



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월14일
(11) 등록번호 10-1727052
(24) 등록일자 2017년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/02 (2006.01) C01F 5/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 5/02 (2013.01)
C01F 5/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0046820
(22) 출원일자 2016년04월18일
심사청구일자 2016년04월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110077555 A
KR1020040005411 A

(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 6 항

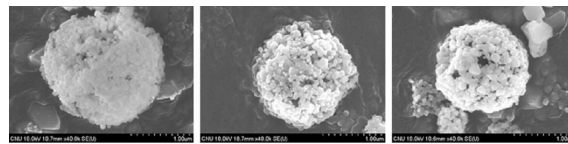
심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자의 제조 방법은 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지며, 그럼에도 입자의 순도, 결정성, 비표면적 등의 특성이 매우 높은 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/84 (2013.01)

(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

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 전구체 및 마그네슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

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 3

제2항에 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 열반응하는 것인 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 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 5

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 마그네슘 전구체 100 mol에 대하여 상기 알루미늄 전구체 0.01 ~ 10 mol을 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적은 상기 마그네슘 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1.0 ~ 100 중량부를 더 포함하는 금속 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자 및 이를 연속적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 마그네슘 산화물인 산화마그네슘(MgO)은 밴드갭 에너지가 7.8 eV로 매우 크기 때문에 이를 활용하고 변형하여 다양한 분야에 적용 및 응용할 수 있다. 예컨대 산화마그네슘의 광학적 특성을 응용한 광학용 부품소재의 원료소재, 태양에너지를 이용한 신재생에너지 개발을 위한 원료소재 등에 활용되고 있다. 뿐만 아니라 항 박테리아 특성을 이용한 식품공학분야, 항산성 특성을 활용한 의학 분야, 위산과다, 심장병 치료제, 소화기계 치료제의 원료소재로서 활용되는 의학 분야 등, 그 효용가치는 급격히 증가하고 있다.

[0004] 그러나 종래까지 고순도의 산화마그네슘을 합성하기 위해서는 실험실적 규모의 매우 한정된 환경에서 밖에 불가한 단점이 있었다. 산화마그네슘을 적극적으로 활용하기 위해서는 대규모의 연속적인 공정이 요구되나, 이러한 연속 공정은 현재까지 다양한 변수들로 인해 확립되지 못하고 있으며, 실험실 규모의 비연속적인 반응에 의해 소량 생산되는 방법들만 보고되고 있는 실정이다.

[0005] 따라서 종래까지의 방법들은 실험실적 규모로서 생산효율 및 공정효율이 심하게 떨어져 대량생산에 적합하지 않아 연구 정도로 밖에 활용이 불가하며, 실제 대규모 공정에 적용시키기에는 분명한 한계가 존재하므로, 이를 해결할 수 있는 방안이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지는 고순도의 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자의 연속 제조 방법 및 이로 제조된 상기 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 예에 따른 금속 산화물 입자의 제조 방법은 알루미늄 전구체 및 마그네슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 상기 열반응은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하여 열반응하는 열-수력학적 반응(Pyrohydrodynamic reaction)일 수 있다.

[0013] 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.

[0014] [관계식 1]

$$[0015] 0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$$

[0016] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전구체 액적은 상기 마그네슘 전구체(마그네슘 이온) 100 mol에 대하여 상기 알루미늄 전구체(알루미늄 이온) 0.01 ~ 10 mol을 포함할 수 있으며, 마그네슘 전구체 1 중량부에 대하여 용매 0.1 ~ 100 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 예에 따라 제조되는 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자는 알루미늄 이온이 도핑된 산화마그네슘(MgO) 입자일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자는 균질하고 순도 및 결정성이 매우 높으며, 비표면적이 우수한 특성이 있다.

[0020] 또한 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자의 제조 방법은 입자를 연속적인 공정으로 제조할 수 있음에 따라, 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산효율 및 공정효율을 가지며, 그럼에도 상기 특성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 이미지이다.(도 1의 좌측에서부터 순서대로 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자이다.)

도 2 및 도 3은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 측정된 XRD 패턴 그래프이다.

도 4는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 측정된 데이터를 기반으로 Scherrer식으로 결정 크기를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

(도 2 내지 도 5에서, a는 비교예 1에 따라 제조된 입자에 해당하며, b는 실시예 1에 따라 제조된 입자에 해당하며, c는 실시예 2에 따라 제조된 입자에 해당한다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자 및 이의 연속 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0024] 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.

