(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0101788
(43) 공개일자 2010년09월20일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0020155
(22) 출원일자 2009년03월10일
심사청구일자 2009년03월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
송승완
대전광역시 유성구 지족동 858 열매마을 406-1402
이호경
대전광역시 유성구 궁동 1-10번지 203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

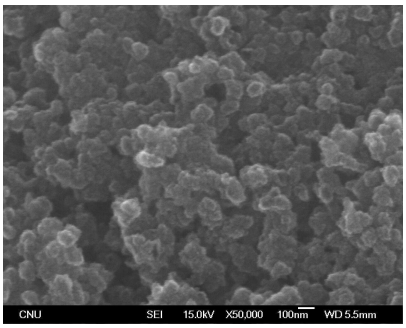
(54) 전이금속산화물 나노입자의 제조방법

(57) 요 약

본 발명에 따른 전이금속산화물 나노입자의 제조방법은 전이금속을 반응물로 하며, 상기 전이금속을 과산화수소수에 용해시킨 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액에 알코올, 물 및 산을 함유한 반응 용액을 첨가하고 수열 반응시켜 전이금속 산화물 나노 입자를 제조하는 특징이 있다.

상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 a) 전이금속 분말을 반응물로 하여, 상기 전이금속 분말을 과산화수소수에 용해시켜 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 제조하는 단계; b) 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액에 알코올, 물 및 산을 함유한 반응용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 c) 상기 혼합용액을 수열 반응시켜 전이금속 산화물 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

최인영

대전광역시 서구 정림동 강변들보람아파트 102-805

라윤호

충청남도 천안시 직산읍 한도아파트 101동 403호

뉴엔쿠옹

21씨2, 동뱃로드, 마이딕, 하노이, 베트남

특허청구의 범위

청구항 1

a) 전이금속 분말을 반응물로 하여, 상기 전이금속 분말을 과산화수소수에 용해시켜 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 제조하는 단계;

b) 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액에 알코올, 물 및 산을 함유한 반응용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

c) 상기 혼합용액을 수열 반응시켜 전이금속 산화물 나노 입자를 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

a) 단계의 상기 과산화수소수는 10 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

b) 단계의 상기 반응 용액의 물: 알코올 : 산의 부피비는 1 : 1 내지 3 : 0.05 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

b) 단계의 상기 혼합 용액의 퍼옥시-메탈레이트 용액:반응 용액의 부피비는 1:1 내지 3인 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

c) 단계는 95 내지 200 ℃의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철 (Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 인듐(In), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈룸(Ta) 및 텅스텐(W)에서 하나 이상 선택된 금속인 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

a) 단계의 상기 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액에 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} 및 Al^{3+}에서 하나 이상 선택된 양이온의 수용액을 첨가하여 상기 c) 단계에서 2성분 이상의 복합 산화물 나노입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 전이금속산화물 나노입자의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이금속을 반응물질로 이용하여 저온 수열 합성을 통해 직접적으로 전이금속 산화물 나노입자를 제조하는 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전이금속 산화물 나노입자는 전자소재, (광)촉매, 에너지 소재, 광전극 소재등 물리, 화학, 재료공학 분야등에 광범위하고 다양하게 활용되고 있다.

[0003] 종래 나노 크기의 금속 산화물 입자를 제조하기 위해 화학적/열적 산화법, 졸-겔법등을 포함하는 많은 합성법이 개발되고 있다. 이들 방법 중, 화학적/열적 산화법은 산화에 의한 오염 위험이 있으며, 나노크기의 균일한 금속 산화물 입자를 생성하기 어렵다.

[0004] 가장 흔히 사용되는 졸-겔법은 금속산화물 단일상의 제조를 위한 추가적인 고온 열처리공정, 오염 물질 제거 공정등 복잡하고 고비용이 소요되는 다단계 공정일 뿐만 아니라 반응물로 사용하는 금속염화물, 질화물, 황화물등의 취급이 어렵고 빠른 가수분해 및 반응 조절의 어려워 합성이 용이하지 못했다.

[0005] 더 나아가, 비수성 용액을 이용하여 분해 및 반응성을 조절하려는 시도가 있었으나, 반응물로 사용되는 금속염화물, 질화물, 황화물등의 반응이 매우 복잡하고 다양한 인자에 의해 영향을 받아 재현성이 떨어지고 대량생산에 걸림돌이 되어 왔다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 취급이 용이하고 안전성이 우수하며, 반응 속도 조절이 용이하고, 추가 열처리 작업이 필요 없으며, 재현성있고, 단시간 내에 대량생산 가능하며, 저온 수열 합성에 의해 직접적으로 나노 크기 및 고 결정성의 단일상을 갖는 전이금속 산화물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명에 따른 전이금속산화물 나노입자의 제조방법은 전이금속을 반응물로 하며, 상기 전이금속을 과산화수소수에 용해시킨 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액에 알코올 및 물을 함유한 반응 용액을 첨가하고 수열 반응시켜 전이금속 산화물 나노 입자를 제조하는 특징이 있다.

