(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월22일
(11) 등록번호 10-1650084
(24) 등록일자 2016년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 5/00 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 5/00 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0085202
(22) 출원일자 2015년06월16일
심사청구일자 2015년06월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2001262206 A*
KR100881456 B1*
JP2013505357 A
JP3269427 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
이용일
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774번지, 성원아파트 503동 404호
후이 부이 더
경상남도 창원시 의창구 용지로 289번지, 31-102호
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 이영완

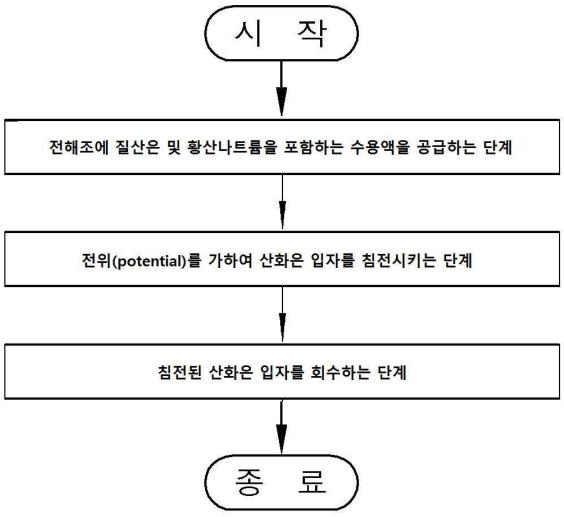
(54) 발명의 명칭 **환원전극에서의 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화은 나노 입자**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 산화전극 및 환원전극이 구비된 전해조에 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액을 공급하는 단계; (b) 상기 산화전극 및 환원전극에 전위를 가하여 산화은 입자를 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 침전된 산화은 입자를 회수하는 단계를 포함하는 산화은의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화물 입자를 제공한다.

본 발명에 따른 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법에 따르면, 물분자의 역치 전위 이상으로 전위를 가하는 간단한 공정으로 고순도의 산화은 입자를 고수율로 제조할 수 있으며, 은이온의 농도 및 가해지는 전위를 조절하여 산화은의 입자 크기, 형태 및 수율을 조절할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/61 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF 2010-0029634
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구역량강화사업
연구과제명 차세대 다기능성 산화물 하이브리드 재료 개발 및 특성연구
기 여 율 1/1
주관기관 창원대학교
연구기간 2007.09.01 ~ 2016.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 산화전극 및 환원전극이 구비된 전해조에 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액을 공급하는 단계;

(b) 상기 산화전극 및 환원전극에 전위를 가하여 산화은 입자를 침전시키는 단계; 및

(c) 상기 단계 (b)에서 침전된 산화은 입자를 회수하는 단계를 포함하되,

상기 단계 (b)에서 침전되는 산화은 입자 및 상기 환원전극에 증착되는 은 입자의 중량 비율(산화은/은)이 1 내지 23인 것을 특징으로 하는 산화은의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 산화전극 및 환원전극이 은, 구리, 금 또는 백금으로 이루어진 것을 특징으로 하는 산화은의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 (a)의 질산은의 농도가 1 내지 50 mM이고, 황산나트륨의 농도가 0.1 내지 1 M인 것을 특징으로 하는 산화은의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 단계 (b)의 전위가 2V 초과 10 V 이하인 것을 특징으로 하는 산화은의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환원전극에서의 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화은 나노입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 은 산화물(silver oxide)은 Ag_2O, AgO, Ag_2O_3 또는 Ag_3O_4등의 다양한 형태로 존재하며, 이 중에서도 Ag_2O이 가장 안정하고, 1.4 eV의 밴드갭 에너지를 가지는 p-타입의 반도체인 것으로 널리 알려져 있다.

[0003] 이와 같은 Ag_2O(이하, 산화은)은 결정 구조의 형태에 따라, 촉매적, 전기화학적, 전기적, 광학적 특성이 달라 관심이 증가하고 있으며, 이러한 산화은은 하이드로퀴논(hydroquinone) 및 일산화탄소(CO)의 촉매적 산화

(catalytic oxidation) 또는 물분자 쪼개짐 반응(water splitting reaction) 등의 촉매로 사용되거나, 광전지(photovoltaic cell) 또는 연료전지(fuel cell)의 암모니아 감지 센서, 아연-산화은 베터리의 환원전극으로 사용되고 있다.

[0004] 상기 산화은은 형태학적으로 큐브(cube)형, 부풀린 육팔면체(rhombicuboctahedra)형, 6족의 헥사포드(hexapod)형 등의 다양한 형태를 가지며, 입자의 형태학적 특성을 조절하는 것에 의해 광학 특성을 조절할 수 있으며, 그 중에서도 헥사포드형 산화은은 그들의 독특한 형태 및 광학 특성으로 인해 특별한 관심을 받고 있다.

[0005] 이와 같은 특성을 나타내는 산화은을 제조하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있으며, 화학적(chemical), 반응성 스퍼터링(reative sputtering), 열적 증착(thermal deposition) 또는 전기화학적 방법(electrochemical method)을 이용하여 산화은 나노 구조체와 박막 제조를 위한 다양한 시도가 있었다.

[0006] 일례로, 선행기술문헌(비특허문헌 1 및 2)에서는 화학적으로 폴리머 또는 계면활성제의 존재하에서 히드록실기(OH^-)와 은 이온(Ag^+)이 반응하는 것에 의해 산화은 나노 구조체를 제조할 수 있는 산화은 제조방법이 개시된 바 있다.

[0007] 그러나, 상기 비특허 문헌 1 및 2에서 개시된 방법은 제조되는 은 나노 구조체의 표면에 잔류하는 폴리머 또는 계면활성제를 제거하기 위한 다단계의 세척과정이 반드시 포함되어야한다는 문제점이 있다.

[0008] 또 다른 예로, 선행기술문헌(비특허 문헌 3 및 4)에서는 직류의 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 산화은 혼합물의 박막 증착공정에 의해 은 산화물(Ag_2O 및 AgO)을 제조하는 방법에 관한 기술 내용이 개시된 바 있다.

[0009] 그러나, 상기 비특허 문헌 3 및 4에서 개시된 은 산화물의 제조방법은 가스상 합성에 의한 고온의 성장방법으로 은 산화물을 증착시키기 위한 기판의 선택에 제한이 따랐으며, 제조되는 은 산화물(Ag_2O 및 AgO)의 순도가 떨어진다는 문제점이 있다.

