



등록특허 10-2473519



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월02일

(11) 등록번호 10-2473519

(24) 등록일자 2022년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 41/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 41/02 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0191062

(22) 출원일자 2021년12월29일

심사청구일자 2021년12월29일

(56) 선행기술조사문헌

J. Electrochem. Sci. Technol.(2019.03.31)*

Sensors and Actuators B(2014.09.16)*

오타와대학교 학위 논문(2019.03.14)*

KR1020100082609 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 서대문구 연세로 50 제2공학관 B319

진창현

인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제

비앙 107동 1101호

김민영

부산광역시 사하구 괴정1동 202-1

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 3 항

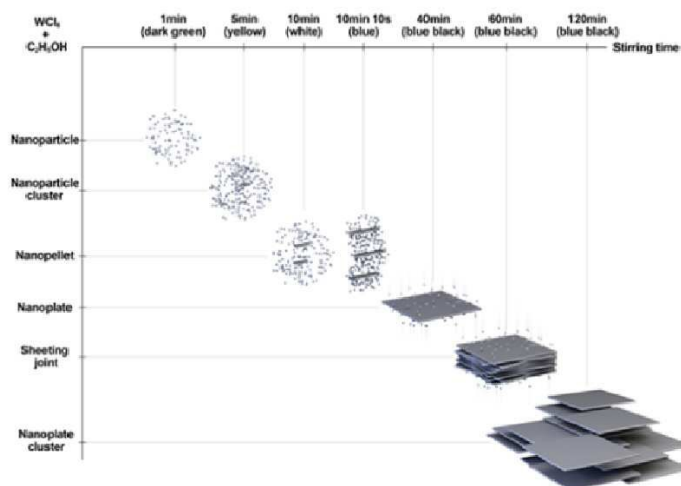
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 용매열 합성법을 이용한 텅스텐 산화물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 텅스텐 산화물의 제조방법에 관한 것으로, (a) 텅스텐산화물 전구체를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 전구체 용액을 교반하는 시간을 제어하여 텅스텐 산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 텅스텐 산화물의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법은 간단한 공정을 갖는 용매열 합성법에 공정변수를 부여한 것만으로도 성장 인자를 제어할 수 있어, 원하는 형상의 텅스텐 산화물을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	34/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	[RCMS] 초임계 소재 산업기술거점센터(2/3)
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168743
과제번호	20010460
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	고직접 반도체 증착식각공정 장비용 고내식성 세라믹 ALD 전구체 및 핵심 부품 개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) WCl_6 를 에탄올과 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 전구체 용액을 교반하는 시간을 제어하여 텅스텐 산화물을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 교반이 30초 내지 2분, 4분 내지 30분, 35분 내지 2시간 30분 중에서 선택된 어느 하나의 시간으로 수행되는 것이고,

상기 텅스텐 산화물은 상기 교반이 30초 내지 2분 동안 수행되는 경우에, 나노입자 형상을 갖는 것이고,

상기 텅스텐 산화물은, 상기 교반이 4분 내지 30분 동안 수행되는 경우에, 상기 나노입자와 펠렛(pellet) 형상을 갖는 것이고,

상기 텅스텐 산화물은, 상기 교반이 35분 내지 2시간 30분 동안 수행되는 경우에, 상기 나노입자와 판상 형상을 가지며, 상기 판상의 텅스텐 산화물 표면에 상기 나노입자의 일부가 증착되는 것인,

텅스텐 산화물의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 교반은 자기 교반 막대(magnetic stir bar)를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 산화물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 교반은 150 내지 250 rpm으로 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 산화물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용매열 합성법을 이용한 텅스텐 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 텅스텐 산화물의 형상(morphology)을 자유롭게 조절할 수 있는 텅스텐 산화물의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

