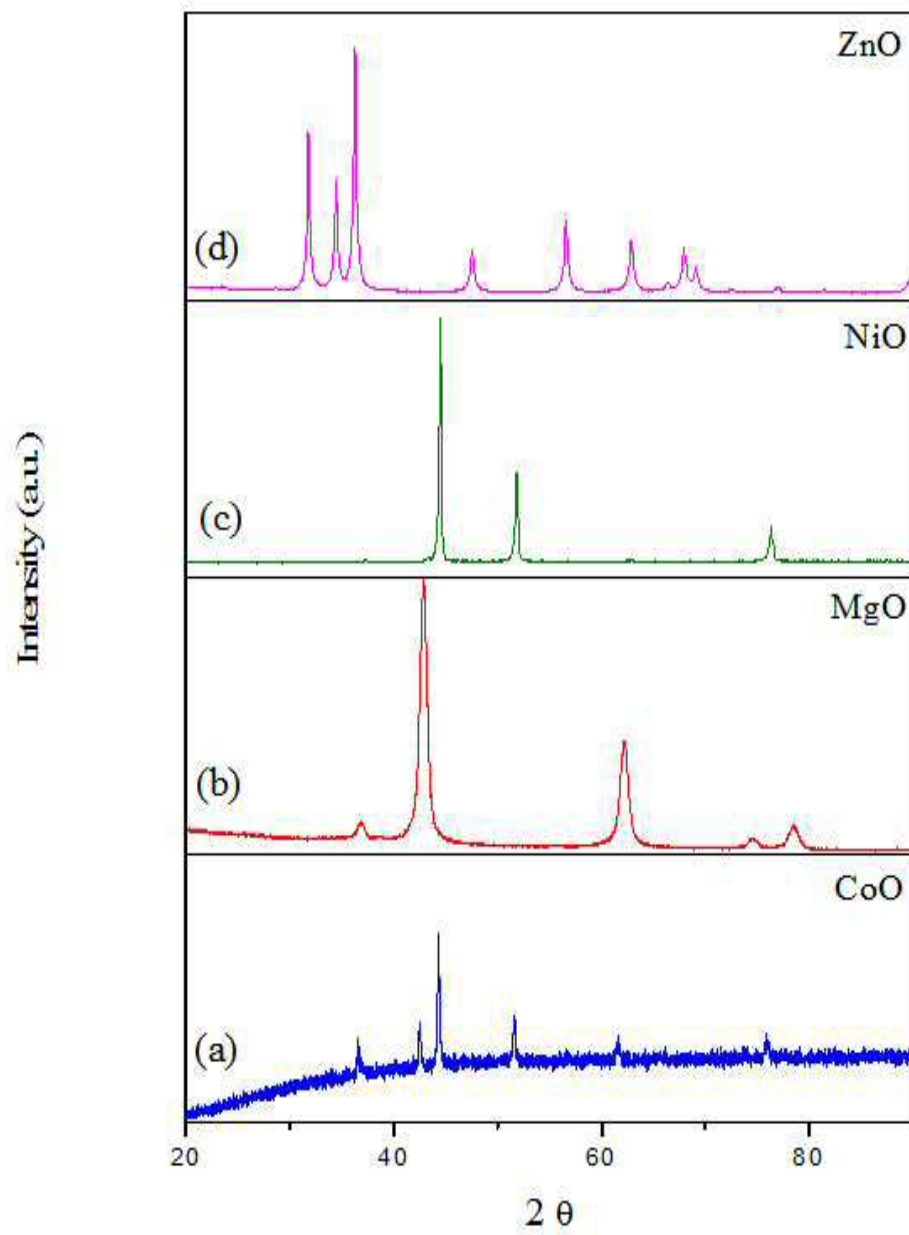
도면2



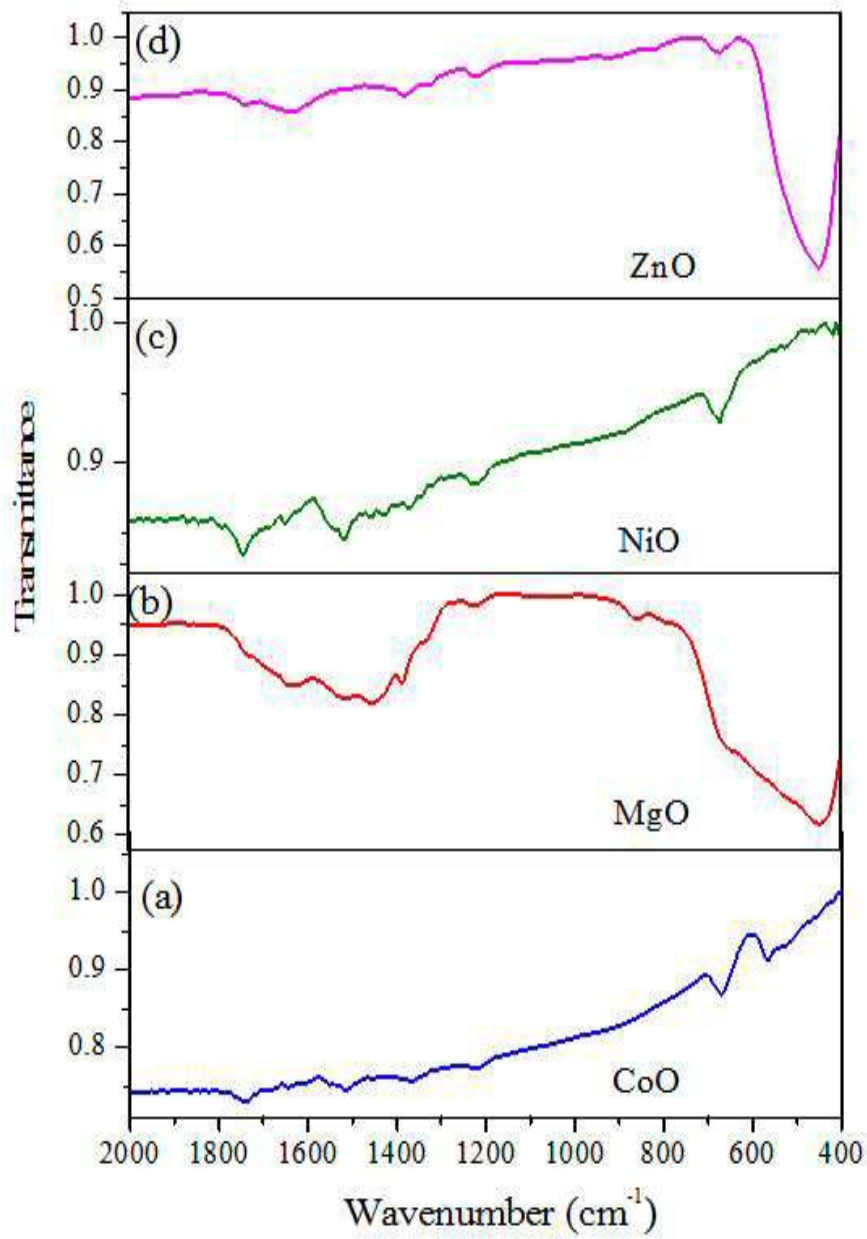