[0025] 또한 본 명세서에 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0027] 본 출원인은 가시광선 파장까지 흡수할 수 있으며, 비표면적이 넓고 고순도의 결정성이 우수한 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자를 제조할 수 있음에도, 이를 대규모의 공정에 실질적으로 적용할 수 있는 연속 공정 방법을 제공하는 것에 그 의의가 있다. 이에 따라 합성 과정에서 미세기포를 이용하여 반응물의 반응 체류시간을 극대화하여 제어가 용이하고 연속적인 흐름(Flow) 공정으로 운전할 수 있는 대량생산에 적합한 금속 산화물 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0029] 일 예에 따른 본 발명의 금속 산화물 입자의 제조 방법은 알루미늄 전구체 및 마그네슘 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 합성되는 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자는 미세기포에 의해 형성되는 유동층 반응 영역에서 금속 전구체가 유동 상태로 존재함에 따라 열-수력학적 반응에 의해 합성된다.

[0031] 즉, 미세기포에 의해 유동층 반응영역이 형성됨으로써, 금속 전구체가 유동 상태로 존재하여 반응 과정에서의 체류시간이 극히 증가되는 열-수력학적 반응에 의해 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자가 연속적인 공정으로 합성된다. 따라서 높은 비표면적, 고순도, 고결정성의 입자가 합성될 뿐만 아니라, 알루미늄과 마그네슘 산화물 입자 고유의 특성도 복합적으로 현저히 향상될 수 있다.

[0032] 또한 합성되는 과정에서 미세기포에 의해 마그네슘 산화물 입자의 격자 구조에 알루미늄 이온이 안정적이며 균질하게 도핑될 수 있다. 상세하게, 마그네슘 산화물 입자의 결정격자에서 알루미늄 이온이 마그네슘 이온과 치환되어 도핑됨에 따라 미세기포에 의한 유동 상태에서 열-수력학적 반응이 진행된다. 따라서 마그네슘

산화물 입자의 결정격자의 기본구조가 안정적으로 유지될 수 있고 알루미늄 이온이 균질하게 도핑될 수 있다.

- [0033] 이와 함께 합성 과정에서 금속 전구체는 혼합 유체 상태에서 접촉되는 미세기포에 의해 열에너지가 효과적으로 전달되므로, 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포의 유속 또는 이들의 유속비에 의해 입자의 결정크기, 입자크기, 흡수 파장(밴드갭 에너지) 등의 입자의 특성이 극히 정밀하게 제어될 수 있다.
- [0034] 상기 유동층 반응영역은 각 금속 전구체가 미세기포에 의해 유동 상태로 광범위한 유동장이 형성되어 존재하는 유동층 반응영역을 의미한다. 상기 반응영역에서 전구체들은 미세기포와 접촉, 충돌, 반발 등이 연속적으로 무작위로 일어날 수 있다. 따라서 미세기포가 반응에 직접적으로 영향을 주어 이온간 미세 반응 효율과 영역이 증대될 수 있다.
- [0035] 상술한 바와 같이 미세기포에 의해 제조되는 금속 산화물 입자는 불순물이 거의 없는 고순도의 입자일 수 있으며, 비표면적이 높고, 결정성이 우수할 수 있다. 또한 밴드갭 에너지가 감소하여 가시광선 영역의 파장까지 흡수할 수 있는 특성을 가질 수 있다.
- [0036] 본 발명의 구체적인 일 예로, 상기 금속 산화물 입자의 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.
- [0037] 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 충돌하고 열반응하여 금속 산화물 입자가 합성되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 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 액적과 상기 미세기포가 충돌하여 열반응하는 것일 수 있다.
- [0039] 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 반응시간과 합성되는 입자에 가해지는 미세전단응력이 현저히 증가할 수 있다. 이에 따라 금속 전구체 액적과 미세기포가 유동층 반응영역에서 매우 효과적으로 접촉(충돌) 및 반응하여 합성되는 입자의 순도, 결정성 및 비표면적이 현저히 향상될 수 있다.
- [0040] 상기 제조 방법은 금속 전구체 및 미세기포의 유속 또는 이들의 유속비의 제어에 의해 입자의 순도 및 결정성 등의 특성이 보다 더 향상될 수 있다. 상기 유속비는 상기 특성 등을 향상시키는 중요한 변수일 수 있으며, 이러한 효과가 나타날 수 있는 정도라면 용이하게 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않는다.
- [0041] 상기 유속비에 대한 보다 바람직한 일 예를 들면, 상기 유속비는 하기 관계식 1, 바람직하게는 하기 관계식 2를 만족하는 것으로 표현될 수 있다. 하기 관계식 1 및 2에서, U_{MB} 는 미세기포의 유속을 의미하며, U_C 는 전구체 액적의 유속을 의미한다.
- [0042] [관계식 1]
- [0043] $0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 1$
- [0044] [관계식 2]
- [0045] $0.001 \leq U_{MB}/U_C \leq 0.7$
- [0046] 상기 관계식 1을 만족할 경우, 제조되는 입자는 각 금속 전구체들이 미세기포에 의해 유동장이 형성되는 유동층 반응영역에서 유동 상태로 존재하는 동시에 보다 정밀한 화학양론적비로 합성되어 알루미늄 이온이 입자의 결정격자의 마그네슘 이온과 보다 안정적으로 치환될 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 매우 효과적으로 전달되므로, 매우 안정적으로 결정이 성장됨과 동시에 알루미늄 이온의 치환이 진행될 수 있다. 뿐만 아니라 입자의 비표면적도 현저히 향상될 수 있다.