- [0002] 텅스텐 산화물(WO_3)은 광촉매, 전자기기 및 센서 등 다양한 분야에 사용될 수 있는 유망한 물질이다.
- [0003] 텅스텐산화물은 다양한 방법으로 제조될 수 있는데, 예를 들어 화학증착, 스퍼터링, 산침전법(acid precipitation method), 졸겔법, 이온교환법, 용사법(flame spraying process) 등이 있다.
- [0004] 화학증착법의 경우 텅스텐염을 알콜에 용해시키고 용액에 산소를 집어넣어 산화시키는 단계를 포함한다. 이 방법은 단순하고 비용이 적으며 제어가 쉽다는 장점이 있으며, 주로 나노 필름 형태의 텅스텐산화물 제품 제조에 이용되고 있다.
- [0005] 반면 산침전법은 텅스텐염을 물에 용해시키고, 산을 이용하여 용액의 pH를 조절함으로써 텅스텐 산화물을 침전시킨 후 여과 공정을 통해 분리한다. 대한민국 등록특허 제10-1800811호에는 산침전법으로 텅스텐 산화물을 제조하는 방법에 대해 개시되어 있다.
- [0006] 또 다른 방법으로서, 용사법은 메탄 주입 속도와 메탄-산소 비율을 조절할 수 있는 특별한 장치가 요구되며, 고온에서 가스 흐름을 조절하면서 특별한 여과장치를 이용하여 서브마이크론 수준의 텅스텐산화물을 나노 입자로 변환시키는데 이용된다. 텅스텐산화물 분말의 입자 사이와 형태를 제어함으로써 결과적으로 비표면적과 가스 흡착 성능이 개선될 수 있다.
- [0007] 이러한, 반도체 금속 산화물(텅스텐 산화물)의 나노구조를 제조하는데 있어서 나노구조의 생성 여부(핵 생성 여부)는 온도, 압력, 화학적 특성, 촉매 조건 등과 같은 공정 변수(process variables)와 밀접한 관련이 있다.
- [0008] 반면에 이러한 핵이 생성된 이후에 어떻게 자라고, 얼마나 성장 하느냐에 대한 관계는 흡착 종류(adsorbed species), 입사 종류(incident species), 성장률(growth rate), 과포화(supersaturation) 등과 같은 성장 인자(growth factor)들이 영향을 주게 된다.
- [0009] 즉, 같은 공정 변수 조건이라 할지라도, 다른 성장 인자들을 부여할 수 있고, 이로 인해 형상(morphology), 원소 조성(elemental composition), 결정성(crystallography), 에너지 밴드(energy band), 표면(surface) 특징, 계면(interface) 특징 등을 사용자의 니즈에 맞게 각각 다르게 구현할 수 있는 것이다.
- [0010] 그러나, 기존의 방법들은 나노구조의 텅스텐산화물을 제조하는 데 있어서, 성장 인자를 제어하지 못하여 사용자의 니즈에 맞는 특성을 구현하는데 한계가 있었고, 공정이 복잡하거나 제조 비용이 과다한 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 간단한 공정을 갖는 용매열 합성법에 공정변수를 부여한 것만으로도 성장 인자를 제어할 수 있어, 원하는 형상의 텅스텐 산화물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) WCl_6 를 에탄올과 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 전구체 용액을 교반하는 시간을 제어하여 텅스텐 산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 텅스텐 산화물의 제조방법이 제공된다.
- [0013] 상기 교반이 30초 내지 2분, 4분 내지 30분, 35분 내지 2시간 30분 중에서 선택된 어느 하나의 시간으로 수행될 수 있다.
- [0014] 상기 텅스텐 산화물은 상기 교반이 수행되는 시간에 따라 상이한 형상(morphology)을 가질 수 있다.
- [0015] 상기 텅스텐 산화물은 상기 교반이 30초 내지 2분 동안 수행되는 경우에, 나노입자 형상을 가질 수 있다.

- [0016] 상기 텅스텐 산화물은, 상기 교반이 4분 내지 30분 동안 수행되는 경우에, 상기 나노입자와 펠렛(pellet) 형상을 가질 수 있다.
- [0017] 상기 텅스텐 산화물은, 상기 교반이 35분 내지 2시간 30분 동안 수행되는 경우에, 상기 나노입자와 판상 형상을 가지며, 상기 판상의 텅스텐 산화물 표면에 상기 나노입자의 일부가 증착될 수 있다.
- [0018] 상기 교반은 자기 교반 막대(magnetic stir bar)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0019] 상기 교반은 150 내지 250 rpm으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법은 간단한 공정을 갖는 용매열 합성법에 공정변수를 부여한 것만으로도 성장 인자를 제어할 수 있어, 원하는 형상의 텅스텐 산화물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 세분화된 교반 시간에 따라 달라지는 텅스텐 산화물의 형상을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 혼합용액의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 결정성장 비율 비교 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 형상 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 표면에서의 W 4f를 나타내는 XPS 측정 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 표면에서의 O 1f를 나타내는 XPS 측정 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 BET 표면적(surface area) 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0023] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0024] 본원에서 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. 본 출원에서, "포함하다", "함유하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0027] 이하, 본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0029] 형상은 서로 다른 공정 조건을 명확하게 구분하기 위한 가장 직관적이고 편리한 인자가 될 수 있다. 따라서 상세한(detail)한 분석이 없어도, 형태학적 용도에 맞는 애플리케이션(application)에 손쉽게 적용 가능하다.
- [0030] 이에 반해, 원소 조성의 경우에 비균질(heterogeneous) 구조일 때는 비평형 상태에서의 원자의 이동뿐만 아니라, 상이한 조성들이 이루는 계면의 성질 또한 고려 대상이 될 수 있다. 그리고 결정학적 특징이 다를 경우에는 공정 전이나 후, 또는 반응 중에도 비정질, 다결정, 단결정으로 천이가 가능할 뿐 아니라, 단결정이라 할 지라도 공정 조건에 따른 안정상들이 각각 달라질 수 있기 때문에, 결과적으로 결합력에서의 차이를 나타내어 반도체의 경우는 계 전체의 에너지 밴드 상태도 달라질 수 있게 된다. 이러한 복합적인 관계 때문에, 형상을 제외한 인자는 실질적으로는 고려해야 경우의 변수가 늘어날 수밖에 없다.

