



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월22일
(11) 등록번호 10-1157460
(24) 등록일자 2012년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) B01J 2/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0002877

(22) 출원일자 2011년01월11일

심사청구일자 2011년01월11일

(56) 선행기술조사문헌

Applied Surface Science, Vol. 254,
pp.5791-5795, 2008*

KR1020090000355 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 나노신소재

충청북도 청원군 부용면 금호안골길 78, 부용지
방산업단지내

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

김상현

대전광역시 유성구 월드컵대로290번길 20, 목련
아파트 202동 503호 (상대동)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 11 항

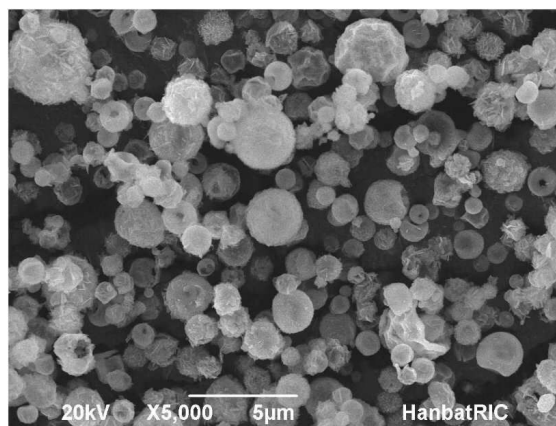
심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 분무열분해법에 의한 알루미늄산화물이 도핑된 산화아연 분말의 제조

(57) 요약

본 발명은 마이크로 입자크기를 가진 알루미늄산화물이 도핑된 ZnO(AZO) 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 입자가 마이크론 입자크기를 갖는 AZO 분말 제조를 위한 전구체 용액에 유기 카르복실산 및 글리콜의 유기 첨가제를 적정비율로 첨가하고 분무 열분해법에 의해 액적으로 분무하여 매우 속이 빈 형태의 전구체 분말들을 제조한 다음, 이를 소성 및 밀링 공정을 통해 비응집성의 마이크로 AZO 분말로 대량 합성하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 없음

부처명 지경부/교과부

연구사업명 박막형 태양전지용 투명 전도성 산화물(TCO)의 제조 연구

연구과제명 산학협력중심대학육성사업 기술개발과제

주관기관 한밭대학교

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 유기 카르복실산 및 글리콜을 혼합한 첨가제, 아연 전구체, 알루미늄 전구체 및 물을 혼합하여 전구체 혼합액을 제조하는 단계;
- 2) 상기 전구체 혼합액을 반응로로 분무하여 다공성의 구형 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말을 형성하는 단계; 및
- 3) 상기 알루미늄이 도핑된 산화아연 분말(AZO) 분말을 소성 및 밀링하는 단계;를 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연 및 알루미늄의 전구체는 이들의 질산염, 초산염 또는 염화물 중에서 선택되는 것을 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아연 전구체는 아연질산염이며, 알루미늄 전구체는 알루미늄질산염인 것을 특징으로 하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 카르복실산은 시트르산, 사과산, 메소 주석산, 포도산 및 메콘산 중에서 선택된 하나 이상인 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 글리콜은 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 부탄디올-1,4-헥실렌글리콜옥실렌글리콜 및 이들의 혼합물인 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 유기 카르복실산 및 글리콜이 1 : 0.1 내지 10 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 아연 전구체 1몰에 대해 1 : 0.001 내지 2몰인 것을 특징으로 하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2)단계에서 상기 전구체 혼합액의 분무는 200 ~ 950℃에서 실시하는 것을 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 소성은 700 ~ 1500℃에서 실시하는 것을 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 산화아연(AZO) 분말은 알루미나를 1 ~ 4wt% 함유하는 것을 특징으로 하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중에서 선택된 어느 한 항에 의해 제조되는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로 입자크기를 가진 알루미늄이 도핑된 산화아연(Al-doped ZnO, 이하 ‘AZO’ 라고 함) 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 마이크로 크기의 AZO 분말 제조를 위하여 반응용액에 유기 카르복실산 및 글리콜의 첨가제를 첨가하고 분무 열분해법에 의해 액적으로 분무하여 매우 속이 비거나 다공성인 형태의 전구체 분말들을 제조하고, 이를 소성 및 밀링 공정을 통해 비응집성의 나노 AZO 분말로서 수득하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 액정디스플레이나 태양전지의 전극 재료로써 사용되는 투명 도전성 막에는 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide, ITO) 막이 사용되고 있으나, 인듐이 고가의 재료이고, 수급이 불안정하며, 인듐 함유로 인한 각종 소자의 신뢰성 저하의 문제가 있어 이를 개선하기 위해 인듐의 사용량을 줄이거나 대체할 수 있는 연구가 행해지고 있다.