[0010] 따라서, 상기한 제조방법들이 가지는 단점을 해결할 수 있고, 고순도의 산화은을 제조할 수 있는 방법에 관한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0881456호 (공개일 :2009.01.23)

(특허문헌 0002) 일본등록특허 제4462019호 (공개일 : 2010.02.26)

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-0918231호 (공개일 : 2009.09.14)

(특허문헌 0004) 미국공개특허 제2013-0075249호 (공개일 : 2013.03.28)

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Yong, N. L.; Ahmad, A.; Mohammad, A. W. Int. J. Sci. Eng. Res. 2013, 4, 155-158.

(비특허문헌 0002) Liu, H. G.; Xiao, F; Wang C. W.; Xue, Q.; Chen, X.; Lee, Y. I.; Hao, J.; Jiang, J. J. Colloid. Interf. Sci. 2007, 314, 297-303.

(비특허문헌 0003) Her, Lan, Hsu, Tsai, J. Appl. Phys. 2004, 96, 1283-1288.

(비특허문헌 0004) Arai, T.; Rockstuhl, C.; Fons, P.; Kurihara, K.; Nakano,T.; Awazu, K.; Tominaga, J. Nanotechnology 2006, 17, 79-82.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 발명자들은 산화은의 입자의 제조방법에 대해 연구하던 중, 질산은($AgNO_3$) 및 황산나트륨(Na_2SO_4)이 포함된 수용액에 전위(potential)를 가하면 환원전극(cathode) 주위에 산화은(Ag_2O) 입자가 침전되어 고순도의 산화은 나노입자를 제조할 수 있다는 사실을 알게되었다.

[0014] 따라서, 본 발명은 환원전극에서의 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화은 나노입자에 관한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일태양에서, (a) 산화전극 및 환원전극이 구비된 전해조에 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액을 공급하는 단계, (b) 상기 산화전극 및 환원전극에 전위를 가하여 산화은 입자를 침전시키는 단계 및 (c) 상기 단계 (b)에서 침전된 산화은 입자를 회수하는 단계를 포함하는 환원전극에서의 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법을 제공한다.

[0016] 일 구현예에서, 산화전극 및 환원전극은 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au) 또는 백금(Pt)으로 이루어진 것을 사용할 수 있다.

[0017] 일 구현예에서, 상기 단계 (a)의 질산은의 농도는 1 내지 50 mM이고, 황산나트륨의 농도는 0.1 내지 1 M일 수 있으며, 전위는 2 V를 초과하는 전위를 가할 수 있다.

[0018] 일 구현예에서, 상기 단계 (b)에서 침전되는 산화은 입자 및 상기 환원전극에 증착되는 은 입자의 중량 비율(산화은/은)이 1 내지 23일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 태양에서, 상기의 방법에 의해 제조된 산화은 입자를 제공한다.

[0020] 일 구현예에서, 상기 산화은 입자는 6족의 헥사포드 구조 또는 다면체 구조일 수 있고, 평균 입자크기 0.5 내지 2 ㎛일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 환원전극에서의 전기화학적 합성을 이용한 산화은의 제조방법에 따르면, 2 V를 초과하는 전위를 가하는 간단한 공정으로 고순도의 산화은 입자를 고수율로 제조할 수 있으며, 은이온의 농도 및 가해지는 전위를 조절하여 산화은의 입자 크기, 형태 및 수율을 조절할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 산화은의 제조방법은 다양한 금속 산화물 제조를 위해 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 산화은 제조방법의 각 단계를 나타낸 공정도이다.

도 2는 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 침전물의 XRD 패턴 분석 결과이다.

도 3은 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 산화은의 전자상태 및 밴드갭에너지 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 5에 따라 제조된 산화은 입자의 표면을 촬영한 FE-SEM 이미지 및 입자 크기를 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 2에 따라 제조된 산화은 입자를 촬영한 (a) TEM 이미지, (b) (a)를 확대한 이미지, (c) 전자 회절 분석의 SAED 패턴 이미지, (d) HR-TEM 이미지 및 (e) 결정입자의 개략도이다.

도 6은 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 산화은 입자의 표면을 촬영한 ㄹFE-SEM 이미지이다.

도 7은 실시예 1 내지 5 및 비교예에 따라 제조된 산화은 입자의 산화은/은(Ag_2O/Ag) 입자의 중량 비율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 일태양에서, (a) 산화전극 및 환원전극이 구비된 전해조에 질산은(silver nitride) 및 황산나트륨(Na_2SO_4)을 포함하는 수용액을 공급하는 단계, (b) 상기 산화전극(anode) 및 환원전극(cathode)에 전위

(potential)를 가하여 산화은 입자를 침전시키는 단계 및 (c) 상기 단계 (b)에서 침전된 산화은 입자를 회수하는 단계를 포함하는 산화은의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 단계 (a)에서는, 산화은 제조를 위해 산화전극 및 환원전극이 구비된 전해조에 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액을 공급하는 단계이다.

[0026] 이때, 산화전극 및 환원전극은 고효율로 전류를 공급할 수 있는 소재라면 제한없이 사용할 수 있으며, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au) 또는 백금(Pt) 등의 소재로 이루어진 전극을 대표적인 예로 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 상기 전해조에 공급하는 수용액은 질산은을 1 내지 50 mM의 농도로, 황산나트륨을 0.1 내지 1 M의 농도로 포함하도록 구성할 수 있다.

[0028] 상기 단계 (b)에서는 상기 산화전극 및 환원전극에 전위를 가하여 산화은 입자를 침전시키는 단계이다.

[0029] 본 단계에서 산화은 입자의 침전 원리는 하기 화학식 1 및 화학식 2에 나타낸 바와 같이 간단한 원리로 수행될 수 있다.

[0030] [화학식 1]

[0031] $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

[0032] [화학식 2]

[0033] $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$

[0034] 상기 수용액이 공급된 전해조의 산화전극 및 환원전극에 전압을 형성시키면, 전기화학적 전위차(electrochemical potential)가 발생하여, 상기 수용액에 전위가 가해지고, 가해지는 전위에 의해 상기 화학식 1에 나타낸 바와 같이, 물 분자가 전기분해(electolysis)로 환원되어 수산화 이온(OH^-)을 생성된다.

