(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월26일
(11) 등록번호 10-1740408
(24) 등록일자 2017년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01G 45/02* (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C01G 45/02* (2013.01)
*C01F 17/0043* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0049392
(22) 출원일자 2016년04월22일
심사청구일자 2016년04월22일
(56) 선행기술조사문헌
MATERIALS SCIENCE FORUM VOL.555, 237-242*
J. AM. CERAM. SOC., 88 [4] 971-973 (2005)*
KR1019910006387 A
WO1996018745 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**충남대학교산학협력단**
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
**강용**
대전광역시 서구 청사서로 65 (월평동, 한아름아파트) 106동 1105호
**이찬기**
대전광역시 유성구 관평1로 12 대덕테크노밸리7단지아파트 702동 1002호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 플러스**

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명의 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자의 제조 방법은 제조된 입자가 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며 균질하고 순도가 매우 높은 특성을 가짐에도, 상기 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있어 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

**강경민**

대전광역시 유성구 배울2로 61 대덕테크노밸리10단지아파트 1002동 304호

**임대호**

대전광역시 동구 동대전로284번길 131 아성빌라 B동 101호

**유동준**

대전광역시 서구 청사서로 70 무궁화아파트 105동 502호

**전종설**

대전광역시 유성구 대학로179번길 15-11 청명빌라 301호

**양시우**

충청남도 홍성군 홍북면 신대로 34, 107동 901호(내포신도시 롯데캐슬)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A2059124

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 마이크로 액적/기포 유동층 연속 반응공정에서 나노구조 기체센서 소재입자의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

공지예외적용 : 있음

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

란탄 전구체, 망간 전구체, 스트론튬 전구체 및 칼슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함하며,

상기 단계는,

s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계

s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및

s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포는 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 충돌하여 열-수력학 반응을 하는 것인 금속 산화물 입자의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 망간 전구체 100 mol에 대하여 상기 란탄 전구체 50 ~ 200 mol, 상기 스트론튬 전구체 0.01 ~ 10 mol 및 상기 칼슘 전구체 0.01 ~ 10 mol을 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 망간 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100 중량부를 더 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항, 제3항 내지 제5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

하기 관계식 1을 만족하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

[관계식 1]

$0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$

(상기 관계식 1에서, $U_{MB}$는 미세기포의 유속이며, $U_C$는 전구체 액적의 유속이다.)

### 청구항 7

삭제

## 발명의 설명

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자 및 이를 연속적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0003] 란탄 망간 산화물($LaMnO_3$)는 $ABO_3$ 형태의 페로브스카이트 구조를 갖는 반도체 성질을 가지며, 다양한 화학반응의 촉매로 응용될 수 있는 포텐셜을 가지고 있다. 따라서 연료전지의 셀, 물의 분해, 폐수 중 유기물의 처리, 질소산화물 제거, 암모니아의 산화, 수소화 반응 등의 다양한 분야에서 사용되고 있는 물질이다.

[0004] 란탄 망간 산화물의 성능을 높이고 새로운 기능을 개발하기 위해서는 가공 공정이 필요하며, 이를 위한 방법으로서, 현실적으로 공정화하기에 가장 적절한 가공방법인 특별한 이온의 도핑 방법이 주목 받고 있다.

[0005] 예컨대 종래의 이종원소의 이온이 도핑된 란탄 망간 산화물 입자의 제조 방법은 졸-겔법, 화학증기 증착법, 스퍼터링법, 분무열분해법, 수열합성법, 공동침전법 등이 알려져 있다.

[0006] 이러한 종래의 합성 방법들은 비연속적인 공정으로, 매우 작은 규모로 입자를 합성할 수밖에 없는 한계를 가지고 있어, 실험실적 연구 정도로서 사용될 수밖에 없었다.

[0007] 란탄 망간 산화물을 공업적으로 대량생산하기 위해서는 가시적인 생산효율의 증대와 연속적인 공정이 필수적으로 요구되나, 란탄 망간 산화물을 연속적인 공정으로 효율적이며 경제적으로 대량 생산할 수 있는 시스템은 아직까지 연구된 바 없다.

[0008] 또한 종래의 합성 방법들에 의해 제조된 이종원소의 이온이 도핑된 란탄 망간 산화물 입자는 입자의 조성 및 크기가 균일하지 못하고 이들을 제어하는 것은 더욱 어려운 한계가 있다.