[0003] 이에 산화인듐 대체 소재 중에서 넓은 밴드갭과 자외선에서 가시광 영역까지 높은 투과율을 갖는 산화아연계 산화물이 주목받고 있다. 산화아연에 도핑되는 물질로는 일반적으로 알루미늄을 사용하며, 알루미나 분말을 많이 사용하고 있다. 통상적으로 알루미나 분말과 산화아연 분말을 혼합하여 분쇄, 분산시켜 파립분말을 제조하고 이를 소결하여 알루미늄이 도핑된 산화아연 분말을 제조하나, 알루미나 분말을 분쇄하여 사용할 경우 분쇄와 분산을 동시에 고려해야 하고 분쇄의 기계적 한계로 인하여 알루미나 입자의 크기를 감소시키는데 어려움이 있다.

[0004] 일반적인 분무열분해 공정에 의해 합성되어지는 AZO 분말들은 속이 찬 형태 혹은 두꺼운 두께를 가지는 중공

입자가 마이크론 크기로 얻어진다. 이러한 마이크론 크기의 분말은 속이 찬 형태 혹은 두꺼운 두께를 가지는 중공 입자의 밀링 공정을 거치더라도 비응집성의 나노 분말을 제공할 수 없다.

[0005] 또한 종래의 침전법에 의한 AZO 분말의 제조에는 7단계 이상의 공정을 거쳐야 하므로 경제성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 분무열분해 공정에 의해 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말을 합성시 유기 첨가물을 가하여 속이 비거나 다공성인 형태의 분말을 제조하는 데 있다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 공정상 열처리 온도 및 시간을 조절하여 수 나노미터에서 수백 나노미터 크기의 비응집성의 AZO 분말을 대량 합성할 수 있는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 혼합한 용액에 유기 카르복실산 및 글리콜을 혼합한 첨가제를 용매에 용해시켜 알루미늄이 도핑된 산화아연 전구체 용액을 제조하고, 이를 열분무기에 의해 AZO 분말을 얻은 다음 소성 및 밀링하는 공정을 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말을 제공한다.

[0009] 특히, 본 발명에서 분무열분해 공정에 의한 AZO 분말의 대량 합성을 위하여 전구체 분무 용액에 상기 유기 카르복실산 및 글리콜의 유기 첨가물을 첨가함으로써 유기첨가물의 분해로 인해 나오는 가스를 이용하여 분무열분해 공정에서 얻어지는 전구체 입자들이 속이 비거나 다공성인 형태를 가지도록 유도한 후 이를 일정 온도에서 2차 소성 및 밀링을 해줌으로써 결정성을 가지는 나노페이즈(nano phase) 형태의 분말을 얻고 투명전극 소재로서 적용이 가능한 비응집성의 AZO 분말들을 합성할 수 있다.

[0010] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0011] 1) 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 혼합한 용액에 유기 카르복실산 및 글리콜을 혼합한 첨가제를 용매에 용해시켜 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0012] 2) 상기 전구체 용액을 분무장치를 이용하여 액적을 발생시키는 단계; 및

[0013] 3) 상기 발생된 액적을 건조, 소성 및 밀링하는 단계;를 포함하는 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 1)단계는 AZO 입자 전구체 용액을 제조하는 것으로서, 본 발명에 따른 AZO 분말을 얻기 위해 우선 AZO 전구체 물질들을 물에 용해시켜 전구체 용액을 수득한다. 상기 아연 및 알루미늄의 전구체는 이들의 질산염, 초산염 또는 염화물 중에서 선택된다. 보다 바람직하게 상기 아연 전구체는 아연질산염(zinc nitrate)인 $Zn(NO_3)_2$, 알루미늄 전구체는 알루미늄질산염(aluminum nitrate)인 $Al(NO_3)_3$ 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 유기 카르복실산은 시트르산, 사과산, 메소 주석산, 포도산 및 메콘산 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 글리콜은 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 부탄디올-1,4-헥실렌글리콜옥실렌글리콜 및 이들의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 따른 상기 전구체 용액의 제조는 전구체 액적 내부에서 가스를 발생시켜 속이 비거나 다공성인 형태의 AZO 전구체 분말 합성을 위하여 반드시 유기 카르복실산 및 글리콜의 유기 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 첨가제는 고온에서 고분자 물질을 생성시키는데, 상기 각각의 첨가량은 고분자 용액의 점도나 분자량 등에 많은 영향을 끼치게 되어, 최종 얻어지는 AZO 분말의 형태에 중요한 변수로 작용한다. 이에 상기 유기 카르복실산 및 글리콜의 혼합 중량비는 바람직하게는 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 첨가제는 아연질산염에 1몰에 대해 0.001 내지 2몰 범위인 것을 특징으로 한다. 상기 첨가제의 농도가

0.001몰 미만이면, 첨가제로서의 효과를 기대할 수 없고, 2몰 초과이면 반응기에서 열분해과정이나 소성과정에서 미분해되어 불순물로 작용할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 상기 전구체 용액 중의 아연질산염성분의 농도는 0.02 내지 3몰 범위인 것이 바람직하다. 상기 농도 범위가 0.02몰 미만이면, 첨가에 따른 효과를 기대할 수 없고, 3몰 초과이면 용액의 농도가 증가하여 액적이 원활하게 발생하지 아니한다.