- [0047] 공정 상의 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 전환되어야 한다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적(droplet)은 금속 전구체 용액을 포함하는 혼합물 또는 금속 전구체 용액과 기체(bubble)와 혼합된 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 금속 전구체 용액은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 일 예로, 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액과 기체를 혼합하고 초음파 진동이 인가되는 등의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0049] 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용매를 포함할 수 있으며, 이의 혼합비는 금속 전구체가 용매 상에 용해되어 분무될 정도면 자유롭게 조절 가능하다. 예컨대 금속 전구체 액적은 마그네슘 전구체 1 중량부에 대하여 용매 1.0 ~ 100 중량부, 구체적으로는 1.0 ~ 50 중량부 범위일 수 있다.
- [0050] 상기 금속 전구체는 알루미늄 전구체 및 마그네슘 전구체를 포함할 수 있다. 알루미늄 전구체는 알루미늄의 염화물, 알루미늄의 질화물, 알루미늄의 수화물, 알루미늄 수산화물, 알루미늄 이소프로판화물, 알루미늄의 산화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 성분을 포함할 수 있다. 마그네슘 전구체는 마그네슘의 염화물, 마그네슘의 질화물, 마그네슘의 수화물, 마그네슘의 수산화물, 마그네슘의 황산화물, 마그네슘의 탄산염, 마그네슘의 초산염, 마그네슘의 인산염, 마그네슘의 산화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 성분을 포함할 수 있다. 구체적이며 실질적인 일 예로, 알루미늄 전구체는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 등을 들 수 있으며, 마그네슘 전구체는 MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등을 들 수 있다. 또한 마그네슘 전구체는 마그네슘 이온을 포함하는 슬러지, 폐수, 산업 부산물 등의 재활용 원료로부터 유래된 것이 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 금속 전구체에 포함되는 성분들의 혼합비는 마그네슘 산화물 입자를 기본 격자구조로 하여 알루미늄 이온이 도핑되는 이종원소의 이온이 도핑된 금속 산화물 입자가 합성될 수 있을 정도라면 자유롭게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 혼합비는 상기 마그네슘 전구체(마그네슘 이온) 100 mol에 대하여 상기 알루미늄 전구체(알루미늄 이온) 0.01 ~ 10 mol일 수 있다. 상기 혼합비는 각 해당하는 금속 원소의 이온의 몰비로서 각 전구체는 당량에 의해 보정될 수 있다.
- [0052] 상기 용매는 금속 전구체와 부반응하지 않고, 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 무방하게 다양한 종류의 용매가 사용될 수 있다. 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.
- [0053] 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 용액으로 물 등을 들 수 있으며, 기체로 산소 등을 들 수 있다. 이러한 미세기포는 용액과 기체가 혼합되고 초음파 진동에 의해 제조될 수 있다. 실질적인 일 예로, 상기 기체로서 일반적인 공기를 사용하는 것이 비용적인 측면에서 바람직할 뿐만 아니라, 공기의 성분인 산소가 금속 전구체와 반응하는 측면에서 바람직하다.
- [0054] 상기 미세기포의 평균직경은 미세기포가 금속 전구체와 접촉할 수 있을 정도라면 제한되지 않는다. 예컨대 10 ~ 1,000 μm , 구체적으로는 50 ~ 500 μm 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 미세기포와 금속 전구체 액적의 접촉을 효과적으로 유도할 수 있다.
- [0055] 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.
- [0056] 본 발명의 일 예에 있어서, 열반응(열-수력학적 반응) 온도는 결정이 성장하여 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자가 합성될 수 있는 온도라면 자유롭게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 온도는 500 ~ 2,000K, 바람직하게는 500 ~ 1,500K 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 낮은 온도에 따른 결정 성장이 저해되는

문제를 방지할 수 있고, 결정 성장 과정에서 알루미늄 이온의 도핑이 보다 안정적으로 유도될 수 있다.