[0009] 따라서 합성되는 입자 자체의 특성이 우수해야하는 것은 물론, 생산효율 및 공정효율이 현저히 향상되어 대량생산에 적합한 연속적인 공정으로 입자를 합성할 수 있는 방안이 요구된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지는 란탄 망간 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한 본 발명의 목적은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며, 균질하고, 순도가 매우 높으며, 입자의 결정성이 높고, 이종원소의 이온이 안정적으로 도핑되는 특성을 가지는 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 제공하는 것이다.

[0013] 또한 본 발명의 목적은 광학적 특성이 우수한 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 목적은 상기 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지는 입자의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 이종원소의 금속 이온이 도핑된 금속 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 일 예에 따른 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 란탄 전구체, 망간 전구체, 스트론튬 전구체 및 칼슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 구체적인 일 예로, 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 일 예에 있어서, 상기 열반응은 상기 금속 전구체 액적이 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응

영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 충돌하여 열반응하는 것일 수 있다. 이때 상기 열반응은 금속 전구체 액적과 미세기포가 충돌하고 접촉하여 유동영역이 형성된 상태에서의 반응을 의미할 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일 예에 있어서, 상기 제조 방법은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다. 이때 하기 관계식 1에서, $U_{MB}$는 미세기포의 유속을 의미하며, $U_C$는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0021] [관계식 1]

[0022] $0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$

[0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전구체 액적은 상기 망간 전구체 100 mol에 대하여 상기 란탄 전구체 50 ~ 200 mol, 상기 스트론튬 전구체 0.01 ~ 10 mol 및 상기 칼슘 전구체 0.01 ~ 10 mol을 포함할 수 있으며, 망간 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열반응은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 충돌하여 유동화되는 열-수력학적 반응(Pyrohydrodynamic reaction)일 수 있다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 제공할 수 있다.

## 발명의 효과

[0027] 본 발명의 미세기포를 이용한 제조 방법으로 제조된 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자는 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며, 미세기포에 의해 반응 영역에서 열전달 효율이 증대됨에 따라 균질하고, 순도가 매우 높으며, 입자의 결정성이 높고, 이종원소의 이온이 안정적으로 도핑되는 특성이 있다.

[0028] 또한 본 발명의 미세기포를 이용한 제조 방법으로 제조된 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자는 가시광선 영역의 파장까지도 흡수할 수 있는 우수한 광학적 특성이 있다.

[0029] 또한 본 발명의 미세기포를 이용한 제조 방법은 합성되는 입자의 상기 특성이 우수함에도, 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가질 수 있는 효과가 있다.

[0030] 또한 본 발명의 미세기포를 이용한 제조 방법은 미세기포에 의해 반응 시의 체류시간이 현저히 증가함으로써, 합성되는 입자의 고유 특성을 제어할 수 있는 효과가 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0034] 또한 본 명세서에 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0036] 본 출원인은 강유전성, 반도성, 초전도성, 혼합도전성, 전기광학효과, 촉매능 등의 다양한 특성이 현저히 향상된 페로브스카이트 구조를 가지는 입자를 제조할 수 있음에도, 이를 대규모의 공정에 실질적으로 적용할 수 있는 연속 공정 방법을 제공하는 것에 그 의의가 있다. 따라서 합성 과정에서 미세기포를 이용하여 반응물의 반응 체류시간을 최대화함으로써, 조절이 용이하고 연속적인 흐름(Flow) 공정으로 대량생산에 적합한 제조 방법을 제공한다.

[0038] 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 이종원소의 금속 이온이 도핑된 금속 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0039] 일 예에 따른 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 란탄 전구체, 망간 전구체, 스트론튬 전구체 및 칼슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 합성되는 금속 산화물 입자는 금속 전구체와 미세기포에 의해 형성되는 유동층 반응영역에서 금속 전구체가 유동 상태로 존재함에 따라 열-수력학적 반응에 의해 합성된다.

[0041] 즉, 미세기포에 의해 유동층 반응영역이 형성됨으로써, 금속 전구체가 유동 상태로 존재하여 반응 과정에서의 체류시간이 특히 현저히 증가되는 열-수력학적 반응에 의해 강유전성, 반도성, 초전도성, 혼합도전성, 전기광학효과, 촉매능 등의 입자의 고유 특성이 현저히 향상될 수 있다. 뿐만 아니라 종래의 제조 방법에 비하여 밴드갭 에너지가 상대적으로 더 감소됨으로써, 전기전도도 등의 전기화학적 특성 및 가시광선 파장의 영역까지 흡수할 수 있는 광학적 특성이 현저히 향상되는 것은 물론, 표면학적 특성까지도 향상될 수 있다.

