



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0075733
(43) 공개일자 2021년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) C01F 17/32 (2020.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
C01F 17/32 (2020.01)
(21) 출원번호 10-2019-0167149
(22) 출원일자 2019년12월13일
심사청구일자 2019년12월13일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백정민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김희준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

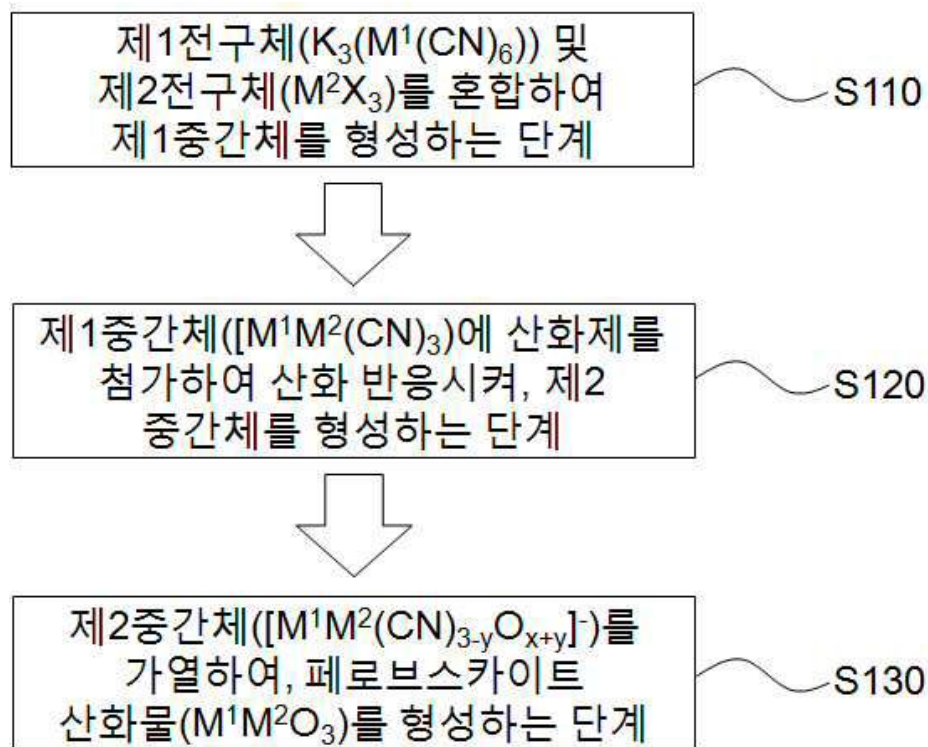
(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 산화물의 합성 방법 및 이로부터 합성된 페로브스카이트 산화물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 전구체와 하기 화학식 2로 표시되는 제2 전구체를 혼합하여 제1 중간체를 형성하는 단계(A); 상기 제1 중간체에 산화제를 첨가하여 산화 반응시켜, 제2 중간체를 형성하는 단계(B); 및 상기 제2 중간체를 가열하여 페로브스카이트 산화물을 형성하는 단계(C)를 포함하는, 페로브스카이트 산화물

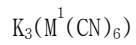
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(perovskite oxide)의 합성 방법에 관한 것이다:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 중, M^1 내지 M^2 및 X에 대한 설명은 명세서에 기재된 바를 참조한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711098827
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	니어제로 김스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

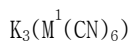
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제1 전구체와 하기 화학식 2로 표시되는 제2 전구체를 혼합하여 제1 중간체를 형성하는 단계(A);

상기 제1 중간체에 산화제를 첨가하여 산화 반응시켜, 제2 중간체를 형성하는 단계(B); 및

상기 제2 중간체를 가열하여 페로브스카이트 산화물을 형성하는 단계(C)를 포함하는, 페로브스카이트 산화물(perovskite oxide)의 합성 방법:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 및 2 중,

M^1 은 전이 금속의 3가 양이온이고,

M^2 는 6주기 원소의 3가 양이온이고,

X는 할라이드(halide) 음이온이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M^1 은 Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Ta^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Sn^{3+} , 및 Pb^{3+} 및 중에서 선택된 하나 이상인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M^2 는 Ba^{3+} , La^{3+} , Sr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 및 Lu^{3+} 중에서 선택된 하나 이상인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

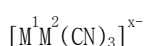
상기 X는 F^- , Cl^- , Br^- , 및 I^- 중에서 선택된 하나 이상인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 중간체는 하기 화학식 3으로 표시되는 고형체(solid)인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법:

<화학식 3>



상기 화학식 3 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 제1항에 기재된 바를 참조하고,

$0 \leq x \leq 3$ 이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계(A)는 70℃ 내지 160℃의 온도에서 수행되는, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

