



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월06일

(11) 등록번호 10-1566054

(24) 등록일자 2015년10월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) *B01J 19/08* (2015.01)
B01J 35/04 (2006.01) *C01G 49/08* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-0031348
- (22) 출원일자 2012년03월27일
 심사청구일자 2014년02월25일
- (65) 공개번호 10-2013-0109545
- (43) 공개일자 2013년10월08일
- (56) 선행기술조사문헌
 JP05243101 A*
 KR1019980064748 A*
 KR1020040073609 A
 KR1020050080566 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자
 김기범
 서울 강남구 압구정로 401, 51동 1102호 (압구정동, 한양아파트)
 조재영
 서울 서초구 강남대로6길 133-3, 201호 (양재동, 창성빌라)
 홍성환
 대전 중구 천근로69번길 114, 1310호 (문화동, 계룡문화아파트)
- (74) 대리인
 특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 14 항

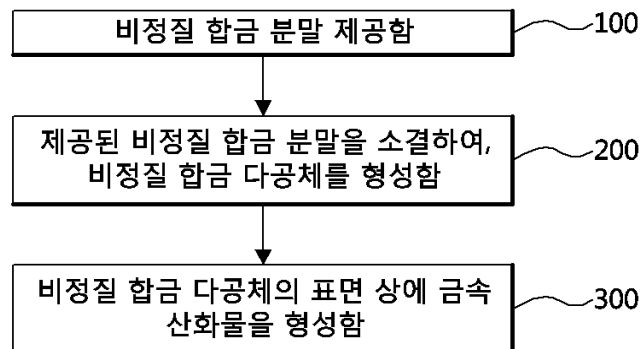
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 금속 다공체를 사용한 금속 산화물 형성방법 및 이에 의해 형성된 기능성 재료

(57) 요약

금속 다공체를 사용한 금속 산화물 형성방법, 및 이에 의해 형성된 기능성 재료를 제공한다. 금속 산화물을 형성하는 방법은 비정질 합금 분말을 제공하는 것을 포함한다. 제공된 비정질 합금 분말을 소결하여 비정질 합금 다공체를 형성한다. 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성한다. 상기 비정질 합금 다공체는 비정질의 특성 상 다공체 전체에서 균일한 금속 조성을 가질 수 있다. 따라서, 상기 다공체 표면 상에서 균일한 밀도로 형성된 금속 산화물을 얻을 수 있다. 이와 더불어서, 상기 비정질 합금 다공체의 다공성의 특성상 기공 표면 내에도 금속 산화물을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110389

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술 혁신사업(소재원천 기술개발 사업)

연구과제명 대표면적 다공성 소재 구현을 위한 물성 제어형 합금설계 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국 생산기술 연구원

연구기간 2009.06.01 ~ 2013.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

ZrTiCuNiBe인 비정질 합금 분말을 제공하고,
 제공된 비정질 합금 분말을 소결하여 비정질 합금 다공체를 형성하고,
 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성하는 것을 포함하는 금속 산화물 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 비정질 합금 다공체를 형성하는 것은 전기방전 소결법을 사용하여 수행하는 금속 산화물 형성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 금속 산화물을 형성하는 것은 수열합성법을 사용하여 수행하는 금속 산화물 형성방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 금속 산화물은 상기 비정질 합금 다공체 표면 상의 금속이 산화되어 형성된 것인 금속 산화물 형성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 금속 산화물은 상기 비정질 합금 다공체 표면 상의 금속을 촉매로 하여 형성된 것인 금속 산화물 형성방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 금속 산화물을 형성하는 것은 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 두 종류 이상의 금속 산화물을 형성하는 것인 금속 산화물 형성방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 비정질 합금 분말은 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 이고,
 상기 비정질 합금 분말을 전기방전 소결하여 상기 비정질 합금 다공체를 형성하고,
 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 수열합성법을 사용하여 철 산화물을 형성하는 것을 포함하는 금속 산화물 형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 철 산화물은 Fe_3O_2 , Fe_3O_4 또는 이들의 조합인 금속 산화물 형성방법.