[0057] 상술한 바와 같이, 미세기포를 이용한 액적/기포 유동반응시스템에 따른 제조 방법을 통해 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자를 제조할 수 있다.

[0058] 상기 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자는 알루미늄 이온이 도핑된 산화마그네슘(MgO) 입자일 수 있다. 또한 상기 입자의 평균크기 및 상기 입자의 평균 결정크기는 상술한 변수들에 따라 조절될 수 있으므로 제한되지 않으며, 예컨대 각각 500 ~ 1,000 nm 및 40 ~ 100 nm 범위일 수 있다.

[0059] 상기 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자는 광학용 소재, 신재생에너지 저장을 위한 소재, 항산성 특성을 활용한 의학용 소재 등, 상기 입자가 가지는 특성이 요구되는 다양한 분야에 적용 및 응용되어 사용될 수 있다.

[0061] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0063] 금속 전구체 액적과 미세 기포의 향류흐름 스트림을 갖는 액적/기포 유동반응시스템으로 알루미늄 이온이 도핑된 마그네슘 산화물 입자를 합성하였다.

[0064] 구체적으로, 마그네슘 클로라이드(Magnesium chloride)(pure, ACROS) 및 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate)(98%, Fluka)가 99.5:0.5 몰비로 혼합된 금속 전구체가 0.4 mol/ℓ 농도로 함유된 수용액이 1.7 MHz의 진동수로 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 액적화된 금속 전구체 액적이 반응부에 연속적으로 유입되도록 하였다. 이때 상기 금속 전구체 액적은 유량계와 필터를 통과한 압축공기에 의해 반응부 상부에서 반응부 내부로 이송되도록 하였다.

[0065] 이와 동시에, 공기와 증류수가 혼합되어 초음파에 의해 200 μm 이하 크기의 미세기포를 포함하는 기포 혼합물이 반응부 하부에서 반응부 내부로 연속적으로 분사 유입되어 반응부 상부로부터 유입되는 상기 금속 전구체 액적과 연속적으로 접촉 및 열-수력학적 반응을 하도록 하여 입자를 합성하였다. 반응부 내에서 합성되는 입자는 원통여과지(thimble filter, ADVANTEC)와 분진제거장치, 그리고 후드로 구성된 포집부로 포집되었다.

[0066] 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.

[0067] 금속 전구체 액적 스트림의 유속(U_c)은 4 ℓ/min로 유지되도록 하였으며, 미세기포 스트림의 유속(U_{fb})을 0.4 ℓ/min로 유지되도록 수행하였다.

[0068] 또한 미세기포 스트림의 각 유속에 따라 합성되는 입자의 구조 안정성, 도핑 안정성, 결정 크기 등을 측정하였다.

실시예 2

[0069] 실시예 1에서 미세기포 스트림의 유속(U_{fb})을 0.4 ℓ/min 대신 0.6 ℓ/min로 유지되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0070] [비교예 1]

[0071] 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.

[0073] 도 1은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 이미지이다. 도 1의 좌측에서부터 순서대로 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자이다. 도 1의 이미지 좌측에서부터 미세기포의 유속이 0에서부터 증가함에 따라 합성되는 입자는 단결정인 1차입자가 응집되어 형성된 2차입자를 포함하여 형성되며, 입자의 표면은 미세한 2차입자들이 형성되어 비표면적이 매우 우수한 입자임을 확인할 수 있다.

[0074] 도 2 및 도 3은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 X-선 회절분석법(X-ray

diffraction)을 통해 측정된 XRD 패턴 그래프이다. 도 2로부터, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 합성되는 입자는 불순물이 거의 없는 고순도의 순수한 입자임을 확인할 수 있다.