[0021] 또한, AZO 분말 중 Al_2O_3 의 함량은 1~4wt%인 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 Al_2O_3 의 함량은 하기의 식으로 나타낼 수 있다.

$$Al_2O_3 \text{ wt\%} = \frac{Al_2O_3 \text{의 } g \text{ 수}}{(Al_2O_3 \text{의 } g \text{ 수} + ZnO \text{의 } g \text{ 수})} \times 100$$

[0022]

[0023] 상기와 같이 하여 얻은 전구체 용액을 이용하여 분무열분해법에 의해 AZO 분말로 제조하기 위하여 분무장치를 이용하여 상기 용액을 액적으로 분무시킨다. 전구체를 액적으로 분무시키기 위한 분무장치로는 초음파 분무장치, 공기노즐 분무장치 또는 초음파노즐 분무장치를 사용할 수 있다. 이때, 발생하는 액적은 0.1 내지 100 μm 직경 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명에 따르면 최종 합성되어진 속이 비거나 다공성 형태의 전구체 분말들이 넓은 크기 분포를 가지더라도 내부적으로는 균일한 나노 크기의 일차 입자들로 이루어져 있기 때문에 분쇄를 위한 밀링 공정 후에는 서로 균일한 크기를 가지게 되며, 따라서 액적분무 단계에서 액적의 크기나 크기 분포는 최종 AZO 분말의 크기 형성에 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 상기의 다양한 액적 발생 장치들을 적용하더라도 균일한 크기의 AZO 분말의 대량 생산이 가능하다.

[0025] 이어서, 상기 AZO 전구체 액적을 고온의 관형 반응기 내부에서 AZO 입자 물질로 전환시키는 분무열분해 공정을 수행한다. 이때, 전구체 물질들의 건조를 위해서는 200 내지 950℃의 온도가 바람직하다. 이러한 고온 가열에 의해, 상기 반응용액에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들의 분해에 의해 나오는 가스들에 의해 매우 속이 비거나 다공성인 형태의 AZO 전구체 분말들이 합성되어진다. 액적이 관형 반응기내에서 반응을 일으키는 시간은 공기의 유속으로 조절한다. 20 내지 40 L/min의 공기 유량속도로 시간을 조절하는 것이 바람직하다.

[0026] 분무열분해 공정에 의해 얻어진 속이 빈 형태의 AZO 분말들을 바로 밀링 공정을 통해 나노 분말화 할 수도 있으며, 더욱 상세하게는 AZO 분말들을 700 내지 1500 ℃ 범위에서 10 시간 이내의 시간 동안 소성하여 나노페이즈화 한 다음 이를 밀링 공정을 통해 균일한 나노 크기로 분쇄하는 것이 좋다.

[0027] 상기 밀링 공정은 통상의 밀링 수단, 예를 들면 볼밀을 사용하여 수행할 수 있으며, 10 분 내지 100 시간 범위의 시간 동안 수행하는 것이 적합하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따라 AZO전구체 분무 용액에 유기 카르복실산 및 글리콜의 유기 첨가제를 혼합하여 분무 열분해법에 의해 액적으로 분무 및 건조하여 매우 속이 비거나 다공성 형태의 전구체 분말들을 제조한 후 소성 및 밀링함으로써 비응집성의 나노 크기의 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 분말을 대량 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 1에 따른 900 ℃의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1에 따른 700 ℃에서 7시간의 2차 소성 및 볼밀링을 거친 후 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2에 따른 900 ℃의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2에 따른 700 ℃에서 7시간의 2차 소성 및 볼밀링을 거친 후 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 3에 따른 900 °C 의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 4wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 3에 따른 700 °C에서 7시간의 2차 소성 및 볼밀링을 거친 후 Al_2O_3 4wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 4에 따른 900 °C 의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 4wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 4에 따른 700 °C에서 7시간의 2차 소성 및 볼밀링을 거친 후 Al_2O_3 4wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 9는 비교예 1에 따른 2차 소성 전 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1에 따른 2차 소성 및 볼밀링을 거친 Al_2O_3 2wt%를 함유한 AZO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하는 바, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되지 않는다는 것은 당 업계에 서 통상의 지식을 가진 자에게서 자명할 것이다.