[0042] 또한 상기 입자가 합성되는 과정에서 미세기포에 의해 란탄 망간 산화물(란탄 망가네이트) 입자의 격자 구조에 스트론튬 이온과 칼슘 이온이 안정적이며 균질하게 도핑될 수 있다. 상세하게, 입자의 란탄 망간 산화물 입자의 결정격자에서 망간 이온 보다는 란탄 이온 자리에 스트론튬 이온이 치환되어 도핑됨에도, 미세기포에 의한 유동 상태에서 열-수력학적 합성 반응이 진행됨에 따라 란탄 망간 산화물 입자의 결정격자의 기본구조가 안정적으로 유지될 수 있고 균질하게 도핑될 수 있다. 따라서 이종원소의 이온이 도핑됨에도 페로브스카이트 구조를 유지할 수 있는 효과가 있다. 상기 페로브스카이트 구조는 $ABO_3(LaMnO_3)$로 나타내는 입방정계의 결정구조를 의미한다.

[0043] 이와 함께 금속 전구체는 혼합 유체 상태에서 접촉되는 미세기포에 의해 열에너지가 효과적으로 전달되므로, 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적 및 미세기포의 유속비에 의해 입자의 결정크기, 입자크기, 흡수 파장(밴드갭 에너지) 등의 합성되는 입자의 특성이 극히 정밀하게 제어될 수 있는 효과가 있다.

[0044] 상기 유동층 반응영역은 각 전구체들이 미세기포에 의해 유동 상태로 존재하는 광범위한 유동장이 형성되는 유동층 반응영역을 의미한다. 상기 반응영역에서 전구체들은 미세기포와 접촉, 충돌, 반발 등이 연속적으로 무작위로 일어날 수 있다. 즉, 미세기포가 반응에 직접적으로 영향을 주어 이온간 미세 반응 효율과 영역이 증대될 수 있다. 따라서 미세기포에 의해 형성되는 상기 유동층 반응영역에서 각 전구체들이 미세기포와 접촉 및 충돌하면서 반응이 진행되어 상술한 효과들이 나타난다.

[0045] 전술한 바와 같이 미세기포에 의해 유동화되어 제조되는 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자는 밴드갭 에너지가 낮아 가시광선 영역의 파장까지도 흡수할 수 있는 특성을 가질 수 있다.

[0046] 본 발명의 구체적인 일 예로, 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 특히 바람직한 일 예에 있어서, 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부 상부에서 하부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 접촉 및 충돌하여 열반응함으로써 이종원소의 이온이 이중 도핑된 금속 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0048] 즉, 상기 열반응, 구체적으로 열-수력학적 반응은 상기 금속 전구체 액적이 상기 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되고, 상기 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되어 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 상기 금속 전구체 액적이 상기 미세기포에 의해 유동화되어 접촉 및 충돌함으로써 열반응이 진행될 수 있다.

[0049] 상세하게, 금속 전구체 액적은 반응부 상부에서 하부 방향으로 분사될 수 있으며, 미세기포는 반응부 하부에서 상부 방향으로 분사될 수 있다. 반응부 상부에서 하부로 유입되는 금속 전구체 액적과 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포에 의해 향류(count-current) 흐름이 발생하여 유동화됨에 따라 반응시간과 합성되는 입자에 가해지는 미세전단응력이 현저히 증가할 수 있다. 이에 따라 금속 전구체 액적과 미세기포가 유동층 반응영역에서 보다 효과적으로 접촉(충돌) 및 반응하여 상술한 효과가 보다 향상될 수 있다. 이와 함께 반응 과정에서 금속 전구체 및 미세기포의 반응 체류 시간이 증가함에도 불순물에 의한 순도의 저하가 발생하지 않는 효과가 있다.

[0050] 상기 제조 방법은 금속 전구체와 미세기포의 유속 또는 이들의 유속비에 따라 상술한 효과가 더욱 향상될 수 있다. 즉, 상기 유속비는 상기 효과들을 가져오는 중요한 변수일 수 있으며, 상기 효과가 나타날 수 있는 정도라면 용이하게 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않는다.