[0008] 상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 a) 전이금속 분말을 반응물로 하여, 상기 전이금속 분말을 과산화수소수에 용해시켜 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 제조하는 단계; b) 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액에 알코올, 물 및 산을 함유한 반응용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 c) 상기 혼합용액을 수열 반응시켜 전이금속 산화물 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.

[0009] 이하, 본 발명의 제조방법을 상술하고자 하며, 이때 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 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0010] 본 발명에 따른 전이금속산화물 나노입자의 제조방법은 전이금속산화물을 제조하기 위한 전이금속의 선구 물질로, 공기중 안정성이 현저히 떨어지며, 수분에 취약하고, 반응 속도의 조절이 어려우며, 공정상 취급이 어려운 전이금속의 염화물, 질화물, 황화물, 할로겐화물, 알콕사이드화물 또는 수산화물을 사용하지 않고, 전이금속 자체를 반응물로 사용하는 특징이 있으며, 상기 전이금속을 과산화수소수에 용해시켜 전이금속 산화물 나노입자를 제조하는 특징이 있다. 보다 상세하게, 전이금속 산화물 나노입자를 제조하기 위해, 상기 과산화수소수의 농도 및 과산화수소에 투입되는 전이금속의 양을 제어하여, 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도(전이금속 이온 기준 몰 농도임)를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 사용하는 특징이 있다.

[0011] 상기 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액은 전이금속을 반응물로 사용하는 본 발명의 특징 및 전이금속

을 고농도의 과산화수소수에 용해시키는 본 발명의 특징에 의해 제조되는 용액으로, 과산화수소수가 산화제이자 착물형성제 역할을 함으로써, 퍼옥사이드 (peroxide) 리간드가 금속을 배위하며 Ti 경우는 TiO_2^{2-}, W 경우는 $W_2O_{11}^{2-}$ 와 같은 퍼옥시- 메탈레이트 착물(complex)이 형성된다.

[0012] 본 발명에 따른 제조방법은 상술한 바와 같이 전이금속을 반응물로 사용하여 취급이 용이하고, 반응성 제어가 용이하며, 안정적이며, 불순물을 함유하지 않는 고순도의 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 서로 다른 둘 이상의 전이금속을 과산화수소수에 용해시킴으로써 용이하게 전이금속의 금속간 화합물의 산화물 또는 둘 이상의 전이금속 고용상의 산화물을 제조할 수 있다.

[0013] 또한, 전이금속을 고농도 과산화수소수에 용해시켜 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 사용함으로써 유기물 제거를 위한 고온 열처리 또는 고온 소성을 사용할 필요가 없고, 저온 수열 반응을 통해 직접적으로 one-step으로 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 전이금속 산화물의 단일상을 제조할 수 있으며, 균일하고 나노 크기를 갖는 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 수열 반응의 온도 또는 수열 반응 시간을 조절하여 전이금속 산화물 나노입자의 크기를 제어할 수 있으며, 공기 중 수분에 약해 가수분해속도 조절이 어려운 알콕사이드 반응물같은 경우와 달리, 공기중에서 다루기 용이하고, 반응성 제어가 용이하며, 반응이 안정적이어 재현성 있는 결과를 얻을 수 있으며, 불순물을 함유하지 않는 고순도의 전이금속 산화물 나노 입자가 제조되며, 과산화수소수에 용해되는 모든 전이금속을 전이금속 산화물 나노입자로 제조 가능하여 제조하고자 하는 전이금속 산화물의 물질에 제약이 없으며, 제조하고자 하는 물질이 달라짐에 따라 종래와 같이 고도의 공정변경 또는 첨가물의 선택 및 추출등이 불필요한 장점이 있다. 보다 특징적으로, 상기 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액의 전이금속 몰 농도는 용해된 전이 금속이 과산화수소수와 반응하여 퍼옥시- 메탈레이트 착물(complex)은 용이하게 생성되며 제어되지 않은 전이금속 산화물이 형성되지 않는 농도이다.

[0014] 본 발명에 따른 제조방법은 퍼옥시-메탈레이트 용액을 제조하기 위해, 10 내지 50 중량%의 고농도 과산화수소수를 사용하는 특징이 있다. 10중량% 미만의 과산화수소수에 전이금속을 투입할 경우 전이금속의 용해가 용이하게 수행되지 않거나 퍼옥시-메탈레이트가 생성되지 않을 가능성이 있으며, 50중량%를 초과하는 과산화수소수를 사용하는 경우 취급 및 제조의 용이함 및 안전성이 낮아지는 위험이 있다.