[0031] (실시예 1)

[0032] 질산염:EG:CA=1 mol:0.01 mol:0.01 mol의 비로 에틸렌글리콜 및 시트르산을 첨가하여 Al_2O_3 이 2wt% 함유한 나노 AZO 분말의 제조

[0033] 증류수 500 mL 당 아연 질산염 89.37 g, 알루미늄질산염 3.70 g, 에틸렌글리콜 0.19 g, 시트르산 0.589 g를 첨가하여 전구체 용액을 제조하였다. 용액의 총 농도는 아연 질산염으로 0.5 M 이었다. 이렇게 준비된 전구체 용액들을 초음파 분무장치를 이용하여 마이크론 크기의 액적으로 발생시켰으며, 반응로에서 건조와 열분해시켜 Al_2O_3 의 중량 %가 2인 AZO 분말을 얻었다. 이때, 반응기의 온도는 900 °C로 유지하였으며 운반기체로 사용된 압축공기의 유량은 20 L/min로 흘려주었다. 상기 초음파 분무 장치는 액적을 대량으로 발생시킬 수 있는 장치로서, 1.7 MHz 의 주파수를 가지는 진동자를 직렬로 6개 연결하여 사용하였다. 이 장치는 분당 2L의 용액을 분무시키는 용량을 이용하였다. 상기 분무 열분해법에 의해 얻어진 AZO 분말들은 공기분위기의 소성로에서 700 °C에서 7시간 열처리하였다. 이렇게 하여 얻어진 소성 후의 AZO 전구체 분말들을 20시간 동안의 밀링 공정을 통해 나노 분말화 하였다.

[0034] 도 1은 900 °C 의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 의 중량%가 2 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 1에서 보이는 바와 같이, 2차 소성 전의 AZO 분말은 속이 비고 다공성인 형태의 구형의 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0035] 도 2는 700°C에서 7시간의 2차 소성을 거친 후 Al_2O_3 의 중량%가 2 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 2에서 보이는 바와 같이, 볼밀링 후에 AZO 분말들의 구형의 형상은 사라졌으며 비응집성의 나노 분말들이 얻어졌음을 확인할 수 있다.

[0036] (실시예 2)

[0037] 질산염:EG:CA=1 mol:0.02 mol:0.02 mol의 비로 에틸렌글리콜 및 시트르산을 첨가하여 Al_2O_3 이 2wt% 함유한 나노 AZO 분말의 제조

- [0038] 상기 실시예 1과 동일한 성분을 사용하여 동일한 방법으로 AZO 분말들을 제조하되, 에틸렌글리콜 0.38 g, 시트르산 1.178 g을 첨가해 AZO 분말을 제조하였다. 반응기 온도 900 °C의 분무열분해 공정에 의해 얻어진 AZO 분말들을 700 °C에서 7시간 동안 소성하고 20 시간동안 볼밀링 공정을 거쳤다.
- [0039] 도 3은 900 °C의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 의 중량%가 2 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 3에서 보이는 바와 같이, 2차 소성 전의 AZO 분말은 실시예1의 도 1에서 나타낸 AZO 입자보다 작은 입자와 껍질이 더 얇아진 중공의 입자가 생성되었음을 확인할 수 있다.
- [0040] 도 4는 700°C에서 7시간의 2차 소성을 거친 후 Al_2O_3 의 중량%가 2 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 4에서 보이는 바와 같이, 밀링 후에 AZO 분말들의 구형의 형상은 사라졌으며 비응집성의 나노 분말들이 얻어졌음을 확인할 수 있다.
- [0041] (실시예 3)
- [0042] 질산염:EG:CA=1 mol:0.01 mol:0.01 mol의 비로 에틸렌글리콜 및 시트르산을 첨가하여 Al_2O_3 이 4wt% 함유한 나노 AZO 분말의 제조
- [0043] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 AZO 분말들을 제조하되, 증류수 500 mL 당 아연 질산염 80.88 g, 알루미늄 질산염 3.46 g, 에틸렌글리콜 0.172 g, 시트르산 0.533 g를 첨가하여 전구체 용액을 제조하였다. 반응기 온도 900 °C의 분무열분해 공정에 의해 얻어진 AZO 분말들을 700°C에서 7시간 동안 소성하고 20 시간동안 밀링 공정을 거쳤다.
- [0044] 도 5는 900 °C의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 의 중량%가 4 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 5에서 보이는 바와 같이, AZO 분말은 실시예 1의 소성전 AZO 입자 보다 작고 입자의 껍질이 더 얇아졌음을 확인할 수 있다.
- [0045] 도 6은 700 °C에서 7시간의 2차 소성을 거친 후 Al_2O_3 의 중량%가 4 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 6에서 보이는 바와 같이, 밀링 후에 AZO 분말들의 구형의 형상은 사라졌으며 비응집성의 나노 분말들이 얻어졌음을 확인할 수 있다.
- [0046] (실시예 4)
- [0047] 질산염:EG:CA=1 mol:0.02 mol:0.02 mol의 비로 에틸렌글리콜 및 시트르산을 첨가하여 Al_2O_3 이 4wt% 함유한 나노 AZO 분말의 제조
- [0048] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 AZO 분말들을 제조하되, 에틸렌글리콜 0.344 g, 시트르산 1.066 g을 첨가해 AZO 분말을 제조하였다. 반응기 온도 900 °C의 분무열분해 공정에 의해 얻어진 AZO 분말들을 700°C에서 7시간 동안 소성하고 20 시간동안 밀링 공정을 거쳤다.
- [0049] 도 7은 900 °C의 열분해 관형 반응기에서 열분해 후 2차 소성 전 Al_2O_3 의 중량%가 4 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 7에서 보이는 바와 같이, 2차 소성 전의 AZO 분말은 실시예3의 도 5에서 나타낸 AZO 입자보다 작고 껍질이 더 얇아졌음을 확인할 수 있다.
- [0050] 도 8은 700°C에서 7시간의 2차 소성을 거친 후 Al_2O_3 의 중량%가 4 wt%인 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 도 8에서 보이는 바와 같이, 밀링 후에 AZO 분말들의 구형의 형상은 사라졌으며 비응집성의 나노 분말들이 얻어졌음을 확인할 수 있다.
- [0051] (비교예 1)
- [0052] 본 발명에 따른 유기 첨가제를 첨가하지 않고 Al_2O_3 의 중량%가 2인 나노 AZO 분말을 에틸렌글리콜과 시트르산