[0051] 이에 따라 본 발명의 보다 바람직한 일 예로, 상기 유속비는 하기 관계식 1로 표현되는 식을 만족할 수 있다. 하기 관계식 1에서, $U_{MB}$는 미세기포의 유속을 의미하며, $U_C$는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0052] 상세하게, 상기 유속비는 하기 관계식 1, 바람직하게는 하기 관계식 2, 보다 바람직하게는 하기 관계식 3으로 표기되는 것일 수 있다. 하기 관계식 1, 2 또는 3에서, $U_{MB}$는 미세기포의 유속을 의미하며, $U_C$는 전구체 액적의 유속을 의미한다.

[0053] [관계식 1]

[0054] $0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$

[0055] [관계식 2]

[0056] $0.01 \leq U_{MB}/U_C \leq 0.7$

[0057] [관계식 3]

[0058] $0.05 \leq U_{MB}/U_C \leq 0.15$

[0059] 보다 바람직한 일 예로, 상기 관계식 3을 만족할 경우, 입자의 결정성이 현저히 향상될 수 있다.

[0060] 실질적인 일 예로, 상기 유속비($U_{MB}/U_C$)가 0.7를 초과할 경우, 제조 공정 효율이 현저히 저하될 수 있으며, 상기 유속비가 1을 초과하는 경우, 입자의 연속적인 생산이 어려울 수 있으므로, 별도의 공정으로 전환하여야 한다.

[0061] 상기 관계식 1, 2 또는 3을 만족할 경우, 제조되는 입자는 각 금속 전구체들이 미세기포에 의해 유동장이 형성되는 유동층 반응영역에서 유동 상태로 존재하는 동시에 보다 정밀한 화학양론적비로 합성될 수 있다. 따라서 결정성 및 순도가 극히 우수한 입자가 합성될 수 있다. 상기 반응영역에서는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응함으로써, 유동화된 상태에서 열에너지에 의해 열-수력학적 반응을 하여 입자가 합성된다. 이때 열반응이 일어나는 반응부 내부에서는 반응부 벽면에서부터 내부로 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하는 혼합 유체 상태에서 열에너지가 보다 효과적으로 전달되므로, 보다 안정적으로 결정이 성장하며, 결정크기, 입자의 크기가 극히 정밀하게 제어될 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액 및/또는 기체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 전구체 액적(droplet)은 기체(bubble)와 혼합된 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 금속 전구체 용액은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 이러한 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액과 기체를 혼합하고 초음파 진동이 인가되는 등의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0063] 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용매를 포함할 수 있으며, 이의 혼합비는 금속 전구체가 용매상에 용해되어 분무될 정도면 자유롭게 조절 가능하다. 예컨대 금속 전구체 액적은 망간 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1 ~ 100, 구체적으로는 5 ~ 50 중량부 범위일 수 있다.

[0064] 상기 금속 전구체는 망간 전구체, 란탄 전구체, 스트론튬 전구체 및 칼슘 전구체를 포함할 수 있다. 망간 전구체는 망간 이온을 낼 수 있는 망간 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 망간의 염화물, 망간의 질화물, 망간의 황산화물, 망간의 초산염, 망간의 탄산염, 망간의 수화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 란탄 전구체는 란탄 이온을 낼 수 있는 란탄 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 란탄의 염화물, 란탄의 질화물, 란탄의 수화물, 란탄 수산화물, 란탄의 산화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 스트론튬 전구체는 스트론튬 이온을 낼 수 있는 스트론튬 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 스트론튬의 염화물, 스트론튬의 질화물, 스트론튬의 초산염, 스트론튬의 탄산염, 스트론튬의 황산화물, 스트론튬의 이소프로산화물, 스트론튬의 수화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 칼슘 전구체는 칼슘 이온을 낼 수 있는 칼슘 원소를 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 예컨대 칼슘의 염화물, 칼슘의 질화물, 칼슘의 초산염, 칼슘의 탄산염, 칼슘의 이소프로산화물, 칼슘의 수화물, 칼슘의 수소화물, 칼슘의 인산염 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0065] 구체적이며 실질적인 일 예로, 망간 전구체는 망가니즈(II) 나이트레이트 하이드레이트(Manganese nitrate hydrate) 등일 수 있으며, 란탄 전구체는 란타늄(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트(Lanthanum

nitrate hexahydrate) 등일 수 있으며, 스트론튬 전구체는 스트론튬 나이트레이트(Strontium nitrate) 등일 수 있으며, 칼슘 전구체는 칼슘 클로라이드(Calcium chloride) 등일 수 있다.

[0066] 상기 각 전구체들의 혼합비는 란탄 망간 산화물 입자를 기본 격자구조로 하여 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑될 수 있을 정도라면 자유롭게 조절될 수 있다.