[0035] 생성된 수산화이온이 상기 화학식 2에 나타낸 바와 같이, 은 이온(Ag^+)과 반응하여 환원전극 주변에 산화은의 침전이 발생하고, 이와 동시에, 환원전극 상에 은(Ag) 입자가 증착된다.

[0036] 상기 침전된 산화은 입자는 전기화학적 방법에 의해 침전된 대략 10 nm 크기의 산화은 미립자가 결합해 형성되며, 6족의 헥사포드 구조 또는 다면체 구조를 가지는 산화은 입자를 형성시킬 수 있다.

[0037] 이때, 침전되는 산화은의 입자 크기, 형태 및 수율은 가해지는 전위의 세기 및 은 이온(Ag^+)의 농도에 의해 조절될 수 있다.

[0038] 보다 상세히 설명하면, 침전되는 산화은 입자는 가해지는 전위가 산화은 헥사포드 입자의 크기 성장에 영향을 미치며, 가해지는 전위가 증가하면, 산화은 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타낸다.

[0039] 상기 전위는 물의 전기분해가 가능한 역치전위를 초과하는 전위가 가해지면 물 입자가 전기분해되어 수소 이온(H^+) 및 수산화 이온(OH^-)이 형성되는데, 물의 전기분해의 결과로 인해 생성되는 수소 분자의 급격한 농도 증가 때문에 발생되는 것으로, 산화은의 침전이 발생되는 영역에 수소가스가 도입되어 산화은 입자의 연속적인 성장이 저해되어, 입자 크기가 성장하는 것을 수소가스가 방해해서 발생되는 것이다.

[0040] 또한, 상기 산화은 입자의 형태학적 특성에는 수용액에 공급되는 질산은이 수용액에 용해되어 형성되는 은 이온(Ag^+)의 농도가 영향을 미칠 수 있으며, 은 이온(Ag^+)의 농도가 낮을 때는 다면체의 형상을 나타내다가, 은 이온(Ag^+)의 농도가 높아지면, 완전한 헥사포드형 구조를 가지는 산화은 입자가 형성되는 경향을 보이며, 형성되는 산화은 입자의 크기도 이에 비례해 증가하는 경향을 나타낸다.

[0041] 이와 같은 특성을 나타내는 이유는 산화은 입자의 침전율이 은 이온(Ag^+)의 농도에 비례해 침전이 증가하여 나타나는 것이다.

[0042] 또한, 생성되는 산화은 입자는 (100) 방향 성장 또는 (111) 방향 성장을 할 수 있으며, (100) 방향 성장 및 (111) 방향 성장의 비율(R)이 0.58이하일 때는 큐빅(cubic)의 6면체 형태로 산화은 입자가 형성될 수 있고, 상

기 비율(R)이 1.73 이상인 경우에는 8면체(octahedron)의 형태로 형성될 수 있다.

[0043] 상기 비율(R)이 0.58 < R < 1.73인 경우, (111)면 및 (100)면이 노출된 상태의 다면체(polyhedron)의 산화은 입자가 형성될 수 있다. 특히, 등방성 면심입방구조를 가지는 은(Ag) 결정에서 동역학적 평형의 상태는 (111)면 및 (100)면에 의해 경계되어지는 볼록한 다면체가 형성된다. 이와는 대조적으로 은 이온(Ag^+)에 의해 농도 구배가 형성되면 계면 형태의 안정성을 소실해 가지가 형성되며, 최종적으로 6족의 헥사포드형 구조를 가지는 산화은 입자 결정이 형성된다.

[0044] 따라서, 은 이온(Ag^+)의 급격한 농도 증가로 인해 산화은 입자의 성장속도가 증가해, 산화은 입자의 계면 형태가 안정성을 잃고 비 평형상태가 유도되어 다리가 형성되어 최종적으로 6족의 헥사포드형 구조의 산화은 입자가 형성되는 것이다.

[0045] 또한, 가해지는 전위에 의해 환원전극 주위에 침전되는 산화은 입자와 환원전극의 표면에 증착되는 은 입자의 생성 비율이 달라지는 특성을 나타내며, 전위가 높을수록 산화은의 침전이 증가해 산화은 입자의 생성이 전위의 크기에 비례하는 특성을 나타낸다.

[0046] 상기와 같이, 침전되는 산화은 입자 및 상기 환원전극에 증착되는 은 입자의 비율(Ag_2O/Ag)은 1 내지 23일 수 있다. 이때, 침전되는 산화은 입자와 환원전극에 증착되는 은 입자의 중량비율(Ag_2O/Ag)은 대략 23이 될때 까지 증가하다가, 전위가 계속 증가하여도, 23의 비율로 나타나는 특성을 보인다.

[0047] 이는, 가해진 전위에 의해 물분자가 전기분해되는 동안 수산화이온(OH^-) 농도가 증가해 산화은의 침전이 생성되는 영역이 형성되어 전위가 증가하여도 산화은/은 입자의 중량비에 변화가 발생하지 않아 일어나는 현상으로, 이와 같은 이유로 하여 가해지는 전위가 물의 전기분해가 가능한 역치전위를 초과하는 2 V를 초과하도록 전위를 가해주고, Ag_2O/Ag의 비율이 23이 되는 10 V 이내의 전위가 가해지도록 구성하여 산화은 입자를 제조하도록 구성할 수 있다.

[0048] 상기와 같은 범위의 전위를 가하면 전기화학적 합성 방법을 이용한 산화은의 침전이 환원전극에 은 입자의 증착보다 산화은의 침전이 더욱 강하게 일어나며, 산화은 입자를 침전시켜 매우 효율적으로 산화은 입자를 제조할 수 있다.

[0049] 상기 단계 (c)에서는, 침전된 산화은 입자를 회수하는 단계로서, 상기와 같이 침전된 산화은 입자를 포함하는 수용액을 공지된 다양한 방법으로 건조하거나, 원심분리하도록 구성하여 산화은 입자를 회수할 수 있다.

[0050] 또한, 본 단계에서 상기와 같이 제조된 산화은 입자를 초순수 또는 증류수로 세척하는 단계를 더 포함하도록 구성하여 제조되는 산화은 입자에 포함된 불순물을 제거하도록 구성할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 태양에서 상기에 기재된 방법을 통해 제조된 산화은 분말을 제공한다.