- [0031] 하지만 형태학적 특징은 그 성장방향과 단면적을 쉽게 예측하고 측정 가능하기 때문에 다른 인자에 비해 고려해야 하는 변수가 훨씬 적은 장점이 있다.
- [0032] 따라서, 본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법은 형상(morphology)을 인자로 선택하고, 교반 시간이라는 단순하고 분명한 공정 변수 부여하여 원하는 형상의 텅스텐 산화물을 제조할 수 있는 방법을 구현하였다.
- [0034] 본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법을 좀 더 상세하게 설명하면, 먼저 WC_{16} 를 에탄올과 혼합하여 전구체 용액을 제조한다(단계 a).
- [0035] 마지막으로, 상기 전구체 용액을 교반하는 시간을 제어하여 텅스텐 산화물을 제조한다(단계 b).
- [0036] 상기 텅스텐 산화물은 상기 교반 시간에 따라 상이한 형상을 가질 수 있으며, 크게 나노입자 형상, 펠렛 형상, 판상 형상을 가질 수 있다.
- [0037] 상기 교반은 30초 내지 2분, 4분 내지 30분, 35분 내지 2시간 30분 중에서 선택된 어느 하나의 시간으로 수행될 수 있다.
- [0038] 상기 교반 시간이 30초 내지 2분 동안 수행되는 경우에는 상기 텅스텐 산화물이 나노입자 형상을 가질 수 있다.
- [0039] 상기 교반이 4분 내지 30분 동안 수행되는 경우에는 상기 텅스텐 산화물이 상기 나노입자와 펠렛(pellet) 형상을 가질 수 있다.
- [0040] 상기 교반이 35분 내지 2시간 30분 동안 수행되는 경우에는 상기 텅스텐 산화물이 상기 나노입자와 판상 형상을 가질 수 있다.
- [0041] 이와 같이, 본 발명의 텅스텐 산화물의 제조방법은 교반 시간에 따라 상이한 형상을 갖는 텅스텐 산화물 제조가 가능하다.
- [0042] 이 때, 상기 교반은 150 내지 250 rpm으로 수행될 수 있으며, 자기 교반 막대(magnetic stir bar)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0044] 상술한 교반 시간을 좀 더 세분화시켜 나뉘보면, 상기 교반 시간은 30초 내지 2분, 4분 내지 6분, 9분 내지 10분 3초, 10분 5초 내지 10분 15초, 35분 내지 1시간 5분 및 1시간 30분 내지 2시간 30분 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0045] 상기 교반 시간을 구분한 기준은 각 교반 시간에 따라 제조되는 텅스텐 산화물의 형상이 달라지는 것에 기인한다.
- [0046] 도 1은 세분화된 교반 시간에 따라 달라지는 텅스텐 산화물의 형상을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [0047] 이하, 도 1을 참고하여 교반 시간과 텅스텐 산화물의 형상의 관계를 상세히 설명하도록 한다.
- [0048] 상기 교반이 30초 내지 2분인 경우에는 나노입자 형상의 텅스텐 산화물이 제조될 수 있다. 구체적으로 작은 핵들이 열기설기 모여 클러스터(cluster)를 이룬 형태이다. 이는 정형적인 형태를 갖는 것이 아닌, 불규칙한 형상으로 용액 내에서 성장된 핵들이 서로 뭉쳐서 제조되는 것일 수 있다. 이 때, 상기 나노입자의 크기는 대략적으로 40 내지 200nm의 넓은 범위에 걸쳐 존재할 수 있다.
- [0049] 상기 교반이 4분 내지 6분 동안 수행되는 경우에는 제조되는 텅스텐 산화물이 나노입자와 펠렛(pellet) 형상을 가질 수 있다. 상기 펠렛에 상기 나노입자가 달라붙는 형태일 수 있으며, 상기 펠렛의 대략적인 길이는 수 마이크로이고, 두께는 수백 나노미터일 수 있다. 이 때, 상기 펠렛에 비해 상기 나노입자가 훨씬 더 많이 생성되며, 대략적으로 상기 나노입자와 펠렛의 개수의 비율은 9.5:0.5 내지 8.5:1.5일 수 있다.
- [0050] 상기 교반이 9분 내지 10분 3초 동안 수행되는 경우에도 상술한 바와 같이 제조된 텅스텐 산화물은 나노입자와 상기 펠렛 형상을 가질 수 있다. 상기 펠렛의 대략적인 길이는 수 마이크로이고, 두께는 수백 나노미터일 수 있다. 이 때, 상기 펠렛에 비해 상기 나노입자가 더 많이 생성될 수 있으며, 대략적으로 상기 나노입자와 펠렛의 개수의 비율은 7:3 내지 6:4일 수 있다.
- [0051] 상기 교반이 10분 5초 내지 10분 15초 동안 수행되는 경우에, 상술한 상기 나노입자와 상기 펠렛 형상을 가지며, 상기 펠렛의 대략적인 길이는 수 마이크로이고, 두께는 수백 나노미터일 수 있다. 상기 펠렛에 비해 상기 나노입자가 더 적을 수 있다. 즉, 상기 나노입자와 펠렛의 개수의 비율은 4:6 내지 3:7일 수 있다.