[0067] 바람직한 일 예로, 상기 혼합비는 상기 망간 전구체 100 mol에 대하여 상기 란탄 전구체 50 ~ 200 mol, 상기 스트론튬 전구체 0.01 ~ 10 mol 및 상기 칼슘 전구체 0.01 ~ 10 mol 범위인 것일 수 있다. 바람직하게는 페로브스카이트 구조가 가지는 원자비율인 La:Mn이 1:1인 화학양론값에 가깝도록 하는 것이 좋다. 상기 혼합비는 각 해당하는 금속 원소의 이온의 몰비로서 각 전구체는 당량에 의해 보정될 수 있다.

[0068] 상기 용매는 금속 전구체와 부반응하지 않고, 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 무방하다. 예컨대 물 및 탄소수 1 ~ 5의 알코올 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등이 있다.

[0069] 본 발명의 일 예에 있어서, 미세기포는 용액 내부에 기체가 담긴 구형의 방울을 포함하는 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 상세하게, 미세기포는 용액과 기체가 혼합되어 기포(Bubble) 상태로 존재하는 기포 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 용액이 기체를 감싸는 다수의 방울(Droplet)을 포함하는 기포 혼합물을 의미할 수 있으며, 상기 방울은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 상기 용액 및 상기 기체는 금속 전구체와 부반응하지 않는 것이라면 무방하며, 예컨대 각각 물 및 산소 등을 들 수 있다. 실질적인 일 예로, 상기 기체로서 일반적인 공기를 사용하는 것이 비용적인 측면에서 바람직할 뿐만 아니라, 공기의 성분인 산소가 금속 전구체와 반응하는 측면에서 바람직하다. 이러한 미세기포는 용액과 기체가 혼합되고 초음파 진동 등의 물리적인 힘에 의해 제조될 수 있다.

[0070] 상기 미세기포의 평균직경은 미세기포가 금속 전구체와 접촉하여 반응에 도움을 줄 수 있을 정도라면 제한되지 않는다. 예컨대 10 ~ 1,000 ㎛, 구체적으로는 50 ~ 500 ㎛ 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 미세기포와 금속 전구체 액적의 접촉을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 예에 따른 상기 제조 방법은 금속 전구체 액적 또는 미세기포를 반응부로 운반시키기 위한 캐리어 가스가 사용될 수 있으며, 금속 전구체와 부반응하지 않는 기체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예컨대 캐리어 가스로 산소, 질소 등의 기체를 들 수 있다. 일 예로, 산소를 포함하는 기체를 사용할 경우, 상기 산소가 반응부 내의 유동층 반응영역에서 반응에 참여할 수 있으므로, 합성 반응을 효과적으로 유도할 수 있다. 실질적인 일 예로, 비용적 측면에서 용이한 일반적인 공기를 캐리어 가스로 사용할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 예에 있어서, 열반응(열-수력학적 반응) 온도는 각 금속 전구체들이 산소와 함께 반응하여 금속 산화물 입자로 합성될 수 있는 온도라면 자유롭게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 온도는 500 ~ 2,000K 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 온도의 변화에 따라 합성되는 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기, 발광학적 특성, 전기화학적 특성 등을 보다 정밀하게 조절할 수 있다.

[0073] 따라서 상술한 제조 방법을 통해 본 발명은 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 제공할 수 있다. 상기 입자의 평균크기 및 평균결정크기는 상술한 변수들에 따라 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 예컨대 입자의 평균크기는 100 ~ 3,000 nm 범위일 수 있으며 입자의 평균결정크기는 5 ~ 80 nm일 수 있다.

[0075] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

## *실 시 예 1*

[0077] 란탄(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트(Lanthanum(III) nitrate hexahydrate) (99%, Aldrich), 망가니즈(II) 나이트레이트 하이드레이트(Manganese(II) nitrate hydrate)(98%, Alerich), 스트론튬 나이트레이트(Strontium nitrate)(97%, Junsei) 및 칼슘 클로라이드(Calcium chloride)(Shimakyu)가 100:100:0.1:0.1 몰비로 혼합된 금속 전구체가 0.2 mol/ℓ 농도로 함유된 수용액이 1.7 MHz의 진동수로 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 액적화된 금속 전구체 액적이 반응부에 연속적으로 유입 및 분사되도록 하였다. 이때 상기 금속 전구체 액적은 유량계와 필터를 통과한 압축공기에 의해 반응부 상부에서 반응부 내부로 이송되도록 하였다.