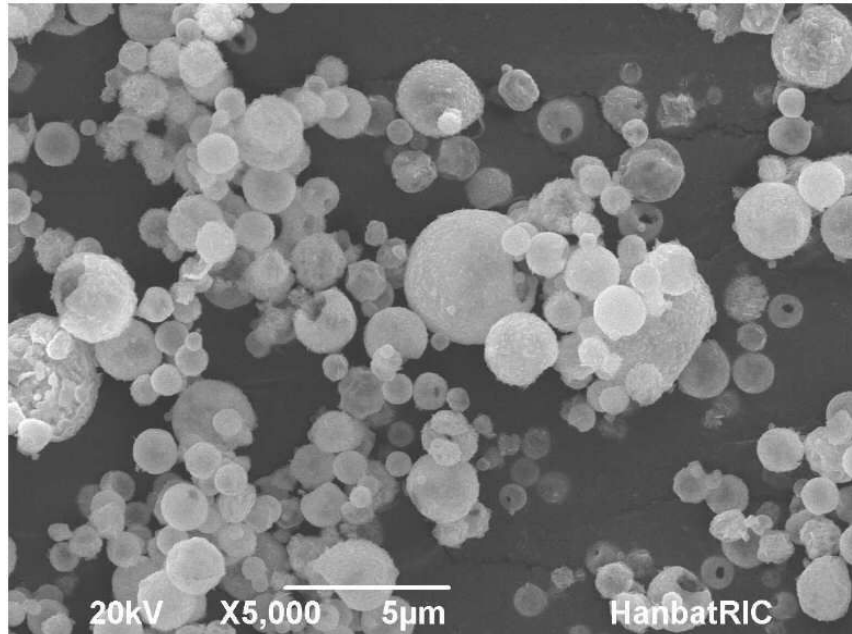
을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 성분 및 방법으로 제조하였다.

[0053]

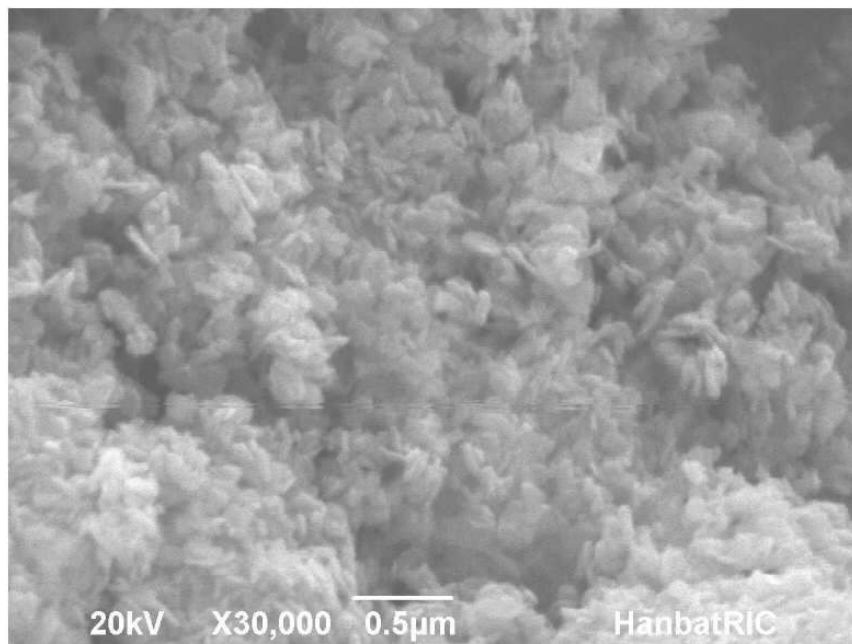
도 9 및 도 10은 Al_2O_3 의 중량%가 2 wt%로서 2차 소성 전과 후에 얻어진 AZO 분말들의 전자현미경 사진이다. 이들은 본 발명에 따라 제조된 AZO 분말에 비해 입경크기가 크고, 소성 전의 AZO는 두꺼운 두께를 가진 중공 형태의 입자와 속이 꽉 찬 입자들로 구성되어 있어 보다 많은 불밀링 시간이 요구된다. 또한, 이러한 AZO 분말은 간단한 밀링공정에서 나노 분말화가 어렵기 때문에 불규칙한 형태를 가지고 있다.