- [0052] 여기서, 상기 교반 시간이 9분 내지 10분 3초인 경우와 10분 5초 내지 10분 15초인 경우는 수초차이에 불과하지만 임계점(critical point)이 존재하여, 상기 나노입자와 상기 펠렛의 비율이 반전됨으로써 형태학적으로 완전히 달라지게 된다.
- [0054] 상기 교반이 35분 내지 1시간 5분 동안 수행되는 경우에는 상기 펠렛이 판상으로 성장하여, 제조되는 텅스텐 산화물은 나노입자와 판상 형상을 가지게 된다. 상기 판상의 표면에 상기 나노입자의 일부가 증착될 수 있으며, 이 때 상기 판상의 모서리와 꼭지점에서는 상기 나노입자의 증착이 억제되어 판상 표면에만 증착되게 되고, 이로 인해 판상이 성장되어 한 겹, 두 겹, 세 겹 쌓이게 된다. 즉, 상기 교반 시간이 길어질수록 상기 판상이 여러 겹으로 중첩된 형상으로 성장된다. 이는 마치 판상절리 형태와 유사하다.
- [0055] 상기 교반이 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 수행되는 경우에는 텅스텐 산화물 전구체에 있는 WO_3 의 성분이 판상에 달라붙어 비균질(heterogeneous)하게 핵을 생성하고, 상기과 같이 연속적으로 성장하는 것과는 완전히 구별되는 핵생성 성장 메커니즘을 가질 수 있다. 즉, 교반시간이 증가함에 따라 각각의 전구체들이 독립적으로 핵생성과 성장이 가능하고, 용매 전 부분에 걸쳐 골고루 WO_3 가 판상으로 존재할 수 있으며, 이러한 판상의 WO_3 가 서로 불규칙하게 엉겨 붙을 수 있는 것이다. 따라서 하나의 판상으로부터 차근차근 순차적으로 성장했던 교반이 35분 내지 1시간 5분 동안 수행되는 경우의 판상절리 형태와는 전혀 다른 형상이 생성되는 것이다.
- [0057] 상술한 바를 핵생성-형상 메커니즘으로 정리하여 다시 설명하면, WCl_6 를 텅스텐 산화물 전구체로 사용하고, 용매를 에탄올로 사용하는 경우에 교반시간이 각각 다르다 할지라도, 전구체로부터 서로 다른 텅스텐 산화물의 나노구조를 생성하는 전체적인 주도 반응은 아래와 같다고 할 수 있다.
- [0058] [화학식 1]
- [0059] $WCl_6 + C_2H_5OH \rightarrow WCl_{6-x}(OC_2H_5)_x + xHCl$
- [0060] [화학식 2]
- [0061] $WCl_{6-x}(OC_2H_5)_x + 3O_2 \rightarrow WO_3 + H_2O + CO_2 + HCl + Cl_2$
- [0062] 여기서, x의 범위는 1 내지 5 일 수 있다.
- [0064] 하지만, 이러한 반응에 도달하기까지의 각각의 경우는 교반시간에 따라 전구체의 초기상태가 달라지기 때문에, 다음과 같이 단계별로 각각 다른 특성을 나타낼 수 있다.
- [0065] 첫 번째, 교반 정도가 비교적 적은 부분에서는(대략 1-5 min), 각 용액에서 운동에너지에 의한 열에너지의 생성으로 WCl_6 로부터 Cl을 분리하고 O와 결합하여, WO_3 로의 핵생성이 고르게 생성되어 서로 엉겨 붙는 과정을 거친다.
- [0066] 두 번째, 교반 정도가 더 가해진 경우(대략 10 min), 첫 번째 경우보다, WO_3 로의 핵생성과 성장이 더 빨리 일어나지만 WO_3 의 나노입자가 주로 관찰되는 부분(10 min)과 나노 펠렛이 주로 관찰되는 부분(10 min 10 sec)으로 나눌 수 있다. 이것의 가장 큰 차이는, 용액 내 균질(homogeneous)하게 생성되던 핵이, 일단 하나의 WO_3 가 (200) 방향으로 성장하면 나머지 핵들이 기존의 균질한 상태에서 비균질한 상태로 성장하는 것이 훨씬 쉬워서 기존의 펠렛에 지속적으로 달라붙어 성장하기 때문이다. 따라서, 수초의 차이로도 전혀 다른 형상으로 성장한다.
- [0067] 세 번째, 교반 정도가 약 40-60분까지 이르는 경우에는 판상으로 자란 WO_3 나노구조가 모서리 엷지 부분에서는 WO_3 가 흡착할 수 없어 지속적으로 (200) 면의 판상으로 성장하여 결국은 판상절리와 같은 형태를 갖게 될 수 있다.
- [0068] 네 번째, 교반정도가 가장 강한 것으로(120 min), WO_3 를 생성하는 전구체가 기존의 WO_3 나노구조에 달라붙는 것이 더 유리한 것이 아니라, 핵생성에 필요한 에너지가 용매가 있는 어디에서든 충분하기 때문에, 독립적으로 핵이 생성되고 연속적으로 판상으로 성장될 수 있다. 따라서 세 번째 경우의 규칙적인 판상절리 보다는 오히려 많은 판상들이 덕지덕지 엉겨붙은 형상으로 성장된다.
- [0069] 즉, 교반 정도에 따라, 서로 다른 핵생성-성장과정으로 WO_3 의 형태는, 크게 WO_3 나노파티클 클러스터(cluster), 나노펠렛, 나노 판상절리, 나노판상 클러스터 나눌 수 있다.