[0078] 이와 동시에, 공기와 증류수가 혼합되어 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 형성된 200 ㎛ 이하 크기의 미세기포를 포함하는 기포 혼합물이 반응부 하부에서 반응부 내부로 연속적으로 유입 및 분사되어 반응부 상부로부터 유입되는 상기 금속 전구체 액적과 연속적으로 접촉 및 열-수력학적 반응을 하도록 하여 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 합성하였다. 이때 반응부 내에서 합성되는 입자는 필터/포집부로 연속적으로 이송되어 포집되도록 하였다.

[0079] 상기 반응부는 지름이 0.03 m이며 높이가 1.20 m인 석영관(Quartz tube)이 구비된 것이며, 반응부의 온도는 수직로(Vertical furnace)의 온도조절기를 이용하여 1073K으로 유지되었다.

[0080] 이러한 액적과 미세 기포의 향류흐름 스트림을 갖는 액적/기포 유동반응시스템을 통해 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자를 합성하였다. 금속 전구체 액적 스트림의 유속($U_C$)은 4 ℓ/min로 유지되도록 하였으며, 미세기포 스트림의 유속($U_{MB}$)을 0.6 ℓ/min로 유지되도록 수행하였다.

[0081] 또한 미세기포 스트림의 각 유속에 따라 합성되는 스트론튬 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된 란탄 망간 산화물 입자의 표면학적 특성, 구조 안정성, 도핑 안정성, 결정 크기, 파장에 따른 흡수 강도 등을 측정하기 위해, 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM), X-선 회절분석법(X-ray diffraction), 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS) 등의 분석 방법을 이용하여 합성된 입자를 측정하였다.

### *실 시 예 2*

[0082] 실시예 1에서 란탄(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트, 망가니즈(II) 나이트레이트 하이드레이트, 스트론튬 나이트레이트 및 칼슘 클로라이드가 100:100:0.2:0.2 몰비가 되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

### *실 시 예 3*

[0083] 실시예 1에서 란탄(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트, 망가니즈(II) 나이트레이트 하이드레이트, 스트론튬 나이트레이트 및 칼슘 클로라이드가 100:100:0.3:0.3 몰비가 되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

### *실 시 예 4*

[0084] 실시예 1에서 란탄(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트, 망가니즈(II) 나이트레이트 하이드레이트, 스트론튬 나이트레이트 및 칼슘 클로라이드가 100:100:0.4:0.4 몰비가 되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

### *실 시 예 5*

[0085] 실시예 1에서 미세기포 스트림의 유속($U_{MB}$)을 0.2 ℓ/min로 유지되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 각각 수행하였다.

### *실 시 예 6*

[0086] 실시예 1에서 미세기포 스트림의 유속($U_{MB}$)을 0.4 ℓ/min로 유지되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 각각 수행하였다.

### *실 시 예 7*

[0087] 실시예 1에서 미세기포 스트림의 유속($U_{MB}$)을 0.8 ℓ/min로 유지되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 각각 수행하였다.

[0088] [비교예 1]

[0089] 실시예 1에서 미세기포를 금속 전구체 액적에 접촉시키지 않고(미세기포 스트림의 유속 0 ℓ/min) 금속 전구체 액적만을 공기 중의 산소와 함께 그대로 열반응시켜 입자를 합성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0091] X-선 회절분석법 측정 결과, 실시예 1 내지 실시예 7 모두 스트론듐 이온 및 칼슘 이온이 이중 도핑된

란탄 망간 산화물 입자의 결정이 안정적으로 균질하게 성장되었으며, 불순물이 거의 없는 고순도의 $LaMnO_3$:Sr/Ca 입자임을 알 수 있었다.

[0092] 또한 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 측정 결과, 실시예 1 내지 실시예 7 모두 구형의 입자인 것을 알 수 있었다.

[0093] 특히 미세기포 자체를 사용하지 않은 비교예 1의 경우, 전구체 혼합물의 흐름 유량이 많아 전구체들과 산소가 반응하는 시간이 매우 짧음으로써, 연속적으로 안정적인 금속 산화물 입자의 합성이 어려웠다. 반면, 실시예들로부터, 연속적으로 입자가 합성되는 것은 물론, 미세기포의 유속이 증가할수록 합성되는 입자의 표면학적 특성, 광학적 특성, 전기화학적 특성 등의 입자의 다양한 특성이 모두 현저히 향상되는 경향을 가짐을 확인할 수 있었다.