도면

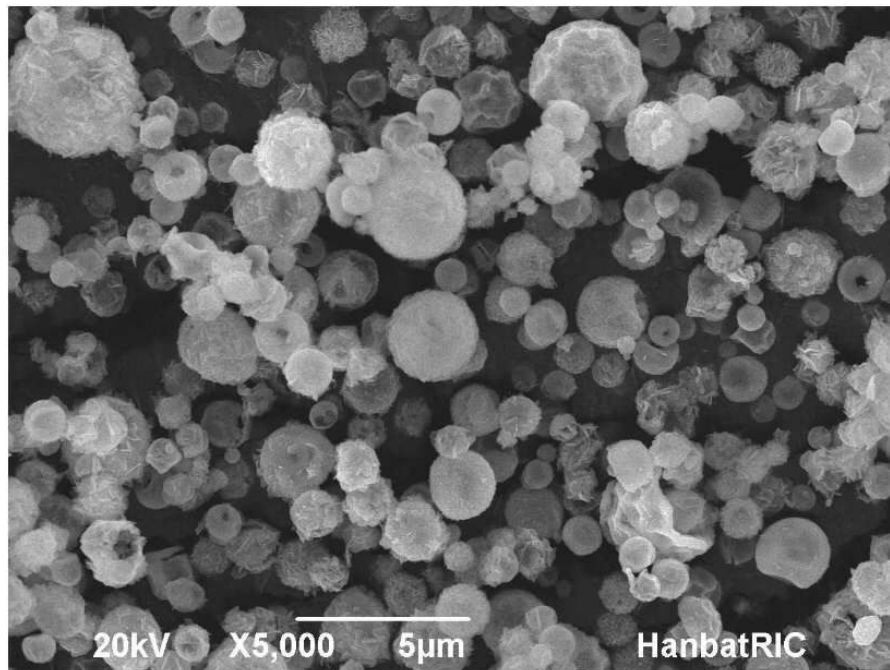
도면1



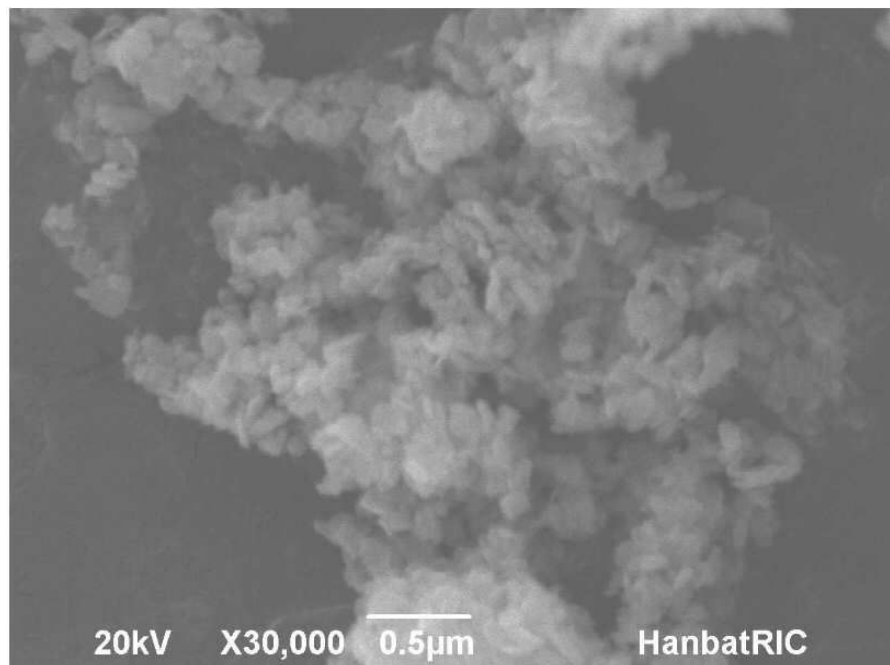
도면2