청구항 9

ZrTiCuNiBe인 비정질 합금 다공체;

상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 형성된 금속 산화물을 포함하는 기능성 재료.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 산화물은 한 종류의 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 두 종류 이상으로 형성된 것인 기능성 재료.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 비정질 합금 다공체는 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 의 조성을 갖고,

상기 금속 산화물은 철 산화물인 기능성 재료.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 기능성 재료는 촉매 또는 필터로 사용하는 기능성 재료.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물은 지르코늄 산화물 또는 철 산화물인 금속 산화물 형성방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 금속 산화물은 지르코늄 산화물 또는 철 산화물인 기능성 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공체를 사용한 금속 산화물 형성방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 금속 다공체를 사용한 금속 산화물 형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 다공체는 표면 내에 위치하는 수많은 미세 공동으로 인해 표면적이 넓어 다양한 용도 예를 들어, 필터, 촉매 또는 복합재료 등으로 이용할 수 있다.

[0003] 이러한 금속 다공체를 이용하여 촉매를 형성할 때, 상기 지지체와 촉매를 형성하기 위한 전구체 용액을 섞어 일정온도에서 일정시간 교반하는 방법을 사용하고 있다. 이러한 제조방법을 통해 형성된 촉매는 상기 금속 다공체의 표면 상태에 의존하므로 균일하지 않게 형성되는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 금속 다공체의 표면 상에 균일한 밀도로 금속 산화물을 형성할 수 있는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속 산화물 형성방법을 제공한다. 먼저, 비정질 합금 분말을 제공한다. 제공된 비정질 합금 분말을 소결하여 비정질 합금 다공체를 형성한다. 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성한다.
- [0006] 상기 비정질 합금 다공체를 형성하는 것은 전기방전 소결법을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 금속 산화물을 형성하는 것은 수열합성법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0007] 상기 금속 산화물은 상기 비정질 합금 다공체 표면 상의 금속이 산화되어 형성된 것일 수 있다. 이와는 달리, 상기 금속 산화물은 상기 비정질 합금 다공체 표면 상의 금속을 촉매로 하여 형성된 것일 수 있다.
- [0008] 상기 금속 산화물을 형성하는 것은 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 두 종류 이상의 금속 산화물을 형성하는 것일 수 있다. 상기 비정질 합금 분말은 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 이고, 상기 비정질 합금 분말을 전기방전 소결하여 상기 비정질 합금 다공체를 형성하고, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 수열합성법을 사용하여 철 산화물을 형성할 수 있다. 상기 철 산화물은 Fe_3O_2 , Fe_2O_3 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0009] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 금속 다공체 형성방법을 제공한다. 먼저, 비정질 합금 분말을 제공한다. 제공된 비정질 합금 분말을 전기방전 소결하여 비정질 합금 다공체를 형성한다.
- [0010] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 기능성 재료를 제공한다. 상기 기능성 재료는 비정질 합금 다공체를 구비한다. 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물이 위치한다. 상기 기능성 재료는 촉매 또는 필터일 수 있다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따르면, 비정질 합금 다공체는 비정질의 특성 상 다공체 전체에서 균일한 금속 조성을 가질 수 있다. 따라서, 상기 다공체 표면 상에서 균일한 밀도로 형성된 금속 산화물을 얻을 수 있다. 이와 더불어, 상기 비정질 합금 다공체의 다공성의 특성상 기공 표면 내에도 금속 산화물을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성하는 방법을 도시한 플로우차트이다.
- 도 2는 전기방전장치를 도시한 개략도이다.
- 도 3은 제조예들 1 내지 4를 통해 제조된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진들과 그래프들이다.
- 도 4은 제조예 5를 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다.
- 도 5는 제조예 6을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다.
- 도 6은 제조예 7을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다.
- 도 7은 제조예 7을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 표면을 촬영한 TEM 사진이다.
- 도 8은 도 7의 a부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 a부분에 대한 SAEDPs(selected area electron diffraction patterns)을 나타낸다.
- 도 9는 도 7의 b부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 b부분에 대한 SAEDPs을 나타낸다.
- 도 10는 도 7의 c부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 c부분에 대한 SAEDPs을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 본 명세서에서 층이 다른 층 "상"에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상에 직접 형성될 수 있거나, 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 또한, 본 명세서에서 도면들에 있어서, 층 및 영