[0052] 상기 산화은 입자는 평균 입자크기가 0.5 내지 2 ㎛일 수 있으며, 6족의 헥사포드 구조 또는 다면체 구조를 포함하는 결정으로 이루어질 수 있다.

[0053] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 전기화학적 방법을 이용한 산화은의 제조방법에 따르면, 물분자의 역치 전위 이상으로 전위를 가하는 간단한 공정으로 환원전극의 주위에 산화은의 침전을 형성시켜 고순도의 산화은 입자를 고수율로 제조할 수 있으며, 은이온의 농도 및 가해지는 전위를 조절하여 산화은의 입자 크기, 형태 및 수율을 조절할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명에 따른 전기화학적 방법을 이용한 산화은의 제조방법은 매우 효율적으로 고순도의 산화은 입자를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, CuO, ZnO, MgO, FeO 등의 다양한 금속 산화물 제조를 위해 응용이 가능하다.

[0055] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[0056] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0057] **실시예 1. 4 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0058] 산화은 입자를 제조하기 위해, 산화전극과 환원전극의 역할을 하는 3 cm 간격의 봉상 은(Ag) 시편(직경 : 3.175 mm, 99.9%, Alfa)으로 이루어진 2개의 전극이 장착된 전해조를 사용하였다.

[0059] 상기 전해조에 20 mM의 질산은($AgNO_3$, 순도 99.9%, Kojima chemicals) 및 0.4 M의 황산나트륨(Na_2SO_4, 순도 99% 이상, Junsei)을 포함하는 25 ℃의 수용액을 공급하였다.

[0060] 상기 전해조에 10분 동안 전류를 흘려 전위차를 형성시켜 4V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하였다. 그 결과, 환원전극 주변에 갈색 빛깔의 침전물이 형성되고, 밝은 잿빛의 물질이 환원전극에 증착되는 것을 육안으로 확인하였다.

[0061] 침전물이 포함된 수용액을 원심분리하여 침전물을 수득하였으며, 수득한 침전물에 초순수를 첨가하여 세척한 후, 다시 원심분리하여 세척된 침전물을 수득하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0062] **실시예 2. 5 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0063] 상기 전해조에 5 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0064] **실시예 3. 6 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0065] 상기 전해조에 6 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0066] **실시예 4. 8 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0067] 상기 전해조에 8 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0068] **실시예 5. 10 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0069] 상기 전해조에 10 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0070] **실시예 6. 1 mM의 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액에 5 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0071] 1 mM의 질산은 및 0.4 M의 황산나트륨을 포함하는 수용액에 10분 동안 5 V 의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0072] **실시예 7. 5 mM의 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액에 5 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0073] 5 mM의 질산은 및 0.4 M의 황산나트륨을 포함하는 수용액에 10분 동안 5 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0074] **실시예 8. 10 mM의 질산은 및 황산나트륨을 포함하는 수용액에 5 V의 전위를 가해 산화은을 제조**

[0075] 10 mM의 질산은 및 0.4M의 황산나트륨을 포함하는 수용액에 10분 동안 5 V의 전위를 가해 물의 전기분해를 유도

하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 산화은 입자를 제조하였다.

[0076] **비교예. 2 V의 전위를 가해 수용액을 전기분해**

[0077] 실시예 1과 동일한 수용액을 공급한 전해조에 2 V의 전위를 10분 동안 가해 물의 전기분해를 유도하였다. 그 결과, 환원전극 주변 및 환원전극의 표면에 은 증착 만이 관찰되었다.

[0078] **시험예 1. 수득한 침전물의 화학 조성 분석**

[0079] 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 침전물의 화학 조성 분석을 위해서, XRD 패턴 분석을 실시하였으며, XRD 패턴 분석 결과를 도 2에 나타내었다. XRD 패턴 분석을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, X'PERT, PANalytical, Cu Kα radiation)를 사용하였다.

[0080] 도 2에 나타난 바와 같이, 4 V의 전위를 공급하여 제조된 침전물에 나타난 XRD 패턴(도 2(a))과 10 V의 전위를 공급하여 제조된 침전물에 나타난 XRD 패턴(도 2(b))은 큐빅 격자 구조를 나타내는 상용 산화은(cubic Ag_2O, JCPDS 41-1104)이 가지는 XRD 패턴(도 2(c))과 동일한 것으로 나타나 제조된 침전물이 산화은인 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 또한, 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 침전물의 화학 조성 분석을 위해서, XPS 및 UV-Vis 측정법을 이용해 침전물의 전자상태 및 밴드갭에너지를 측정하였으며 측정 결과를 도 3에 나타내었다. 침전물 분말의 전자상태는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Multilab 2000, Thermo Scientific, Al Ka radiation)을 사용하여 측정하으며, 침전물 입자의 밴드갭에너지는 자외선 가시광 측정법을 통해 측정하였다.

[0082] 도 3에 나타난 바와 같이, 침전물을 분석한 결과 Ag($3d_{5/2}$) 및 O(1s) 피크가 각각의 결합에너지 367.9, 373.9(도 3(a)) 및 529.5 eV(도 3(b))에서 나타나, 산화은(Ag_2O) 은 이온의 3d 에너지 준위 및 산소 이온의 1s 에너지 준위와 일치하는 것으로 이를 통해 침전물 입자가 산화은(Ⅰ)(Ag_2O)으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

[0083] **시험예 2. 산화은 입자의 형태학적 특성 분석**

[0084] 실시예 1 내지 실시예 5에 따라 제조된 산화은 입자의 형태학적 특성을 분석하기 위해서, 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, MIRA II LMH, Tescan)과 전계방사전이형 전자현미경(field emission transmission electron microscopy, FET-TEM, JEM2100F model, JEOL, operating at 200 kV)을 이용하여 제조된 산화은 입자를 촬영하였으며 제조된 산화은 입자의 크기를 측정하여, 도 4에 촬영 결과를 나타내었다.