도면3



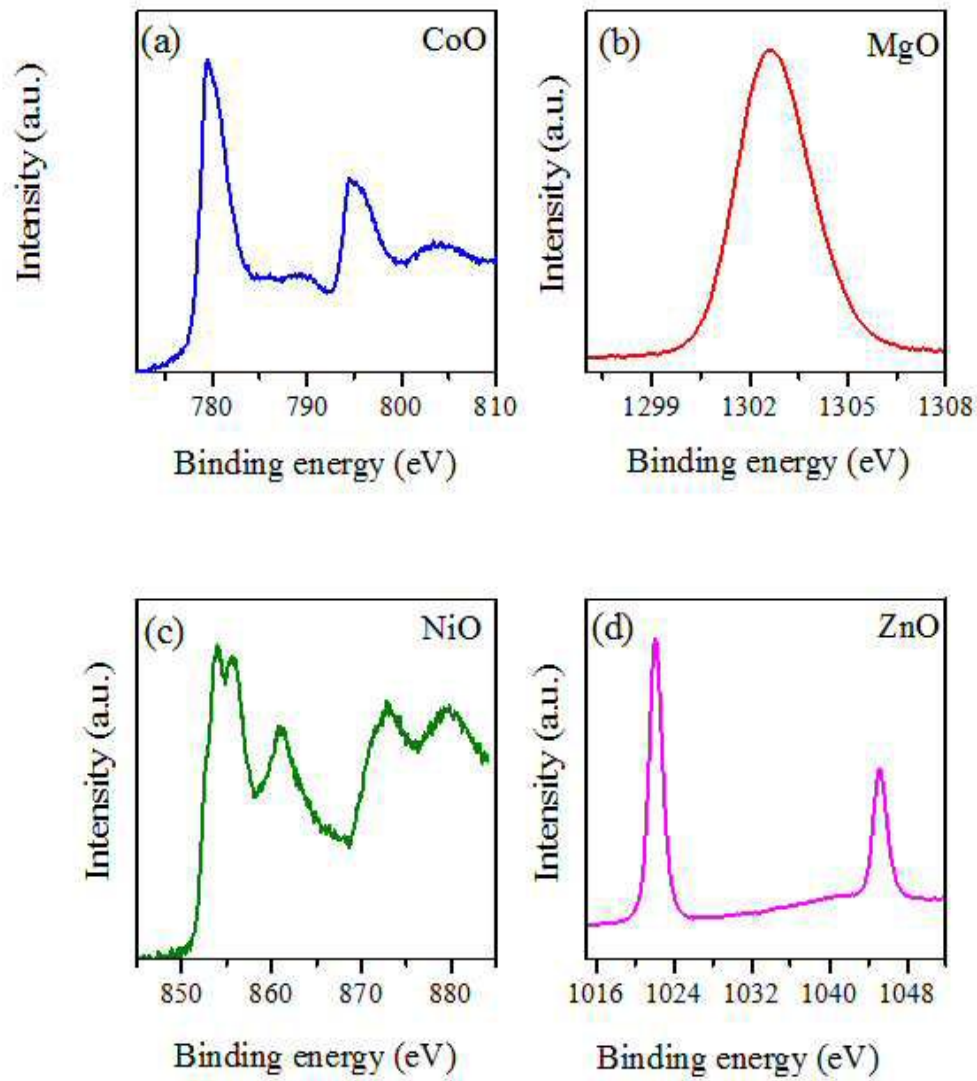
도면4



도면5



도면6



도면7