역들의 두께는 명확성을 기하여 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성하는 방법을 도시한 플로우차트이다.
- [0015] 도 1을 참조하면, 비정질 합금 분말을 제공한다(S100). 비정질 합금은 금속 유리(metallic glass)라고도 불리는 물질로서, 결정성이 없이 무질서하게 배치된 서로 다른 종류의 금속 원자들을 구비한다. 이러한 비정질 합금은 전체적으로 균질한 원자배열을 갖는다.
- [0016] 상기 비정질 합금 분말의 평균 입도는 수십 내지 수백 μm 일 수 있다. 상기 비정질 합금 분말은 Zr-기반, Ti-기반, Ni-기반, 또는 Cu-기반의 비정질 합금 분말일 수 있다. 상기 Zr-기반 비정질 합금 분말은 ZrTiCuNiBe, ZrCuAl, ZrNbCuFeBe, ZrAlNiTi, 또는 ZrAlNi일 수 있다. 상기 Ti-기반 비정질 합금 분말은 TiCuNi, TiCuNiSn, TiCuNiSnBeZr, TiCuZrNiSi, 또는 TiCuZrNiSnSiNb일 수 있다. 상기 Ni-기반 비정질 합금 분말은 NiZrTiSiSn, NiTiZrAlCu, NiTiZr, 또는 NiNbZr일 수 있다. 상기 Cu-기반의 비정질 합금 분말은 CuZr, CuZrAlNi, CuZrTi, CuZrAl, CuZrTiNi, 또는 CuZrAlTi일 수 있다. 상기 비정질 합금 분말 내 입자의 형상은 구형일 수 있고, 이 형상은 전체 분말 내에서 균일할 수 있다.
- [0017] 제공된 비정질 합금 분말을 소결하여 비정질 합금 다공체를 형성한다(S200). 이 때, 전기방전 소결법을 사용할 수 있다.
- [0018] 도 2는 전기방전장치를 도시한 개략도이다.
- [0019] 도 2를 참조하면, 전기전도성이 없는 튜브 형태의 용기(10)와 양측 개구부에 전극들(12)이 설치된 장치 내에 비정질 합금 분말(20)을 넣고, 상기 전극들(12)에 전계를 순간적으로 인가하여 상기 용기(10) 내의 비정질 합금 분말(20)에 전류를 흘려준다. 상기 전극들(12)에 전계를 순간적으로 인가하는 것은 미리 충전된 캐패시터(16)를 사용할 수 있다.
- [0020] 상기 비정질 합금 분말(20)에 흐르는 전류는 분말 표면을 따라 흐르면서 줄열을 발생시킬 수 있다. 이러한 줄열은 분말 표면을 용융 또는 기화하여, 분말들 사이에 넥(neck)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 비정질 합금 분말(20)은 소결될 수 있다. 또한, 상기 전류는 특정 방향을 갖는 자기장을 형성하고, 이 자기장은 비정질 합금 분말(20)에 압력을 가할 수도 있어 비정질 합금 분말(20)은 압축 소결될 수 있다.
- [0021] 상기 전류를 흘려주는 시간은 수백 μsec 정도로 매우 짧을 수 있다. 이에 따라, 다른 소결법에 비해 소결시간이 짧을 수 있다. 또한, 외부에서의 열전달 없이 비정질 합금 분말(20)을 통해 흐르는 전류에 의해 발생하는 줄열만을 이용하므로 냉각속도가 빠르다는 장점이 있다. 그 결과, 장시간 소결시 발생할 수 있는 불필요한 용질 원자의 석출이나, 미세 석출물, 그리고 결정립 성장을 억제할 수 있다. 또한, 짧은 소결시간은 상기 넥을 분말의 일부 표면에만 형성하여 분말 입자들 사이에 기공을 유지할 수 있다. 그 결과, 비정질 합금 다공체를 형성할 수 있다.
- [0022] 그러나, 전기방전법을 사용하는 경우에도 전류를 흘려주는 시간을 길게 하는 등 인가되는 전기 에너지가 너무 큰 경우 분말 입자들이 결정화될 가능성도 있고 다공성을 상실할 수도 있으므로, 인가되는 전기 에너지는 조절될 필요가 있다.
- [0023] 다시 도 1을 참조하면, 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 형성한다(S300). 상기 금속 산화물은 상기 비정질 합금 다공체에 함유된 금속 자체의 산화물일 수도 있고, 상기 비정질 합금 다공체에 함유된 금속을 촉매 사이트로 하여 성장된 금속 산화물일 수 있다. 다시 말해서, 비정질 합금 다공체의 특정 금속 사이트 상에 선택적으로 금속 산화물이 형성될 수 있는데, 상기 특정 금속 사이트는 상기 금속 산화물이 성장되기 위한 촉매 역할을 할 수도 있고 또는 상기 금속 산화물이 성장되기 위한 원료 금속일 수도 있다. 일 예로서, ZrTiCuNiBe 비정질 합금 다공체의 Zr 사이트 상에 이를 원료로 하여 Zr 산화물을 형성할 수도 있다. 다른 예로서, ZrTiCuNiBe 비정질 합금 다공체의 Zr 사이트를 촉매로 사용하여 Fe 산화물을 형성할 수도 있다.
- [0024] 이 때, 상기 비정질 합금 다공체는 비정질의 특성 상 다공체 전체에서 균일한 금속 원자의 배열을 가질 수 있다. 다시 말해서, 금속 산화물을 형성하기 위한 원료 금속 또는 촉매 금속이 상기 다공체 표면 상에 균일하게 위치할 수 있으므로, 상기 다공체 표면 상에서 균일한 밀도로 형성된 금속 산화물을 얻을 수 있다. 이와 더