[0015] a) 단계에서 제조된 퍼옥시-메탈레이트 용액인 반응물 용액을 수열반응시키기 위해 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액에 투입되는 b) 단계의 상기 반응 용액은 알코올, 물 및 산을 함유하는 것이 바람직하며, 상기 반응 용액에 함유된 물:알코올:산의 부피비는 1 : 1 내지 3 : 0.05 내지 0.2인 특징이 있다. 반응 용액에서 상기 산은 수열반응시 촉매 작용을 하며, 상기 알코올은 물의 끓는 점을 낮추는 역할 및 수열반응시 반응물의 반응활성도를 높여 보다 낮은 반응온도에서 합성하고 반응시간을 단축시킨다. 상기 알코올:물의 부피비는 나노 크기의 좁은 입도분포를 갖는 전이금속 산화물 입자를 제조하기 위한 부피비로, 수열반응시 물과 알코올이 끓으며 거품이 생성되는데, 상기 부피비를 조절함으로써 상기 반응 용액의 끓는 점 및 상기 거품의 생성 정도를 제어하여 전이금속 산화물의 핵생성 및 성장을 제어하고 생성된 전이금속 산화물 나노입자를 물리적으로 서로 분산시키기 위함이다. 상기 알코올은 이소프로판올, 에탄올, 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 상기 산은 질산, 젖산(lactic acid) 또는 알킬사슬(C5~C18)의 카르복실산 (carboxylic acid)인 것이 바람직하다.

[0016] b) 단계의 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액과 상기 반응 용액이 혼합된 상기 혼합 용액의 제조시, 상기 퍼옥시-메탈레이트 용액:반응 용액의 부피비는 1:1 내지 3인 특징이 있다. 상세하게, 0.001 내지 0.2몰의 전이금속 몰 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트 용액의 부피 기준으로 동일 내지 3배 이하의 부피인 상기 반응 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조한다.

[0017] 본 발명에 따른 제조방법은 상기 b) 단계에서 제조된 상기 혼합 용액을 오토클레이브(autoclave)를 포함한 통상의 수열반응기를 이용하여 저온에서 수열 반응시킴으로써 직접적으로 단일상의 전이금속 산화물 나노 입자가 제조되는 특징이 있다. 특징적으로 전이금속 산화물 나노입자를 제조하기 위한 상기 수열 반응은 95 내지 200 ℃의 온도로 수행되는 특징이 있다.

[0018] 상술한 본 발명의 특징에 의해, 전이금속 산화물 나노입자를 제조하기 위해 수열 반응 후 고온 산화반응을 포함하는 후속 열처리가 불필요하며, 산화물의 상(phase)을 단일 상으로 조절하기 위한 열처리 또한 불필요하며, 수열 반응 이후, 유기물질의 제거를 위한 복잡한 후처리 단계가 불필요하며, 95 내지 200 ℃의 저온에서 1 내지 2 시간 이내의 짧은 수열 반응을 통해 나노 크기를 가지며 고른 입자 크기를 갖는 전이금속 산화물의 단일 상을

얻을 수 있다.

[0019] 상기 c) 단계의 수열 반응 후, 원심분리 또는 여과를 통한 통상의 고액분리 및 건조가 수행될 수 있으며, 이를 통해 전이금속 산화물의 나노 분말을 얻을 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 상기 반응물인 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철 (Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 인듐(In), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈룸(Ta) 및 텅스텐(W)에서 하나 이상 선택된 금속이다.

[0021] 상술한 바와 같이 본 발명의 제조방법은 서로 다른 둘 이상의 전이금속을 과산화수소수에 용해시켜, 둘 이상의 전이금속이 과산화수소와 반응하여 형성된 둘 이상의 퍼옥시-메탈레이트 착물을 함유하는 퍼옥시-메탈레이트 용액을 이용하여 용이하게 전이금속의 금속간 화합물의 산화물 또는 둘 이상의 전이금속 고용상의 산화물을 제조할 수 있다.

[0022] 또한, 전이 금속을 과산화수소수에 용해시켜 제조된 퍼옥시-메탈레이트 용액에 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} 및 Al^{3+} 에서 하나 이상 선택된 양이온의 수용액을 첨가하여 상기 c) 단계에서 2성분 이상의 복합산화물 나노입자를 제조할 수 있다.