- [0071] [실시예]
- [0072] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 실시예 1: 텅스텐 산화물의 제조(1min)
- [0075] 용매열 합성방법을 이용해서, 여러 가지 형태의 WO_3 나노구조를 형성하기 위해 전구체와 용매로서 WCl_6 (Tungsten hexachloride, 99.9%, Sigma Aldrich)와 Ethanol(95%, Duksan reagents)이 각각 사용되었다. 비커에 3g의 WCl_6 , 250ml의 에탄올 150ml, 40mm 자기 교반 막대(magnetic stir bar)를 넣고, 200 rpm으로 1분 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 다음으로, 상기 혼합용액을 250ml 용매열 합성기에서 렌치를 이용하여 클로징(closing)한 상태에서, 80℃로 예열되어 있던 오븐에 넣고, 200℃까지 승온하여 24시간 유지한다.
- [0076] 24시간 후에는, 용매열 합성기가 식은 후에 용매를 버리고 새 에탄올을 채워서 충분히 초음파(sonication)로 분산시키고, 9,000 rpm의 원심분리기에서 10분 동안 원심분리하는 과정을 3번 반복한다. 그리고 원심분리기 튜브에 탈이온수(DI water)를 침전물이 잠길 정도로만 소량 붓고, 초음파(sonication)로 분산시킨다. 이를 페트리 접시(petri dish)에 부어주고 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조 한다. 건조된 샘플들은 OHP 필름을 이용하여 긁어낸다. 그리고 이를 유발로 갈아서 분말을 얻는다. 최종적으로 상기 분말은 상자 용광로(box furnace)에서 분당 5℃로 승온하여, 500℃에서 2시간 동안 열처리한 후, 최종 텅스텐 산화물 분말을 얻었다.
- [0078] 실시예 2: 텅스텐 산화물의 제조(5min)
- [0079] 1분 대신에 5분 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0081] 실시예 3: 텅스텐 산화물의 제조(10min)
- [0082] 1분 대신에 10분 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0084] 실시예 4: 텅스텐 산화물의 제조(10min 10sec)
- [0085] 1분 대신에 10분 10초 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0087] 실시예 5: 텅스텐 산화물의 제조(40min)
- [0088] 1분 대신에 40분 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0090] 실시예 6: 텅스텐 산화물의 제조(60min)
- [0091] 1분 대신에 60분 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0093] 실시예 7: 텅스텐 산화물의 제조(120min)
- [0094] 1분 대신에 120분 동안 200 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 텅스텐 산화물을 제조하였다.
- [0096] [시험예]
- [0098] 시험예 1: 교반 시간에 따른 용액의 색깔 변화
- [0099] 도 2는 실시예 1 내지 7의 제조과정 중에 제조된 혼합용액의 사진이다.
- [0100] 도 2를 참고하면, 실시예 1 내지 7의 제조과정 중에 제조된 혼합용액은 자기 교반 막대에 의한 교반 시간에 따라 눈으로 식별이 가능할 정도의 급격한 색깔의 변화를 보인다.
- [0101] 처음에 WCl_6 과 에탄올이 섞여서 교반이 시작되는 초기에는 약 1분까지는 녹색계열의 색깔을 나타내었다. 하지만 교반 시간이 점차 늘어나 약 5분 정도의 시간이 경과하면, 노란색으로 변하게 된다. 그리고 여기에서 교반시간을 더 길게 부여하여 약 10분간 교반하게 되면, 흰색으로 변했다가 수초 후에 순식간에 다시 파란색(10min

10sec)으로 변화되고, 여기서 교반을 더 가하는 경우에는 최종적으로 블루 블랙(blue black)으로 바뀌게 된다. 블루 블랙으로 변환 이후에는 2시간 동안 계속 교반시켜 보아도 색깔의 변화는 나타나지 않았다.

[0102] 이러한 혼합용액에서의 색깔의 변화는, 교반시간에 따른 자기 교반 막대의 운동에너지가 용액 내에서 열에너지로 전환되면서, 기존의 용매와 용질간의 결합에 있어, 계면에서의 물리화학적 변화가 발생하였다는 것을 유추할 수 있다. 그리고 같은 색깔이 유지되는 시간은 용액 내 서로 다른 화학적 결합의 안정성과 관련이 있다고 할 수 있다. 즉, 색깔 변화의 관점에서만 보면, 교반 시간이 짧아도 쉽게 변할 수 있는 것은, 교반 조건이 200 rpm으로 항상 일정하므로, 활성화 에너지의 높이가 낮다는 것을 내포하고 있고, 상대적으로 그러한 상태를 유지하기 위한 화학적인 상태는 불안정하다고 할 수 있다.

[0104] 시험예 2: 교반 시간에 따른 성장 결정면에서의 변화

[0105] 도 3은 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 XRD 분석 결과이고, 도 4는 결정성장 비율 비교 그래프이다.

[0106] 도 3 및 도 4를 참고하면, 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 단사정계(monoclinic) WO_3 나노구조(JCPDS No. 43-1035)38의 경우, 주 피크들은 크게 (002), (020), (200) 면을 기준으로 하고, 많은 부 피크들이 나타난다. 하지만, 교반 시간에 따라 각각의 선호되는 주 피크들의 비율(ratio)이 달라지게 된다. 즉, 도 4에서와 같이 교반시간이 길어짐에 따라, (002)/(020)과 (002)/(200)면의 비율이 교반시간 60분까지는 점차 증가하다가 60분 이후에는 다시 급격하게 작아지는 것을 알 수 있다.

[0107] 이것은 교반 시간에 따라서, 혼합용액이 WO_3 핵생성에 다르느냐 또는 그저 배아(embryo) 상태에만 머무르다가 사라지느냐의 기준을 결정할 수 있게 된다.

[0108] 즉, 교반 시간은 같은 용액 상태에서 핵생성이 될 수 있는 확률이 서로 달라지게 조절하는 핵심 공정 변수가 되는 것이다. 따라서 연속적으로 핵생성의 빈도(즉, 핵의 수)에 따라 핵에서 WO_3 가 성장하는 성장 방향과 속도가 정해질 수 있기 때문에 성장 결정면에서의 차이가 확연히 드러날 수 있는 것이다.

[0109] 따라서, 교반시간 60분까지는 나노 플레이트 형태에서 각 모서리에 용매가 달라붙게 되어 모서리 쪽으로의 성장을 막고, 오직 002면 쪽으로만 성장이 가능할 수 있도록 용매로부터 오픈(open)되어 있다고 할 수 있다.

[0111] 시험예 3: 교반 시간에 따른 형상 비교

[0112] 도 5는 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 형상 분석 결과이다.

[0113] 도 5를 참고하면, 처음에 교반시간이 짧을 때는(0-1min), 작은 핵들이 열기설기 모여 클러스터(cluster)를 이룬 형태를 보인다. 이는 정형적인 형태를 갖는 것이 아닌, 불규칙한 형상으로 용액내에서 성장된 핵들이 서로 뭉친 것에 기인한다고 할 수 있다(도 5a-5b). 이때 나노 입자의 사이즈는 제각각이지만, 대략적으로 40nm-200nm에까지 넓은 범위에 걸쳐져 있다.