불어서, 상기 비정질 합금 다공체의 다공성의 특성 상 기공 표면 내에도 금속 산화물을 형성할 수 있다.

[0025] 구체적으로, 상기 금속 산화물은 수열 합성법을 사용하여 형성할 수 있다. 이를 위해, 밀폐용기 내에 상기 비정질 합금 다공체와 수용액 일 예로서, 금속 전구체 수용액, 염기성 수용액 또는 증류수를 넣고, 소정의 열처리 온도와 포화 수증기 압력 조건에서 소정 시간 동안 열처리할 수 있다. 이 때, 수용액의 Ph는 조절될 수 있다. 일 예로서, Ph를 7을 초과하도록 하여 수용액 내의 산소원자의 농도를 증가시켜, 수열 합성시 비정질 합금 다공체 표면 상의 원료금속을 산화시킬 수 있다. 열처리 온도를 조절하여 산화반응에 필요한 에너지를 조절할 수 있고, 또한 H₂O의 원자 결합을 분해하여 수용액 내의 산소원자 농도를 증가시킬 수 있다. 열처리 시간을 조절하여 금속 산화물의 크기와 형상을 조절할 수 있다. 금속 전구체 수용액을 이용하는 경우, 수용액 내의 금속 이온 농도를 조절함으로써 비정질 합금 다공체 표면 상의 원료 금속 산화와 동시에 다공체 표면 상의 금속을 촉매로 한 금속 산화물 성장을 도모할 수도 있다.

[0026] 상기 비정질 합금 다공체 상에 성장된 금속 산화물이 ZnO인 경우에 이는 압전소자, NO₂, O₂, O₃, NH₂, CO, H₂S 가스 검출 센서, 편광 광 검출기, 또는 광학 게이트 스위치로 응용가능하고, SnO₂인 경우에 이는 투명 전도성 전기 소자, 해수 살균 정화, O₂, NO₂, CO, H₂ 에탄올 검출센서, 또는 신경가스 센서로 응용가능하다. 상기 비정질 합금 다공체 상에 성장된 금속 산화물이 Fe₃O₄인 경우에 이는 비선형 광학소자, 촉매, 또는 가스센서로 응용가능하며, Fe₃O₄인 경우에 자성체, CuO, 태양전지의 양극, 전계 방출 소자, 탄화수소의 산화 촉매, 또는 에탄올 합성 촉매로 응용가능하다. 상기 비정질 합금 다공체 상에 성장된 금속 산화물이 TiO₂인 경우에 다이옥신의 필터링 및 분해, 광촉매, 연료전지, 또는 청정필터 및 향균타일로 응용가능하며, ZrO₂인 경우에 이산화탄소의 포집 또는 메탄올 합성 촉매로 응용가능하다.

[0027] 상기 공정 조건들 즉, Ph, 열처리 온도, 열처리 시간 및 금속 이온 농도를 적절하게 조절하는 경우에, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 두 종류 이상의 금속 산화물들을 성장시킬 수도 있다. 일 예로서, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상의 두 종류 이상의 금속들을 직접 산화시킬 수 있다. 다른 예로서, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상의 한 종류의 금속을 직접 산화시키고 다른 종류의 금속은 촉매로 하여 수용액 내에 도입된 금속 이온을 금속 산화물로 성장시킬 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상의 두 종류 이상의 금속들을 촉매로 하고 수용액 내에 도입된 서로 다른 종류의 금속 이온들을 서로 다른 종류의 금속산화물들로 성장시킬 수 있다.