[0085] 도 4의 FE-SEM 이미지에 나타난 바와 같이, 실시예 1(도 4(a)), 실시예 2(도 4(b)) 및 실시예 3(도 4(c))에 따라 제조된 산화은 입자는 기하학적으로 거의 완전한 형태로 6족의 헥사포드(hexapod)형 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 실시예 4(도 4(d)) 및 실시예 5(도 4(e))에 따라 제조된 산화은 입자는 헥사포드형 구조와 일부의 조각(fragment)을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 또한, 도 4(f)에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5에 따라 제조된 산화은 입자의 평균 입자 크기는 실시예 1의 경우 1.84 ㎛, 실시예 2의 경우 1.36 ㎛, 실시예 3의 경우 0.87 ㎛, 실시예 4의 경우 0.63 ㎛, 실시예 5의 경우 0.6 ㎛으로 나타나 가해진 전위가 높아질수록 산화은 헥사포드 입자의 평균 입자 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 가해지는 전위가 산화은 헥사포드 입자의 크기 성장에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

[0087] 이와 같이, 가해지는 전위가 증가함에 따라 산화은 헥사포드의 평균 입자 크기 감소하는 이유는 물의 전기분해의 결과로 인해 생성되는 수소 분자의 급격한 농도 증가 때문에 발생되는 것으로 예측되며, 산화은의 침전이 발생되는 영역에 수소가스가 도입되어 산화은 입자의 연속적인 성장이 저해되어, 입자 크기가 성장하는 것을 수소가스가 방해해서 발생되는 것으로 예측할 수 있었다.

[0088] 또한, 상기 XRD 패턴 분석 결과에 기초한 산화은 입자의 격자 상수를 측정한 결과, 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 산화은 입자의 격자상수가 4.726 Å으로 나타나 상용 산화은의 격자 상수인 4.726 Å(JCPDS 데이터)

와 매우 유사한 것으로 나타났다.

[0089] 그리고, 산화은 헥사포드 입자에 XRD 패턴 내에서 (111) 피크의 강도가 우세한 것으로 나타나 산화은 입자가 등가의 (111) 면에 의해 경계되어진다는 사실을 알 수 있다.

[0090] 그리고, 제조된 산화은 결정은 표면에서 은 원자가 양으로 하전되었을 때(positively charged) 등가의 (111) 면이 노출되는 격자구조를 나타내기 때문에 광촉매 반응에서 중성인 (100) 면이 노출되는 나노입자보다 광촉매 반응에 더욱 효율적이라는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 한편, 산화은 입자의 성장 메카니즘을 더욱 효율적으로 이해할 수 있도록 실시예 2에 따라 제조된 산화은 입자를 전계방사전이전자현미경(field emission transmission electron microscopy, FE-TEM) 및 고분해능 주사전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 산화은 헥사포드 입자를 관찰하였으며 관찰결과를 도 5에 나타내었다.

[0092] 도 5(a)는 실시예 2에 따라 제조된 산화은 헥사포드 입자를 촬영한 TEM 이미지이고, 도 5(b)는 실시예 2에 따라 제조된 산화은 헥사포드 입자의 다리를 촬영한 TEM 이미지이다. 도 5(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 따라 제조된 산화은 헥사포드 입자는 10 nm 크기의 미세한 입자들이 빌딩 블록 처럼 대량으로 뭉쳐서 형성된 것임을 확인할 수 있다. 그리고, 산화은 헥사포드 입자의 거친 표면은 전형적인 이온 결합으로부터 비전형적인 메조 크기 접합의 결정화 메카티즘에 의해 나타나는 것으로 예측할 수 있다.

[0093] 도 5(c)는, 실시예 2에 따라 제조된 산화은 헥사포드 입자의 선택된 지역의 전자 회절 패턴을 보여주는 전자 회절 패턴 이미지로서, 실시예 2에 따라 제조된 산화은 헥사포드 입자의 다리로부터 선택된 영역의 이온 회절 패턴은 각각의 규칙적인 결정의 브래그 회절(bragg reflection)을 발생시키는 수많은 회절된 빛 지점으로 구성된 다결정질고리의 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 제조된 산화은 헥사포드 입자가 본질적으로 다결정질이고, 10nm 크기의 산화은 미립자의 대량 조합으로 이루어진 것을 예측할 수 있다.

[0094] 또한, 도 5(d)는 실시예 2에 따라 제조된 산화은 입자의 다리의 가장자리를 촬영한 HR-TEM 이미지로서, 빌딩 블록에서 산화은 헥사포드 입자의 다리의 결정학적 방향(crystallographic orientation)을 나타내는 것이다.

[0095] 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 큐빅 산화은 격자에서 (111) 및 (200) 격자면의 면 간격은 0.271 nm 및 0.235 nm로 측정되었고, 구조에서 화살표 방향으로 표기된 111 쌍정면(twin plane)이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, (111), (11-1) 및 (200) 면이 각각 (111), (11-1) 및 (200)의 면에 평행한 것을 확인할 수 있어, 이러한 결과를 통해 등가 (111) 면 및 (200) 면이 노출된 다면체일 것을 예측할 수 있었다.

[0096] 또한, 도 5(e)에 나타낸 바와 같이, 헥사포드가 주로 등가 (111) 평면과 (200) 평면으로부터 성장되며, 등가 (100) 방향을 따라 형성되는 것을 예측할 수 있었다.

[0097] **시험예 3. 은 이온(Ag^+)의 농도에 따른 산화은 입자의 형태 변화 분석**

[0098] 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 산화은 입자의 표면을 주사전자현미경을 이용해 촬영하였으며, 촬영결과를 도 6에 나타내었다.

[0099] 도 6에 나타난 바와 같이, 은 이온의 농도가 가장 작은 실시예 6의 산화은 입자(도 6(a))가 다면체의 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 7에 따라 제조된 산화은 입자(도 6(b))에 비해 실시예 8에 따라 제조된 산화은 입자(도 6(c))가 거의 완전한 헥사포드 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있어 은 이온의 농도가 낮을 때는 다면체의 구조를 가지는 산화은 입자가 형성되고, 은이온의 농도가 증가함에 따라 형성되는 산화은 입자의 형태가 거의 완전한 헥사포드 형태로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 또한, 산화은 입자의 크기는 은 이온의 농도에 비례해서 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 질산은의 첨가 농도가 10 mM에서 20 mM(도 2(e))로 증가함에 따라 산화은 헥사포드 입자의 평균 크기가 1 ㎛이하에서부터 1.36 ㎛로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 산화은 헥사포드 다면체로부터 산화은 헥사포드 입자로 형태학적 변화가 은 이온의 농도에 의해 영향을 받으며, 산화은 입자의 침전율이 은 이온의 농도에 비례한다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0101] 또한, 큐빅에서 팔면체로의 형태적 변화는 (111) 방향 대(對) (100) 방향에 대한 성장 속도의 비율에 의해 결정될 수 있으며, 입자가 빠른 속도로 성장하여 농도 변화가 발생하면, 산화은 입자의 계면 형태가 안정성을 잃고 다리가 자라나도록 유도하며, 이와같은 비 평형조건에서 헥사포드형의 산화은 입자가 형성된다.