[0114] 그리고 교반 시간이 점차 길어지면(5-10min), 이때는 덩성 덩성 길쭉한 펠릿들이 나타나면서 그 위에 나노 입자들이 달라붙는 형태를 갖는다(도 5c-5d). 펠릿은 대략적으로 길이는 수 마이크로이고 두께는 대략 수백 나노미터에 걸쳐 분포하고 있다. 그런데 이때 용매의 색깔과 형상의 관계를 1대 1로 매칭시켜보면, 같은 10분 대의 교반시간에도 불구하고, 용액의 색깔이 흰색(도 5d)에서 파란색(도 4e)으로 천이될 때, 흰색일 때는 나노입자가 많고, 파란색일 때는 펠릿 형태가 더 많은 것을 알 수 있다(도 4d-4e). 따라서 이런 형태학적 변화는 많은 시간을 필요로 하는 것이 아니라 수초 내에서 벌어질 수 있음을 암시하고 있다. 즉, 비슷한 교반 시간이지만, 형태학적으로는 완전히 달라지게 되는 임계점(critical point)이 존재하게 되는 것이다.

[0115] 한편 이러한 교반이 더욱 길어지면(40min, 도 4f), 이러한 펠릿들이 점점 판상으로 변하게 되고, 이러한 판상들이 한 방향으로만 성장하게 되어 결국은 판상질리와 같은 형태가 나타나게 된다. 즉, 계속 판상으로 성장하게 된 WO_3 의 모서리와 꼭지점에서는 WO_3 의 흡착이 제한되어 오직 판상 표면에만 달라붙게 되고, 이것이 계속적인 성장을 일으켜 한 겹, 두 겹, 세 겹이 쌓이면서 WO_3 의 성장을 지속하는 것이다(도 4g).

[0116] 그런데 이보다 교반시간이 더 길어지면(2시간), 전구체에 있는 WO_3 의 성분이 판상에 달라붙어 비균질(heterogeneous)하게 핵생성하고, 연속적으로 성장하는 것으로부터 완전히 구별되는 핵생성 성장 메커니즘을 가질 수 있다. 즉, 교반시간이 증가함에 따라, 각각의 전구체들이 독립적으로 핵생성과 성장이 가능하고, 용매 전

부분에 걸쳐 골고루 WO_3 가 판상으로 존재할 수 있으며, 이것들이 서로 불규칙하게 엉겨 붙을 수 있는 것이다. 따라서 하나의 판상으로부터 차근차근 순차적으로 성장했던 판상절리 형태와는 전혀 다른 형상이 생성된다.

[0118] 시험예 3: 교반 시간에 따른 표면 성질 비교

[0119] 도 6은 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 텅스텐 산화물의 표면에서의 W 4f를 나타내는 XPS 측정 결과이고, 도 7은 표면에서의 O 1s를 나타내는 XPS 측정 결과이고, 도 8은 BET 표면적(surface area) 측정 결과이다.

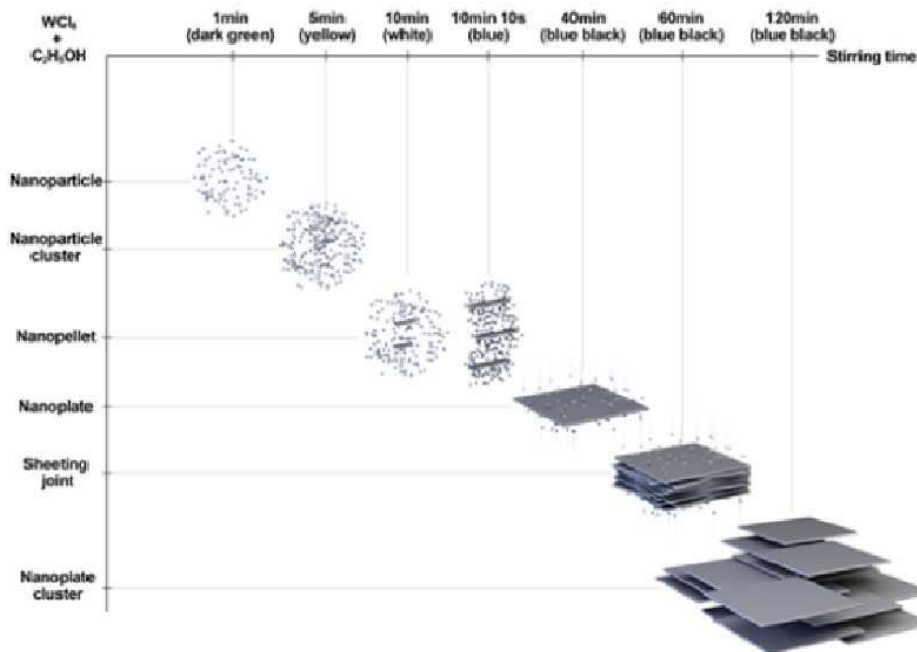
[0120] 도 6을 참고하면, W 4f 결합에너지(binding energy)의 경우, 교반시간에 따라 크게 달라지지 않는다. 하지만 도 7에서 보는 바와 같이, O 1s의 경우, 40 min의 교반시간 조건에서 산소 공공(oxygen vacancy)이 가장 발달하게 된다.

[0121] 게다가 도 8에서 보는 바와 같이, 40 min의 교반시간에서 만들어진 WO_3 나노 구조의 BET 표면적($2.89 \text{ m}^2/\text{g}$)이 60 min의 교반시간에서 만들어진 WO_3 나노구조의 BET 표면적($2.11 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 크다.