[0028] 이와 같이, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 두 종류 이상의 금속 산화물들을 성장시키는 경우, 이러한 재료는 두 가지 이상의 기능이 동시에 요구되는 분야에 유용하게 쓰일 수 있다. 일 예로서, ZrO₂와 CuO를 동시에 성장시킨 경우, 이산화탄소의 포집과 동시에 에탄올의 합성이 가능하다. TiO₂와 ZrO₂를 동시에 성장시킨 경우, 필터링 효율을 향상시킬 수 있다. 단사정계 ZrO₂와 정방정계 ZrO₂를 동시에 성장시킨 경우, 이산화탄소의 포집과 동시에 메탄올 합성이 가능하다. Fe₃O₄와 ZnO를 동시에 성장시킨 경우 전기발전효율 향상이 가능하며, SnO₂와 TiO₂를 동시에 성장시킨 경우 해수 살균 정화의 효율 향상이 가능하다. 또한, TiO₂와 ZnO를 동시에 성장시킨 경우, 연료전지와 압전소자전지의 효율 향상이 가능하다.

[0029] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0030] 비정질 합금 다공체 제조

[0031] <제조예 1>

[0032] Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}의 조성을 갖고, 45 내지 167um의 입도 범위와 100.37um의 평균 입도를 갖는 비정질 합금 분말을 석영관 내에서 구리봉을 전극으로 사용하여 전기방전 소결하되, 0.1kJ의 전기에너지를 인가하였다. 이 때, 외부 압력은 가하지 않았다.

[0033] <제조예 2>

[0034] 전기방전 소결 시 0.2kJ의 전기에너지를 인가한 것을 제외하고는 비정질 합금 다공체 제조예 1과 동일한 방법을

사용하였다.

- [0035] <제조예 3>
- [0036] 전기방전 소결 시 0.3kJ의 전기에너지를 인가한 것을 제외하고는 비정질 합금 다공체 제조예 1과 동일한 방법을 사용하였다.
- [0037] <제조예 4>
- [0038] 전기방전 소결 시 0.4kJ의 전기에너지를 인가한 것을 제외하고는 비정질 합금 다공체 제조예 1과 동일한 방법을 사용하였다.

- [0039] 도 3은 제조예들 1 내지 4를 통해 제조된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진들과 그래프들이다.
- [0040] 도 3을 참조하면, 0.1kJ, 0.2kJ, 0.3kJ 및 0.4kJ의 전기에너지를 인가하여 소결한 비정질 합금 다공체들은 각각 35.3%, 39.2%, 19.5%, 및 10.6%의 다공성을 나타내었다((c), (d), (e), (f)). 또한, 소결전 비정질 합금 분말, 그리고 0.1kJ, 0.2kJ, 0.3kJ 및 0.4kJ의 전기에너지를 인가하여 소결한 비정질 합금 다공체들의 X선 회절 그래프((a))와 시차 주사 열량 측정 그래프((b))를 참조하면, 소결전 비정질 합금 분말 및 비정질 합금 다공체들은 모두 X선 회절 그래프 상에서 할로 패턴(halo pattern)을 나타내고 또한 시차 주사 열량 그래프 상에서 유리전이온도(Tg)와 결정화 온도(Tx)를 나타내므로, 모두 비정질 상을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0041] 다만, 인가된 전기에너지가 증가될수록 다공성은 감소됨을 알 수 있다. 또한, 인가된 전기에너지가 0.4kJ일 때에는 할로 패턴(halo pattern)의 크기가 작아지고, 유리전이온도(Tg) 및 결정화 온도(Tx)가 다소 불분명해지는 것을 알 수 있다. 따라서, 비정질 합금 다공체가 비정질 상을 유지하고 또한 적절한 다공성을 갖기 위해서는 전기 방전 소결에서의 전기 에너지는 조절될 필요가 있다.

- [0042] 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물의 합성
- [0043] <제조예 5>
- [0044] 밀폐용기 내에 제조예 2를 통해 제조된 비정질 합금 다공체와 증류수를 넣고 150℃로 6시간 가열하여, 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 금속 산화물을 합성하였다.
- [0045] <제조예 6>
- [0046] 가열 시간을 24시간으로 한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법을 사용하였다.
- [0047] <제조예 7>
- [0048] 가열 시간을 48시간으로 한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법을 사용하였다.