[0102] **시험예 4. 가해진 전위에 따른 생성의 수율 분석**

[0103] 산화은 제조를 위해 가해진 전위에 의한 생성 수율의 영향을 분석하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예에 따른 제조된 산화은과 환원전극에 증착된 은(Ag) 입자의 중량을 측정하였으며, 산화은/은(Ag_2O/Ag) 입자의 중량 비율을 도 7에 나타내었다.

[0104] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예의 경우에는 산화은 입자가 형성되지 않아 가해지는 전위가 2 V를 초과하는 지점부터 산화은 입자가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

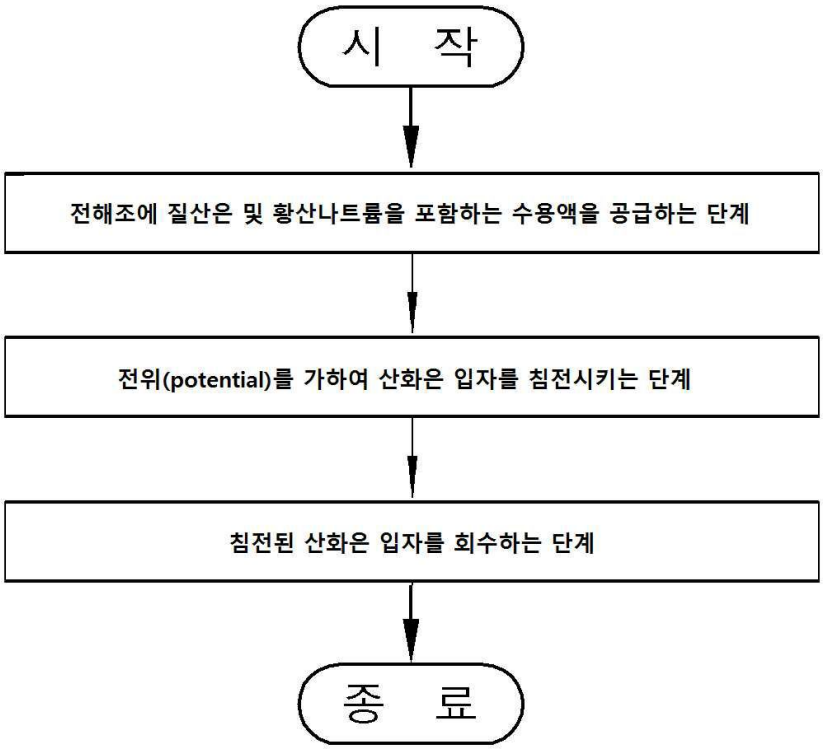
[0105] 또한, 산화은 제조를 위해 가해지는 전위가 증가할수록 산화은/은 입자의 중량 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 전위가 높을수록 산화은 입자의 침전이 증가해 산화은 입자의 생성이 전위의 크기에 비례한다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0106] 하지만, 8 V의 전위가 가해졌을 때, 대략 산화은/은 입자의 중량비율이 23에 이르는 것을 확인할 수 있었으나, 8 V 이상으로 전위가 증가하여도 비율이 증가하지 않고 대략 23을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

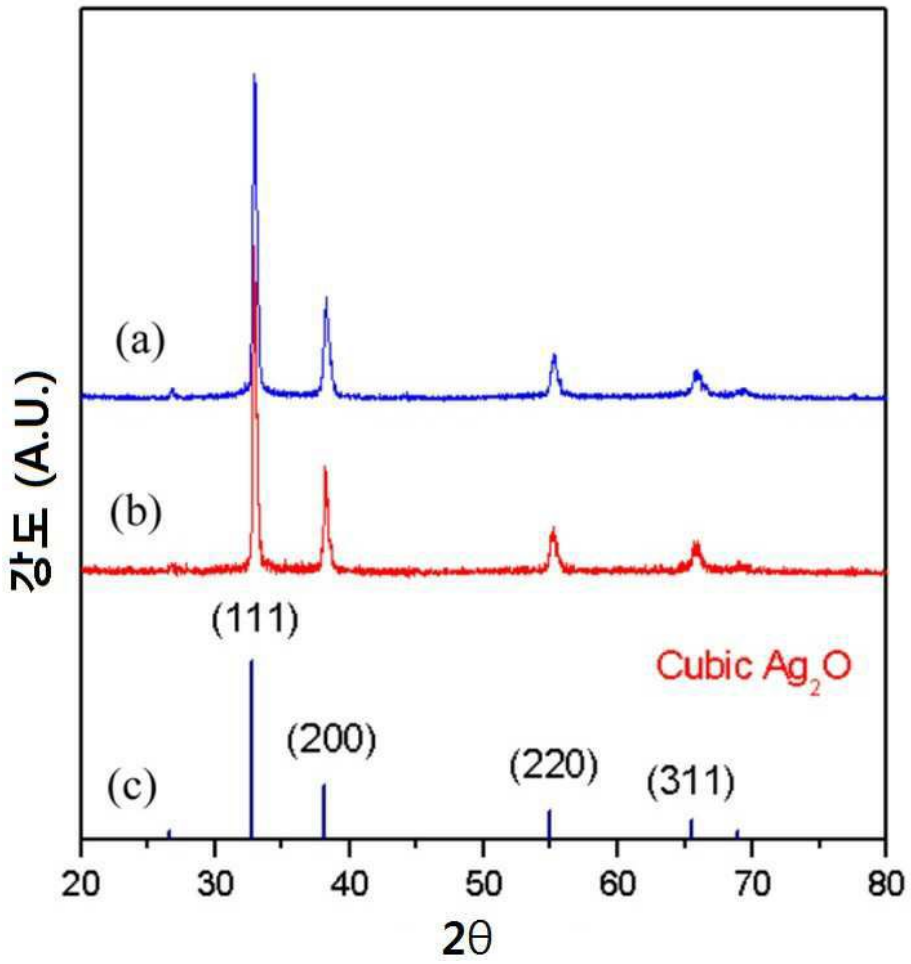
[0107] 이것은 주로, 가해진 전위에 의해 물분자가 전기분해되는 동안 수산화이온(OH^-) 농도가 증가해 산화은의 침전이 생성되는 영역이 형성되어 전위가 증가하여도 산화은/은 입자의 중량비율에 변화가 발생하지 않아 일어나는 현상으로 예측할 수 있었다.