[0122] 따라서 용매열 공정 과정 중에 차별적으로 적용되었던 교반 시간에 따른 형태변화와 그것에 따른 표면결함에 의해 표면 성질이 다르게 나타난 것을 알 수 있었다.

도면

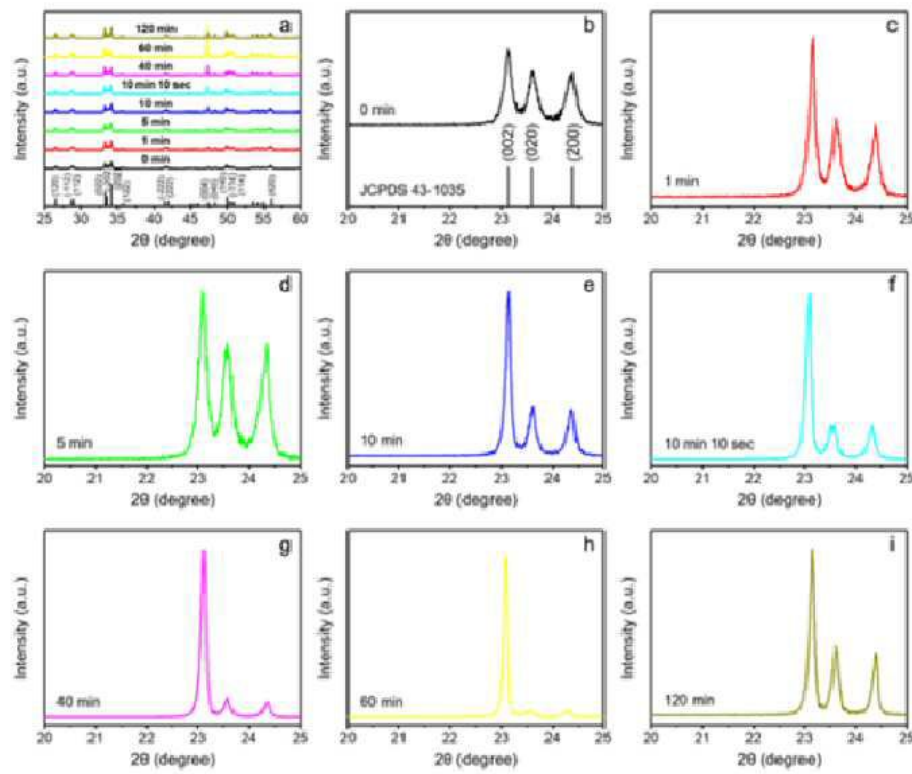
도면1



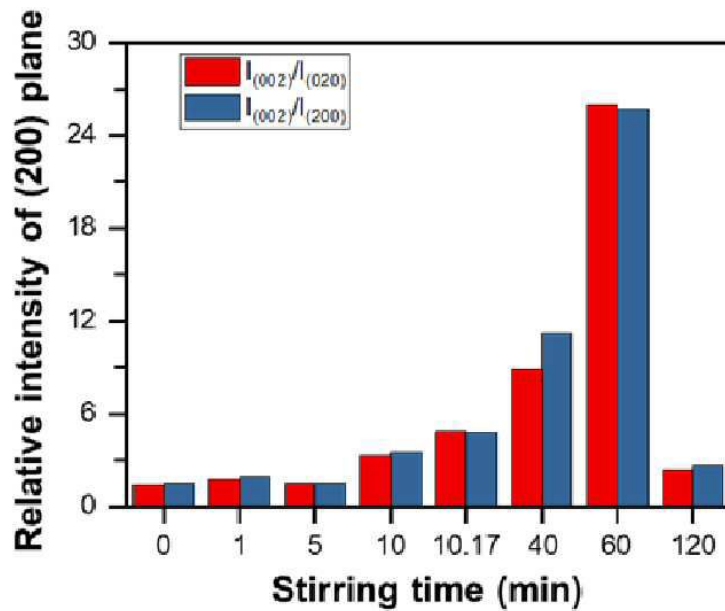