- [0049] 도 4은 제조예 5를 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다. 도 5는 제조예 6을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다. 도 6은 제조예 7을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 특성을 나타낸 사진과 그래프들이다.
- [0050] 도 4 내지 도 6을 참조하면, X선 회절 그래프들(도 4의 (c), 도 5의 (c), 도 6의 (c)) 상에서 할로 패턴(halo pattern)들이 모두 나타나고, 또한 시차 주사 열량 그래프들(도 4의 (b), 도 5의 (b), 도 6의 (b)) 상에서 유리전이온도(Tg)와 결정화 온도(Tx)이 모두 나타나므로, 제조예들 5 내지 7을 거친 비정질 합금 다공체는 모두 비정질 상을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0051] 다만, 열처리 시간이 늘어날수록 금속 산화물들의 밀도와 높이는 증가되는 것을 알 수 있다(도 4의 (a), 도 5의 (a), 도 6의 (a)). 그러나, 상기 각 비정질 합금 다공체 상에서 금속 산화물들은 거의 균일한 밀도로 형성된 것으로 보인다.
- [0052] 상기 X선 회절 그래프들(도 4의 (c), 도 5의 (c), 도 6의 (c)) 상에서 금속 산화물의 특징은 나타나지 않았는데, 이는 금속 산화물의 크기가 매우 작아 검출되지 않았기 때문인 것으로 보인다. 따라서, 후술하는 바

와 같이 TEM을 사용하여 금속 산화물을 분석하였다. 또한, 상기 시차 주사 열량 그래프들(도 4의 (b), 도 5의 (b), 도 6의 (b))은 제조예 2를 통해 제조된 비정질 합금 다공체의 시차 주사 열량 그래프(도 3(b), 0.2kJ)와 그 모양이 다소 상이한 것을 알 수 있는데, 이는 상기 비정질 합금 다공체의 표면 상에 형성된 금속 산화물에 의한 것이라고 추정된다.

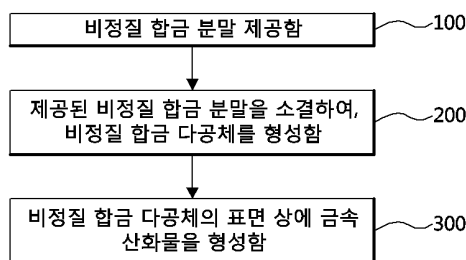
- [0053] 도 7은 제조예 7을 통해 제조된 금속 산화물이 형성된 비정질 합금 다공체의 표면을 촬영한 TEM 사진이다.
- [0054] 도 7을 참조하면, 비정질 합금 다공체 상에 금속 산화물들이 반구형태(a), 얇은 침 형태(b), 그리고 넓은 침 형태(c)로 다양한 형태로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0055] 도 8은 도 7의 a부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 a부분에 대한 SAEDPs(selected area electron diffraction patterns)을 나타낸다. 도 9는 도 7의 b부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 b부분에 대한 SAEDPs을 나타낸다. 도 10는 도 7의 c부분을 확대하여 나타낸 TEM 사진과 c부분에 대한 SAEDPs을 나타낸다.
- [0056] 도 8을 참조하면, 반구 형태의 금속 산화물은 철 산화물로서 결정구조가 정방정계인 Fe₃O₂인 것으로 확인되었다. 한편, 도 9와 도 10을 참조하면, 침 형태의 금속 산화물 또한 철 산화물로서 결정구조가 면심입방정(FCC)인 Fe₃O₄인 것으로 확인되었다. 이와 같이, 한 종류의 비정질 합금 다공체 상에 서로 다른 종류의 금속 산화물들(Fe₃O₂, Fe₃O₄)이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0057] 이와 관련하여, 제조예들 5 내지 7을 진행한 후의 시료 용액의 성분 분석 결과 Fe이온이 약 0.18mg/L의 농도로 검출되었다. 그러나, 제조예들 5 내지 7을 수행할 때 증류수를 사용하였을 뿐 Fe 전구체 수용액을 사용하지 않았었다. 본 발명자들은 이의 원인을 증류수가 Fe 이온으로 오염되었거나, 또는 반응기들로부터 Fe 이온이 유입된 것으로 판단하였다.
- [0058] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