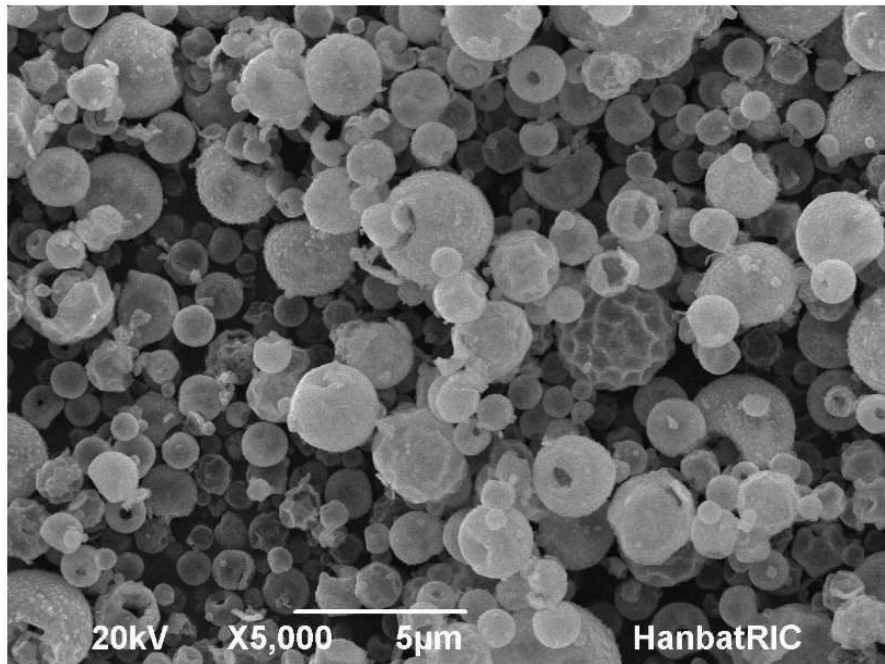
도면3



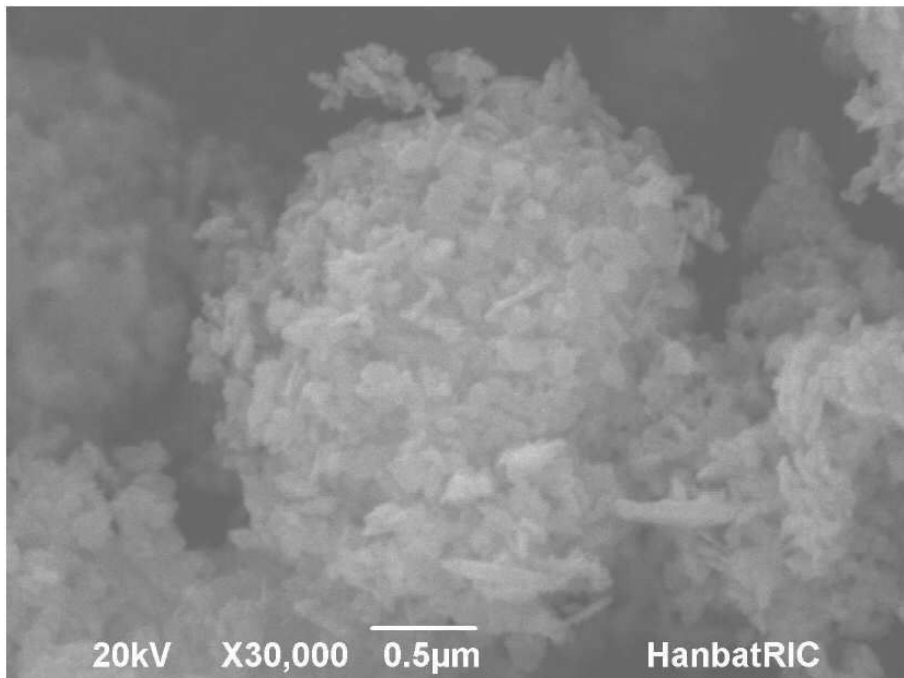
도면4



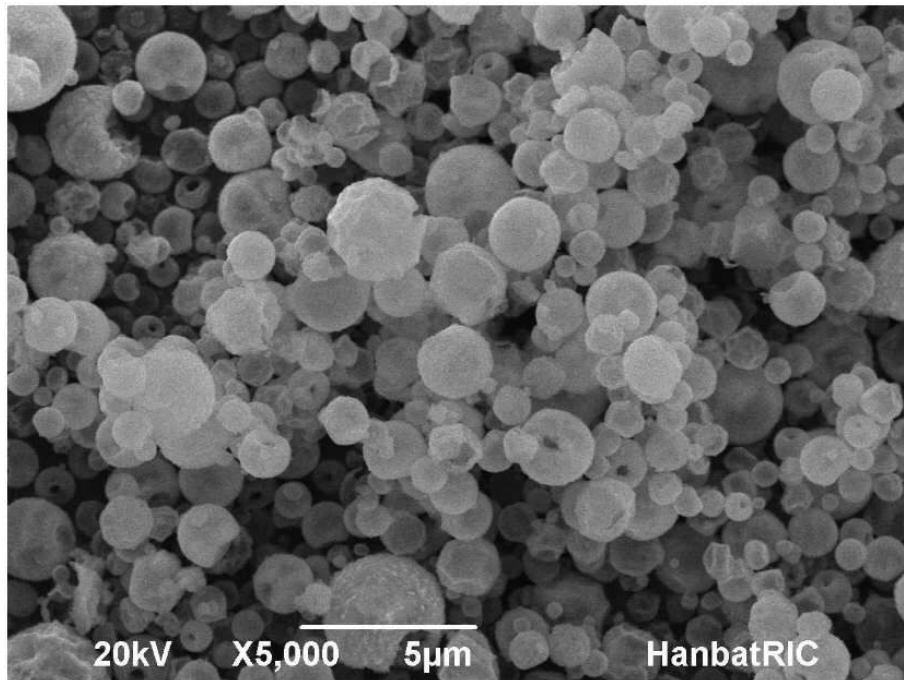