도면2



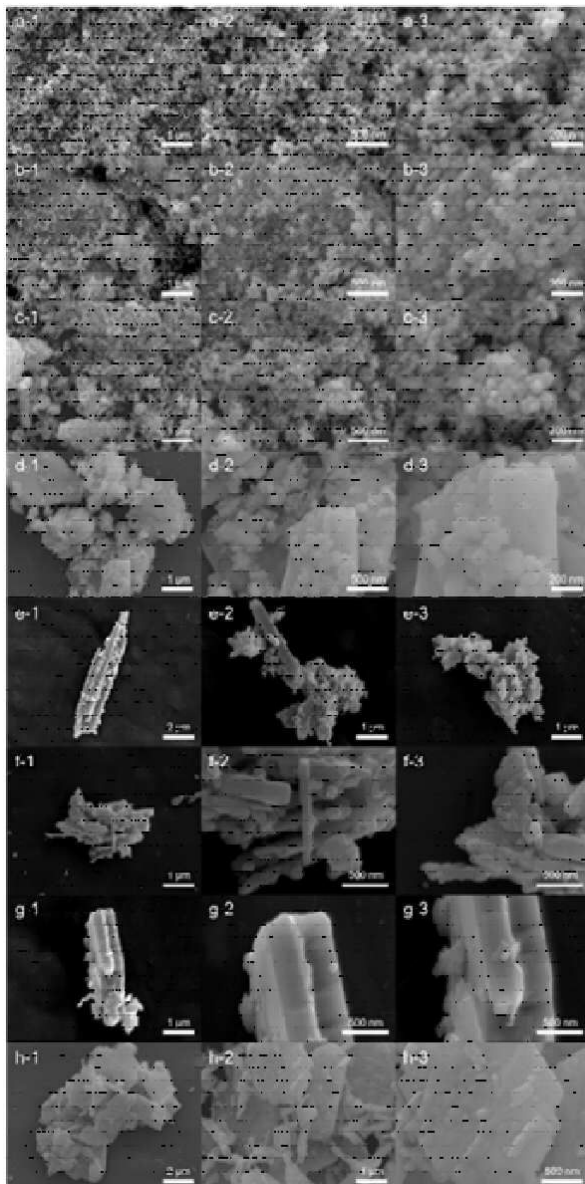
도면3



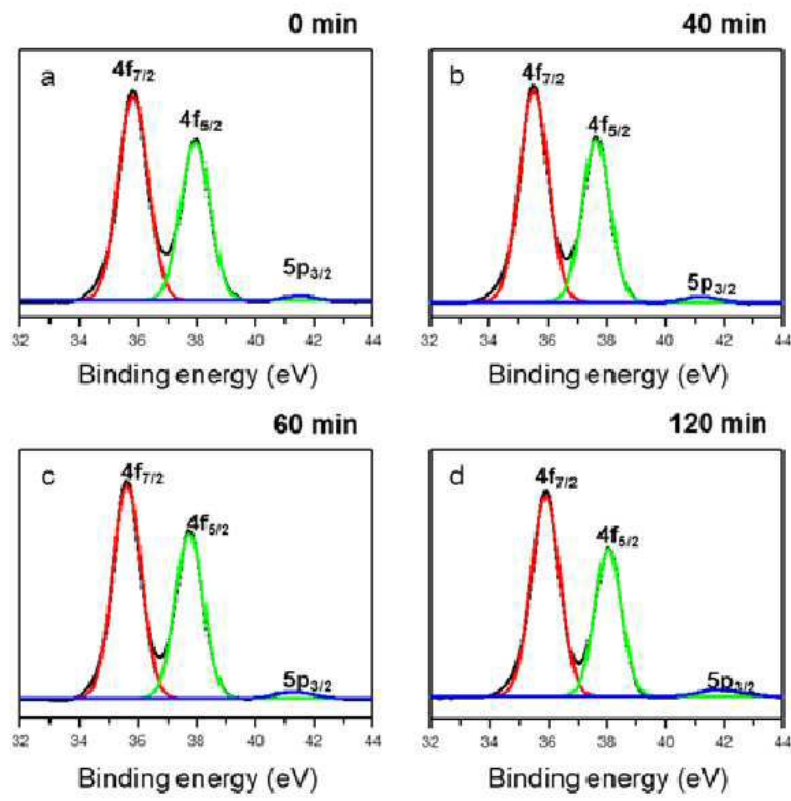
도면4



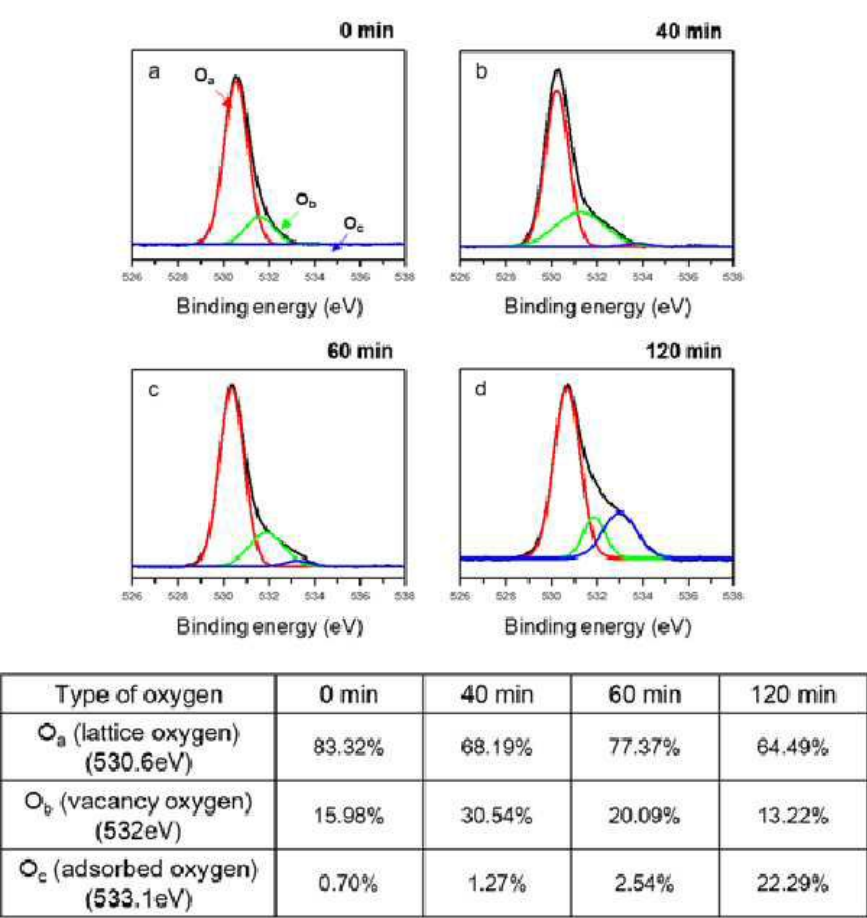
도면5



도면6



도면7



도면8