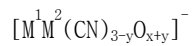
상기 단계(A)는 물, 알콜 용매, 케톤 용매, 에테르 용매 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 이루어지는, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 중간체는 하기 화학식 4로 표시되는 시아노겔 전구체인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법:

<화학식 4>



상기 화학식 4 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 제1항에 기재된 바를 참조하고,

$0 \leq x \leq 3$ 이고, $0 \leq y \leq 3$ 이고, $0 < x+y \leq 3$ 이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 산화제는 과산화수소(H_2O_2), 아이오딘(I_2), 트리클로로브로모메탄($BrCCl_3$), 테트라브로모메탄(CBr_4) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 산화제의 함량은 상기 제1 중간체 함량 기준으로 30% 이상인, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계(B)는 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행되는, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 5로 표시되는, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법:

<화학식 5>



상기 화학식 5 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 제1항에 기재된 바를 참조한다.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계(C)는 300℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는, 페로브스카이트 산화물의 합성 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 합성 방법에 의해 합성된, 페로브스카이트 산화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 산화물의 합성 방법 및 이로부터 합성된 페로브스카이트 산화물에 관한 것이다. 구체적으로는, 시아노 그룹 함유 전구체를 사용하여 페로브스카이트 산화물을 합성하는 방법 및 이에 의해 합성된 페로브스카이트 산화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 할로겐화납 페로브스카이트(Lead halide perovskite) 태양전지는 페로브스카이트 소재의 광활성층으로서의 우수한 특성으로 인해, 수년간 많은 발전을 통해 효율이 20%에 이르렀다. 현재 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 및 유기 태양전지를 비롯한 차세대 태양전지 중에서 가장 상용화에 근접해 있으며 안정성 및 대면적화에 대한 본격적인 연구가 요구되고 있다.

[0003] 한편, 독성 소재인 납의 함유량에 대한 전세계적 규제에 따라 납을 배제한 무납(lead-free) 페로브스카이트 태양전지 기술 개발에 대한 요구 또한 증대되고 있는 실정이다.

[0004] 이를 해결하기 위해서 납을 다른 중심원소인 비스무스(Bi), 구리(Cu), 주석(Sn)으로 대체하는 기술이 제시되었다.

[0005] 2가 산화수의 주석 기반 페로브스카이트는 약 6 %가 넘는 효율을 달성하였으나 공기 중에서 쉽게 산화되어 안정성이 떨어지는 문제점이 있고, 이외 다른 중심원소를 가진 페로브스카이트는 안정성은 뛰어났으나 활성층으로써 높은 효율을 달성하지 못하는 한계가 있다.

[0006] 일반적으로 염료감응형 태양전지는, 아이오딘 산화환원 전해질을 이용하여 제작하고 있으나, 전해질의 누수 및 높은 휘발성으로 인한 장기간의 안정성에 문제점이 있다. 이에, 무납 페로브스카이트에 관한 연구는 태양전지 내 활성층뿐만 아니라 염료 감응 태양전지의 홀전도체(Hole transport material)로의 적용으로 진행되었으나, 무납 페로브스카이트(Lead-free perovskite)를 용매에 녹여 층을 코팅하는 용액 공정이 적용되므로, 용액 공정에 따른 안정성, 재현성 및 효율 면에서 개선되어야 하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은 시아노 그룹을 함유한 전구체를 사용한 신규한 페로브스카이트 산화물의 합성 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 한 측면은 상술한 합성 방법에 의해 합성된 페로브스카이트 산화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에서, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 제1 전구체와 하기 화학식 2로 표시되는 제2 전구체를 혼합하여 제1 중간체를 형성하는 단계(A);

[0010] 상기 제1 중간체에 산화제를 첨가하여 산화 반응시켜, 제2 중간체를 형성하는 단계(B); 및

[0011] 상기 제2 중간체를 가열하여 페로브스카이트 산화물을 형성하는 단계(C)를 포함하는, 페로브스카이트 산화물(perovskite oxide)의 합성 방법을 제공한다:

[0012] <화학식 1>

- [0013] $K_3(M^1(CN)_6)$
- [0014] <화학식 2>
- [0015] M^2X_3
- [0016] 상기 화학식 1 및 2 중,
- [0017] M^1 은 전이 금속의 3가 양이온이고,
- [0018] M^2 는 6주기 원소의 3가 양이온이고,
- [0019] X는 할라이드(halide) 음이온이다.
- [0020] 일 구현예에 있어서, 상기 M^1 은 Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Ta^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Sn^{3+} , 및 Pb^{3+} 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0021] 일 구현예에 있어서, 상기 M^2 는 Ba^{3+} , La^{3+} , Sr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 및 Lu^{3+} 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0022] 일 구현예에 있어서, 상기 제1 중간체는 하기 화학식 3으로 표시되는 고형체(solid)일 수 있다:
- [0023] <화학식 3>
- [0024] $[M^1M^2(CN)_3]^{x-}$
- [0025] 상기 화학식 3 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조하고,
- [0026] $0 \leq x \leq 3$ 이다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 X는 F^- , Cl^- , Br^- , 및 I^- 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 상기 단계(A)는 70℃ 내지 160℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 있어서, 상기 단계(A)는 물, 알콜 용매, 케톤 용매, 에테르 용매 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 이루어질 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 있어서, 상기 제2 중간체는 하기 화학식 4로 표시되는 시아노겔 전구체일 수 있다:
- [0031] <화학식 4>
- [0032] $[M^1M^2(CN)_{3-y}O_{x+y}]^-$
- [0033] 상기 화학식 4 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조하고,
- [0034] $0 \leq x \leq 3$ 이고, $0 \leq y \leq 3$ 이고, $0 < x+y \leq 3$ 이다.
- [0035] 일 구현예에 있어서, 상기 산화제는 과산화수소(H_2O_2), 아이오딘(I_2), 트리클로로브로모메탄($BrCCl_3$), 테트라브로모메탄(CBr_4) 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 있어서, 상기 산화제의 함량은 상기 제1 중간체 함량 기준으로 30% 이상일 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 있어서, 상기 단계(B)는 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다:
- [0039] <화학식 5>
- [0040] $M^1M^2O_3$

[0041] 상기 화학식 5 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조한다.

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 단계(C)는 400℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0043] 다른 측면에서, 본 발명은, 상술한 합성 방법에 의해 합성된 페로브스카이트 산화물을 제공한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 페로브스카이트 산화물의 합성 방법은 시아노 그룹을 함유하는 전구체를 사용하는 것으로, 종래에 비해 보다 저온에서 상전이를 유도하여, 저온에서 페로브스카이트 산화물의 합성이 가능한 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 산화물의 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 페로브스카이트 산화물 합성 과정 중, 제2 전구체의 함량에 따른 M^2 양이온의 자기 확산 계수 (self diffusion coefficient) 변화 및 가수 분해 영역(hydrolysis zone)을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에서 합성한 페로브스카이트 산화물의 합성 온도 변화에 따른 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0047] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0048] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한 각 도면에서, 구성요소는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.

[0049] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0050] 구체적으로, 본 발명은 신규 페로브스카이트 산화물의 합성 방법 및 이에 따라 합성된 페로브스카이트 산화물을 제공한다.

[0051] 먼저 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 산화물의 합성 방법을 설명하기로 한다.

[0052] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 산화물의 합성 방법은 제1 중간체의 형성 단계(S110), 제2 중간체의 형성 단계(S120), 및 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)를 포함하여 구성된다.

[0053] 여기서, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 전구체와 하기 화학식 2로 표시되는 제2 전구체를 혼합하여 제1 중간체를 형성하는 단계이다:

[0054] <화학식 1>

[0055] $K_3(M^1(CN)_6)$

[0056] <화학식 2>

[0057] M^2X_3

[0058] 상기 화학식 1 및 2 중,

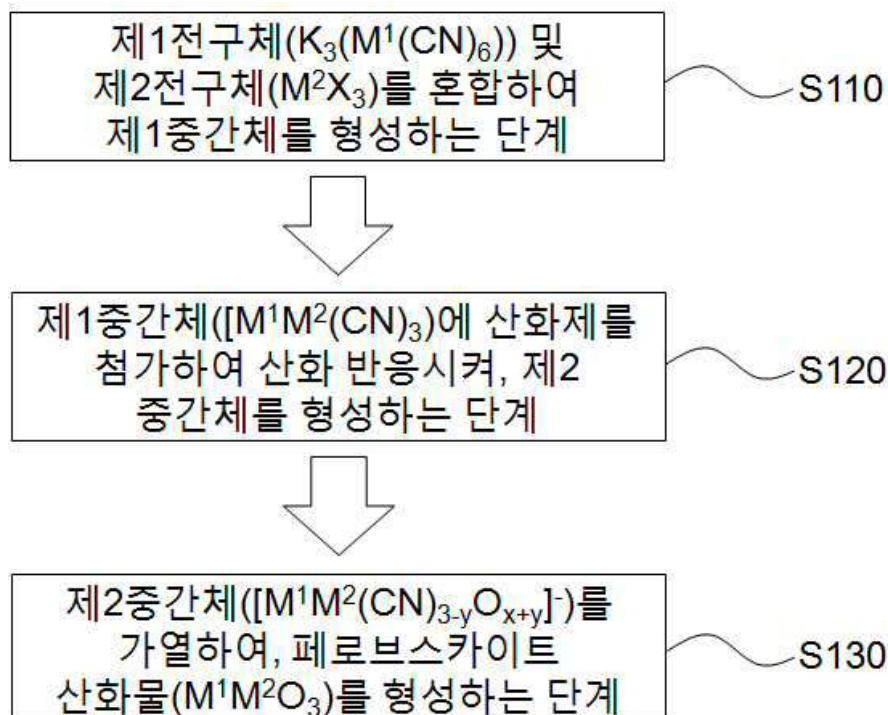
- [0059] M^1 은 전이 금속의 3가 양이온이고,
- [0060] M^2 는 6주기 원소의 3가 양이온이고,
- [0061] X는 할라이드(halide) 음이온이다.
- [0062] 일 구현예에 있어서, 상기 M^1 은 Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Ta^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Sn^{3+} , 및 Pb^{3+} 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0063] 일 구현예에 있어서, 상기 M^2 는 Ba^{3+} , La^{3+} , Sr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 및 Lu^{3+} 및 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 있어서, 상기 X는 F^- , Cl^- , Br^- , 및 I^- 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 X는 Cl^- 일 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 제1 전구체 및 제2 전구체는 졸(sol) 형태일 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는 졸 형태의 제1 전구체 및 제2 전구체를 반응시켜 겔(gel)로 변화시키는 겔화(gelation) 단계일 수 있다.
- [0067] 상기 겔화를 위해, 상기 제1 전구체의 분해가 발생하는데, 예를 들어 상기 분해는 하기 반응식 1로 표시되는 가수 분해(hydrolysis)일 수 있다:
- [0068] <반응식 1>
- [0069] $K_3(M^1(CN)_6) + 3H_2O \rightarrow 3KCN + 3HCN + M^1(OH)_3$.
- [0070] 상기 겔화를 위해, 상기 제2 전구체 또한 가수 분해될 수 있다. 상기 제2 전구체의 가수 분해에 의해 $(M^2)^{3+}$, $(M^2)(OH)^{2+}$ 등의 이온화물이 형성될 수 있다.
- [0071] 도 2는 본 발명의 페로브스카이트 산화물 합성 과정 중, 상기 제2 전구체의 일 예인 $LaCl_3$ 의 함량에 따른 M^2 양이온(La^{3+})의 자기 확산 계수(self diffusion coefficient) 변화 및 가수 분해 영역(hydrolysis zone)을 나타낸 그래프이다.
- [0072] 도 2를 참조하면, 상기 제2 전구체인 $LaCl_3$ 의 함량이 증가함에 따라, La^{3+} 양이온의 자기 확산 계수가 점점 감소함을 확인할 수 있다. 자기 확산 계수가 감소함에 따라 가수 분해 확률 또한 점점 감소한다.
- [0073] 특히, La^{3+} 양이온의 몰 농도가 $1 \text{ mol}^{1/2}/L^{1/2}$ 이상일 경우, 가수 분해가 거의 이루어지지 않음을 확인할 수 있다.
- [0074] 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는, 상기 제1 전구체의 분해를 위해, 용매 중에서 이루어질 수 있다.
- [0075] 상기 용매는 예를 들어, 상기 반응식 1에 제시된 바와 같이 물일 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아니며, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜 용매, 예를 들어, 아세톤, 디이소프로필 에테르 등의 케톤 용매, 예를 들어 디에틸 에테르 등의 에테르 용매, 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0076] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는, 약 70℃ 내지 약 160℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0077] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는, 약 1atm의 기압에서 수행될 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)는, 약 2 시간 이상의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110)에서, 상기 제1 전구체 및 상기 제2 전구체의 전체 혼합 용액 중 몰 농도가 0.1M 이상일 수 있다.
- [0080] 상기 제1 중간체는 예를 들어, 하기 화학식 3으로 표시되는 고형체(solid)일 수 있다:
- [0081] <화학식 3>