[0075]

도 3은 도 2의 주 피크인 (200)면의 피크를 확대하여 나타낸 것으로, 이로부터 미세기포의 유속이 증가함에 따라 상기 피크가 그래프의 오른쪽 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 산화마그네슘에 도핑된 알루미늄 이온의 양이 미세기포의 유속이 증가함에 따라 점점 증가하는 것을 의미한다. 이와 같은 현상은 산화마그네슘의 결정격자에 마그네슘 이온과 크기 및 전자가 다른 알루미늄 이온이 도핑되어 도입되는 것에 기인한다. 즉, 마그네슘 이온(Mg^{+2})의 크기가 0.072 nm이고 알루미늄 이온(Al^{+3})의 크기는 0.054 nm로서, 알루미늄 이온이 산화마그네슘 결정격자의 마그네슘 이온과 부분적으로 치환되어 결정격자에 약간의 뒤틀림 현상이 발생하고, 이에 따라 XRD 데이터의 주 피크가 약간 이동하게 되는 결과를 가져오는 것으로 해석된다.

[0076]

이러한 유의한 현상은 미세기포에 의해 나타나는 것으로, 합성 과정에서 반응부 내에 미세기포에 의한 유동층 반응영역이 형성되는 것에 기인한다. 상세하게, 미세기포에 의해 상기 유동층 반응영역이 형성됨으로서 알루미늄 전구체 및 마그네슘 전구체가 반응부에 체류하는 시간이 현저히 증가하여 반응 체류시간이 증가되므로, 산화마그네슘 결정격자에 알루미늄 이온의 도핑이 보다 더 안정적으로 도입되게 된다. 나아가 미세기포의 유속이 증가함에 따라 합성 과정에서 금속 전구체와 금속 전구체들 간, 미세기포와 금속 전구체들 간의 접촉(충돌) 확률이 증가하여 산화마그네슘 입자의 결정 성장 및 알루미늄 이온의 도핑이 보다 안정적이고 효과적으로 진행된다. 상기 접촉은 각 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적의 표면과 내부에 미세 전단응력과 스트레인 이 전달되므로, 금속 전구체 내부에 이온으로 존재하는 반응 성분들의 미세거동에 유의한 영향이 미쳐 유동-열분해반응이 유도되는 것에 기인하는 것으로 해석된다.

[0077]

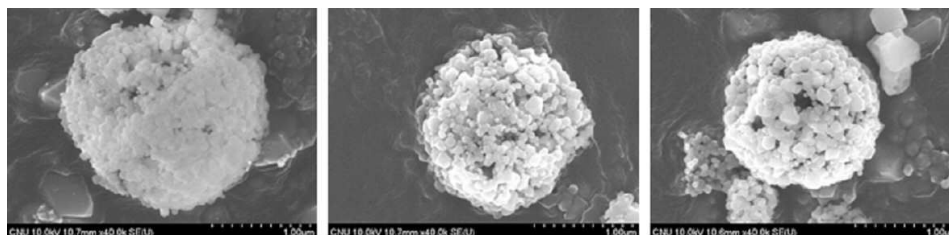
도 4는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 측정된 데이터를 기반으로 Scherrer식으로 결정 크기를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 합성된 입자들의 평균 결정크기는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 점차 증가하였다. 이는 미세기포의 유속 증가에 의해 유동층 반응영역에서 반응 체류시간과 금속 전구체 액적들 간의 접촉시간이 증가하므로, 결정격자를 형성하는 결정 성장시간의 증가와 결정 성장에 필요한 유효한 접촉 조건들이 제공되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0078]