도면

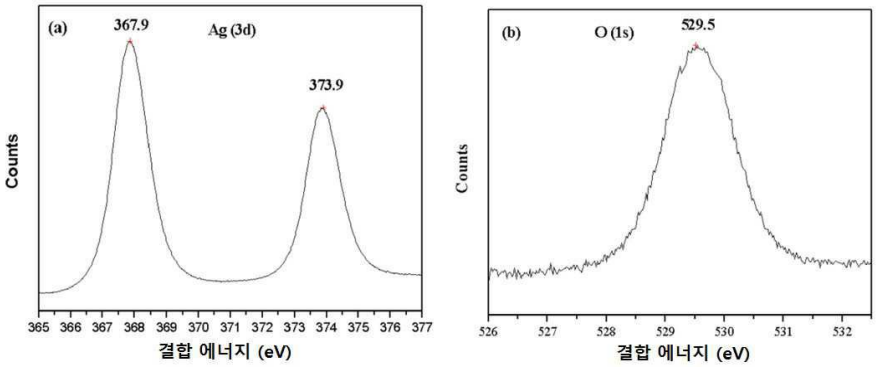
도면1



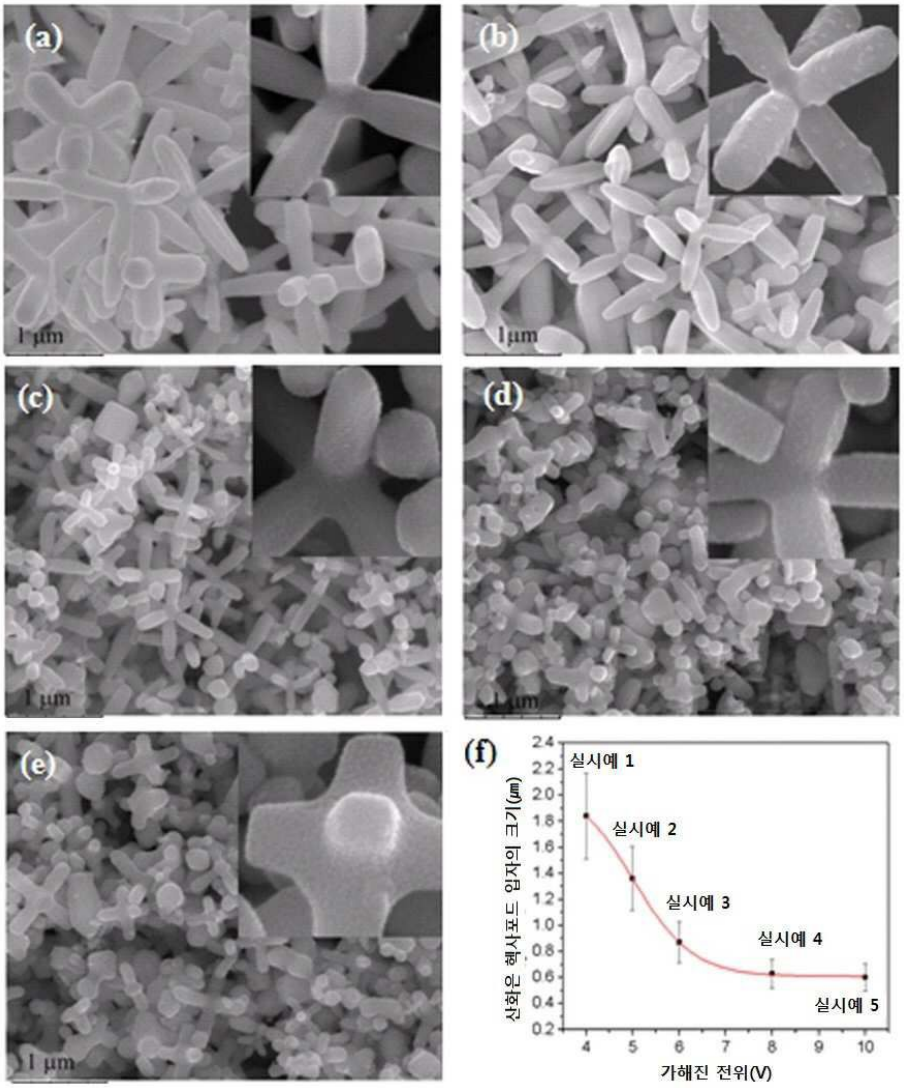
도면2


(a)
(b)
(c)
(111)
(200)
(220)
(311)
Cubic Ag_2O
강도 (A.U.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ

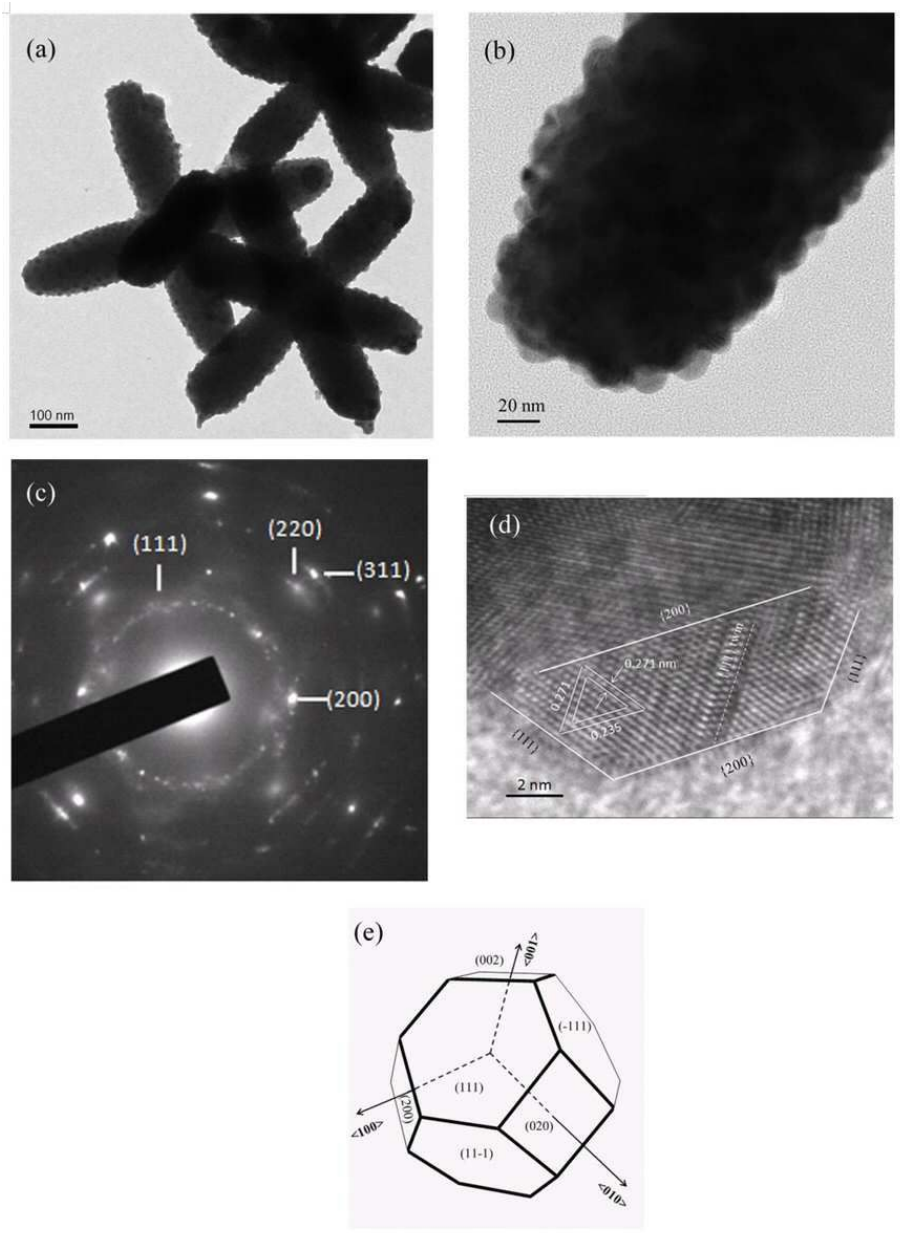
도면3


(a)
367.9
Ag (3d)
373.9
Counts
365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377
결합 에너지 (eV)
(b)
O (1s)
529.5
Counts
526 527 528 529 530 531 532
결합 에너지 (eV)

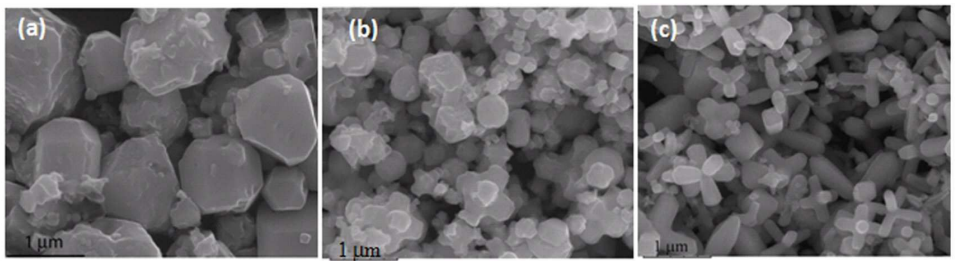
도면4


(a)
1 μm
(b)
1 μm
(c)
1 μm
(d)
1 μm
(e)
1 μm
(f)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
산화 은 핵사포나입 크기의 변화(μm)
가해진 전위(V)
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
4
5
6
7
8
9
10

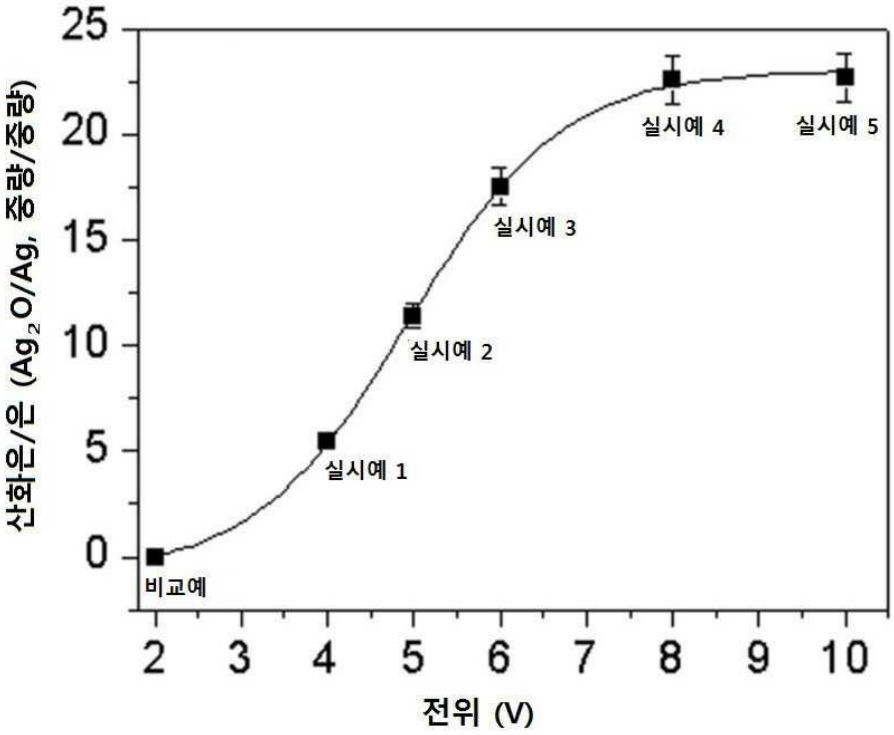
도면5


(a)
100 nm
(b)
20 nm
(c)
(111)
(220)
(311)
(200)
(d)
{200}
0.271 nm
{111}
2 nm
(e)
(002)
<001>
(-111)
(111)
<100>
(020)
(11-1)
<010>

도면6


(a)
1 μm
(b)
1 μm
(c)
1 μm

도면7


산화은/은 (Ag_2O/Ag, 중량/중량)
25
20
15
10
5
0
2
3
4
5
6
7
8
9
10
전위 (V)
비교예
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5