- [0082] $[M^1M^2(CN)_3]^{x-}$
- [0083] 상기 화학식 3 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조하고,
- [0084] $0 \leq x \leq 3$ 이다.
- [0085] 예를 들어, 상기 제1 중간체는 페로브스카이트 유사체(perovskite-analogues) 또는 시아노겔(cyanogel) 형태일 수 있다.
- [0086] 한편, 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120)는 상기 제1 중간체에 산화제를 첨가하여 산화 반응시켜, 제2 중간체를 형성하는 단계이다.
- [0087] 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120)는 예를 들어, 분리 정제한 제1 중간체의 초 산화 반응(superoxidation)일 수 있다.
- [0088] 상기 산화제는 해당 업계에서 사용되는 것이라면 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 과산화수소(H_2O_2), 아이오딘(I_2), 트리클로로브로모메탄($BrCCl_3$), 테트라브로모메탄(CBr_4) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것일 수 있다.
- [0089] 예를 들어, 상기 산화제의 함량은 상기 제1 중간체 함량 기준으로 30% 이상으로 사용될 수 있다.
- [0090] 예를 들어, 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120)는, 약 40℃ 내지 약 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120)는, 약 1atm의 기압에서 수행될 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S120)는, 약 2 시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S120)는, 수 회 반복되어 진행될 수 있다. 여기서, "수 회"는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 2회 이상일 수 있다.
- [0094] 상기 제2 중간체는 예를 들어, 하기 화학식 4로 표시되는 시아노겔 전구체일 수 있다:
- [0095] <화학식 4>
- [0096] $[M^1M^2(CN)_{3-y}O_{x+y}]^-$
- [0097] 상기 화학식 4 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조하고,
- [0098] $0 \leq x \leq 3$ 이고, $0 \leq y \leq 3$ 이고, $0 < x+y \leq 3$ 이다.
- [0099] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110) 및 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120)는 3구 플라스크(3-neck flask)에서 수행될 수 있다.
- [0100] 한편, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)는 상기 제2 중간체를 가열하여, 페로브스카이트 산화물을 형성하는 단계이다.
- [0101] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)는 회화로(furnace)를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)는 약 300℃ 내지 약 900℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0103] 도 3은 본 발명에서 합성한 페로브스카이트 산화물의 합성 온도 변화에 따른 XRD 그래프이다.
- [0104] 도 3을 참조하면, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)의 가열 온도가 각각 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 900℃일 때, 생성물의 XRD(X선 회절) 분석 결과가 도시된다.
- [0105] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에서 합성하고자 하는 페로브스카이트 산화물($M^1M^2O_3$), 즉 $LaNiO_3$ 에 대응되는 2θ 각(약 47.5° ~ 48°)에서 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 온도 범위에서 모두 페로브스카이트 산화물이 형성됨을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 산화물의 합성 방법은 온도의 변화에도 불구하고, 페로브스카이트 산화물을 합성할 수 있는 효과가 있음을 확인할 수 있다.

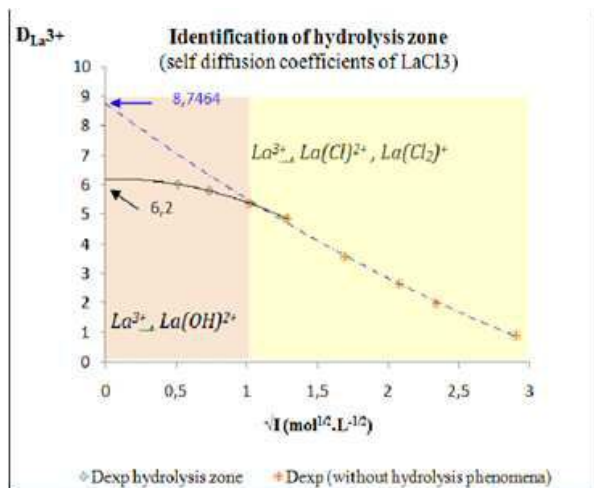
- [0106] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)는, 약 4 시간 내지 약 8 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0107] 상기 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다:
- [0108] <화학식 5>
- [0109] $M^1M^2O_3$
- [0110] 상기 화학식 5 중, M^1 및 M^2 에 대한 설명은 전술한 바를 참조한다.
- [0111] 예를 들어, 상기 제1 중간체의 형성 단계(S110), 제2 중간체의 형성 단계(S120), 및 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130)에서, HCN, KCN, CNO₂ 등의 흠(fume)이 발생할 수 있다.
- [0112] 일 구현예에 따른 페로브스카이트 산화물의 합성 방법은, 상기 제2 중간체의 형성 단계(S120) 이후, 상기 페로브스카이트 산화물의 형성 단계(S130) 이전에, 염기성 용액에서 상기 제2 중간체를 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 이때, 상기 염기성 용액의 pH는 예를 들어, 약 9 내지 11일 수 있다.
- [0114] 예를 들어, 상기 염기성 용액은 암모니아수(NH₄OH)일 수 있다.
- [0115] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구 범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

도면1



도면2



도면3