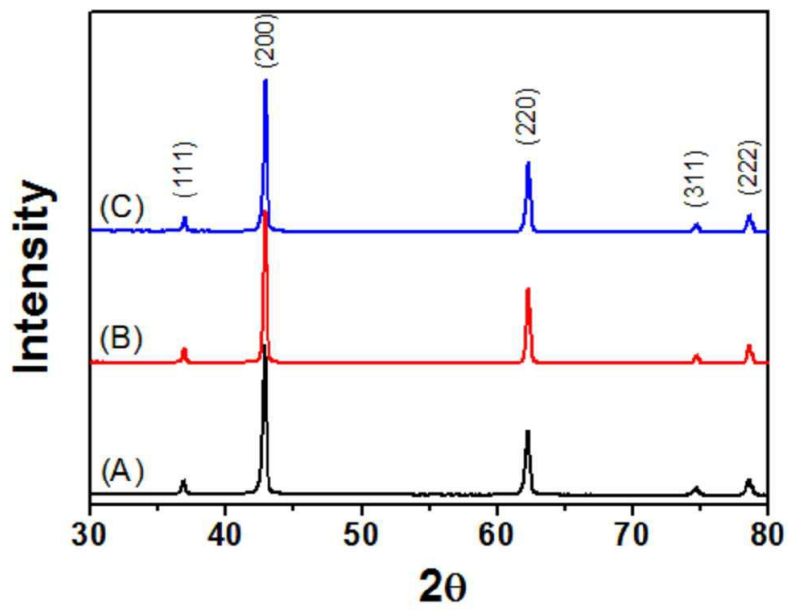
도 5는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 입자를 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 이로부터 미세기포의 유속이 증가할수록 빛의 파장이 긴 쪽으로 점점 더 이동하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 산화마그네슘의 결정격자에 도입된 알루미늄 이온에 의해 산화마그네슘 입자의 밴드갭 에너지가 감소하기 때문에 흡수되는 빛의 파장이 가시광선 영역의 파장까지 확대됨에 따라 발생하는 것으로 해석된다.

도면

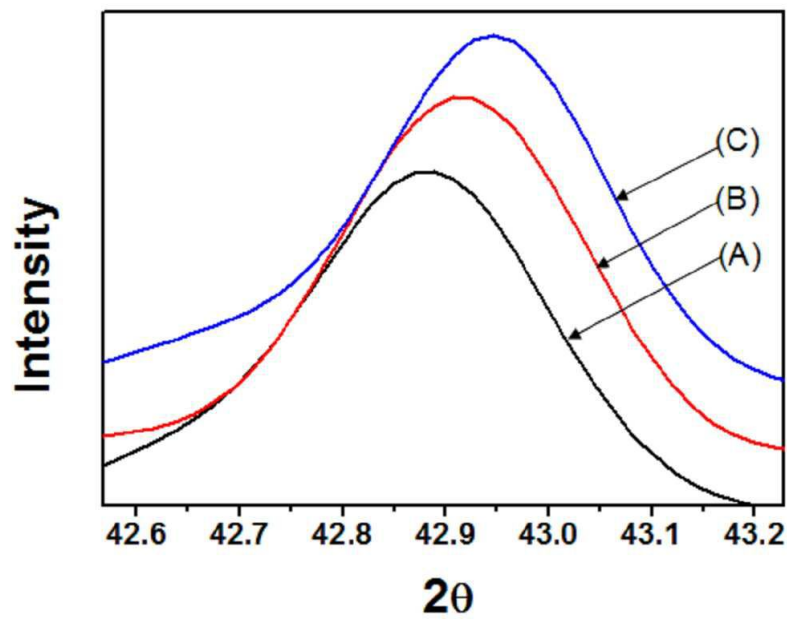
도면1



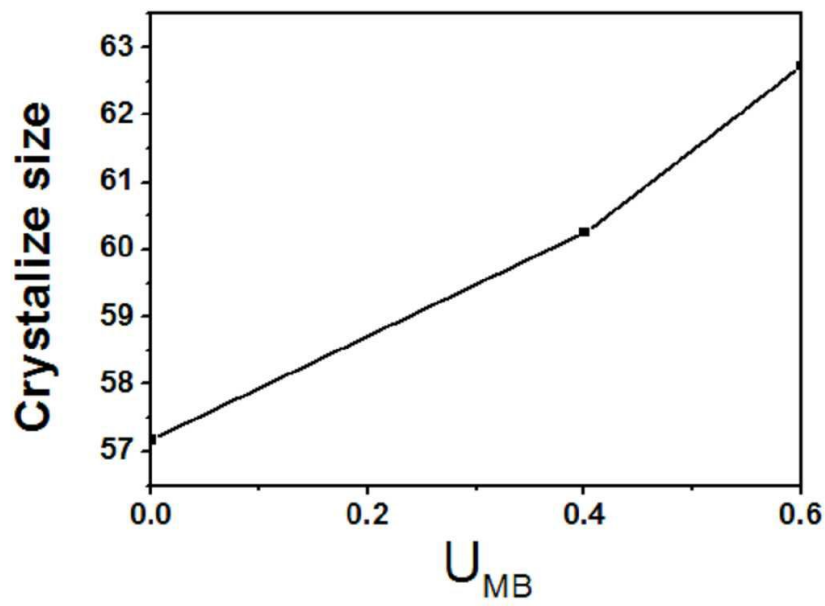
도면2



도면3



도면4



도면5