도면5



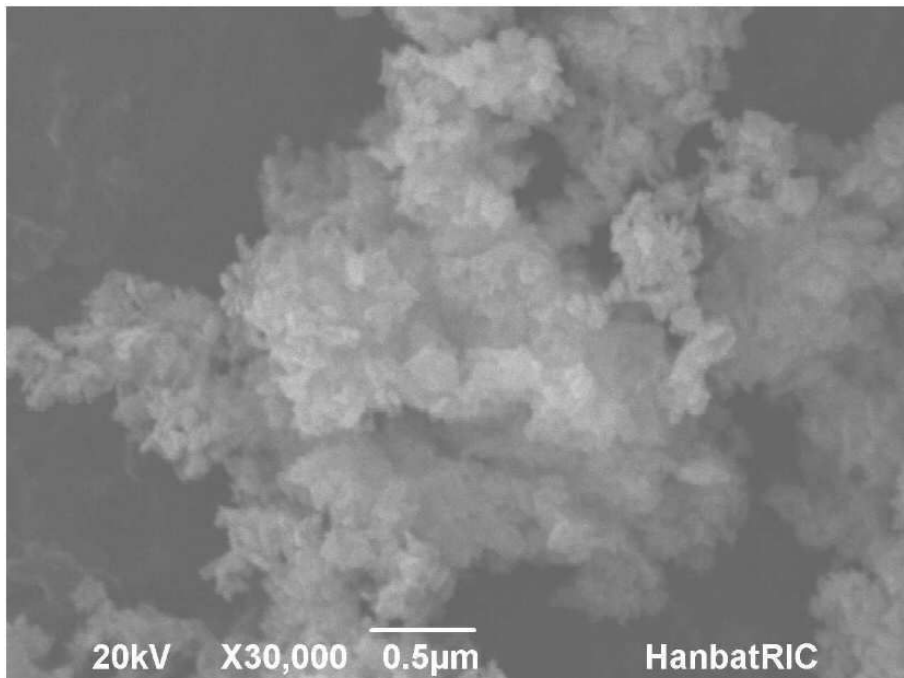
도면6



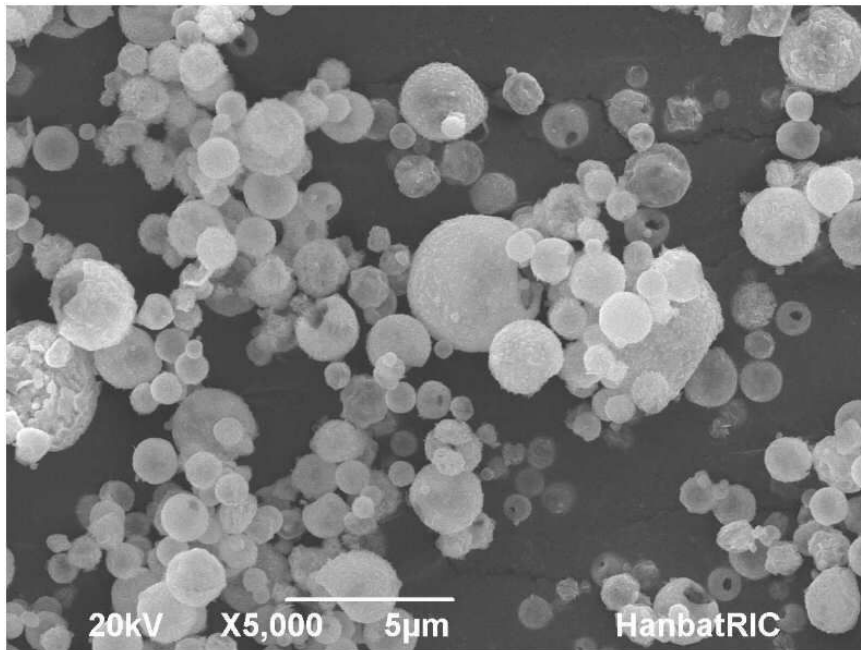
도면7



도면8



도면9



도면10