[0023] 보다 특징적으로, 상기 반응물은 티타늄(Ti)이며, a) 내지 c) 단계를 통해 아나타제(anatase) 구조의 산화티타늄(TiO_2) 나노입자가 제조되며, 상기 반응물은 텅스텐(W)이며, a) 내지 c) 단계를 통해 헥사고날(hexagonal) 구조의 판상형 산화텅스텐(WO_3) 나노입자가 제조되는 특징이 있다.

효 과

[0024] 본 발명의 제조방법은 전이금속을 반응물로 사용하여 취급이 용이하고, 반응성 제어가 용이하며, 안정적이며, 불순물을 함유하지 않는 고순도의 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 고온 열처리 또는 고온 소성을 사용하지 않고 저온 수열 반응을 통해 직접적으로 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 전이금속 산화물의 단일상을 제조할 수 있으며, 균일하고 나노 크기를 갖는 전이금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있으며, 수열 반응의 온도 또는 수열 반응 시간을 조절하여 전이금속 산화물 나노입자의 크기를 제어할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025] (실시예 1)

[0026] Ti 금속분말(Aldrich, 268496)을 30wt%의 과산화수소수에 용해시켜 0.14M의 Ti 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 제조하였다. 이후, 이소프로판올(isopropanol) : 물 : 질산을 1 : 1: 0.1의 부피비로 혼합하여 반응용액을 제조하고, 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액 5mL와 제조된 반응용액 5mL를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.

[0027] 제조된 혼합용액을 오토클레이브에 장입한 후, 120℃ 오븐에서 2시간 동안 수열 반응시켜 TiO_2 아나타제 나노입자를 제조하였다.

[0028] (실시예 2)

[0029] W 금속분말(Aldrich, 510106)을 30wt%의 과산화수소수에 용해시켜 0.005M의 Ti 농도를 갖는 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액을 제조하였다. 이후, 이소프로판올(isopropanol) : 물 : 질산을 1:1:0.14의 부피비로 혼합하여 반응용액을 제조하고, 퍼옥시-메탈레이트(peroxi-metallate) 용액 36mL와 제조된 반응용액 72mL를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.

[0030] 제조된 혼합용액을 오토클레이브에 장입한 후, 98℃ 오븐에서 1시간 동안 수열 반응시켜 헥사고날(hexagonal) 구조의 WO_3 나노입자를 제조하였다.

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이산화티탄의 주사전자현미경 사진이며, 도 2는 실시예 1에서 제조된 이산화티탄의 X-선 회절분석 결과이며, 도 3는 실시예 2에서 제조된 산화텅스텐의 주사전자현미경 사진이다.

[0032] 도 1 및 도 3에서 알 수 있듯이 본 발명의 제조방법을 통해 고른 입자 분포를 갖는 나노 크기의 전이금속 산화물 입자가 생성됨을 알 수 있으며, 나노입자 제조시 최종 단계에서 통상적으로 수행되는 밀링(milling)이 수행되지 않았음에도 입자간 엉김(aggregation)이 적은 나노입자가 생성됨을 알 수 있다.

[0033] 또한, 제조된 나노입자들을 X-선 회절 분석한 결과 실시예 1에서 순수한 아나타제 구조를 갖는 고 결정성의 이산화티탄 입자(도 2)가 제조됨을 알 수 있으며, 실시예 2에서는 순수한 헥사고날 구조를 갖는 고 결정성의 산화텅스텐(WO_3)이 생성됨을 알 수 있다. 또한 미반응상 또는 다른 부산물(생성물)이 생성되지 않음을 확인하였다.

[0034] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0035] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

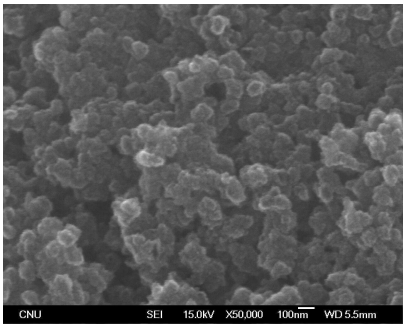
[0036] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이산화티탄의 주사전자현미경 사진이며,

[0037] 도 2는 실시예 1에서 제조된 이산화티탄의 X-선 회절분석 결과이며,

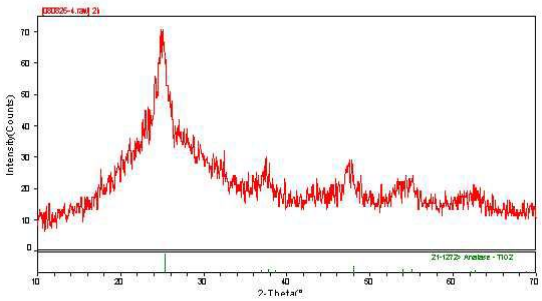
[0038] 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 산화텅스텐의 주사전자현미경 사진이다.

도면

도면1



도면2



도면3