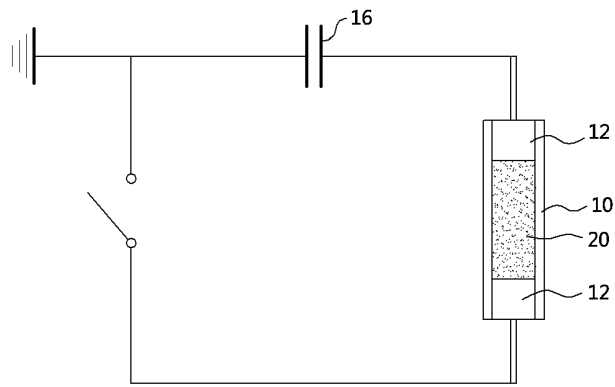
- [0059] 20: 비정질 합금 분말

도면

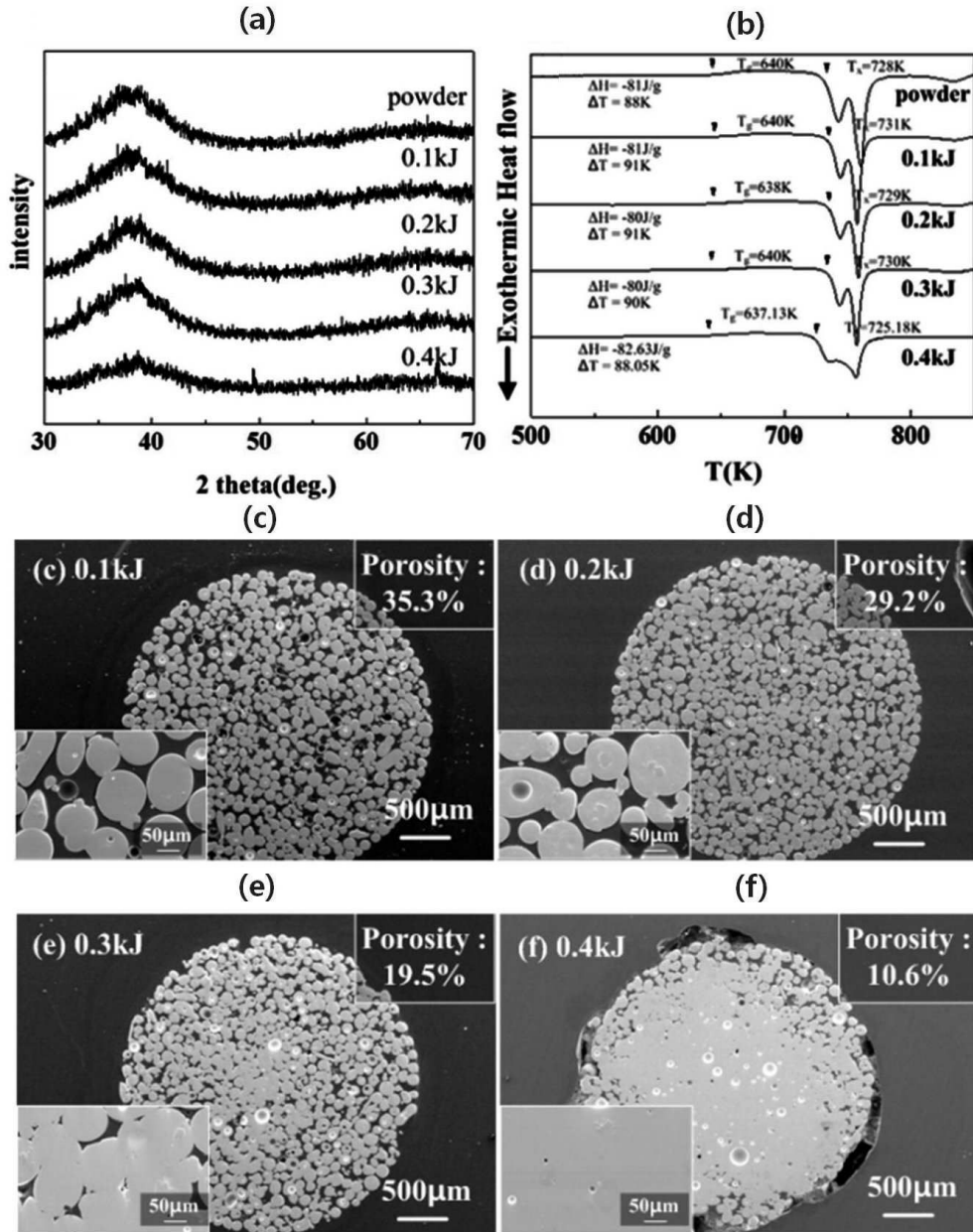
도면1



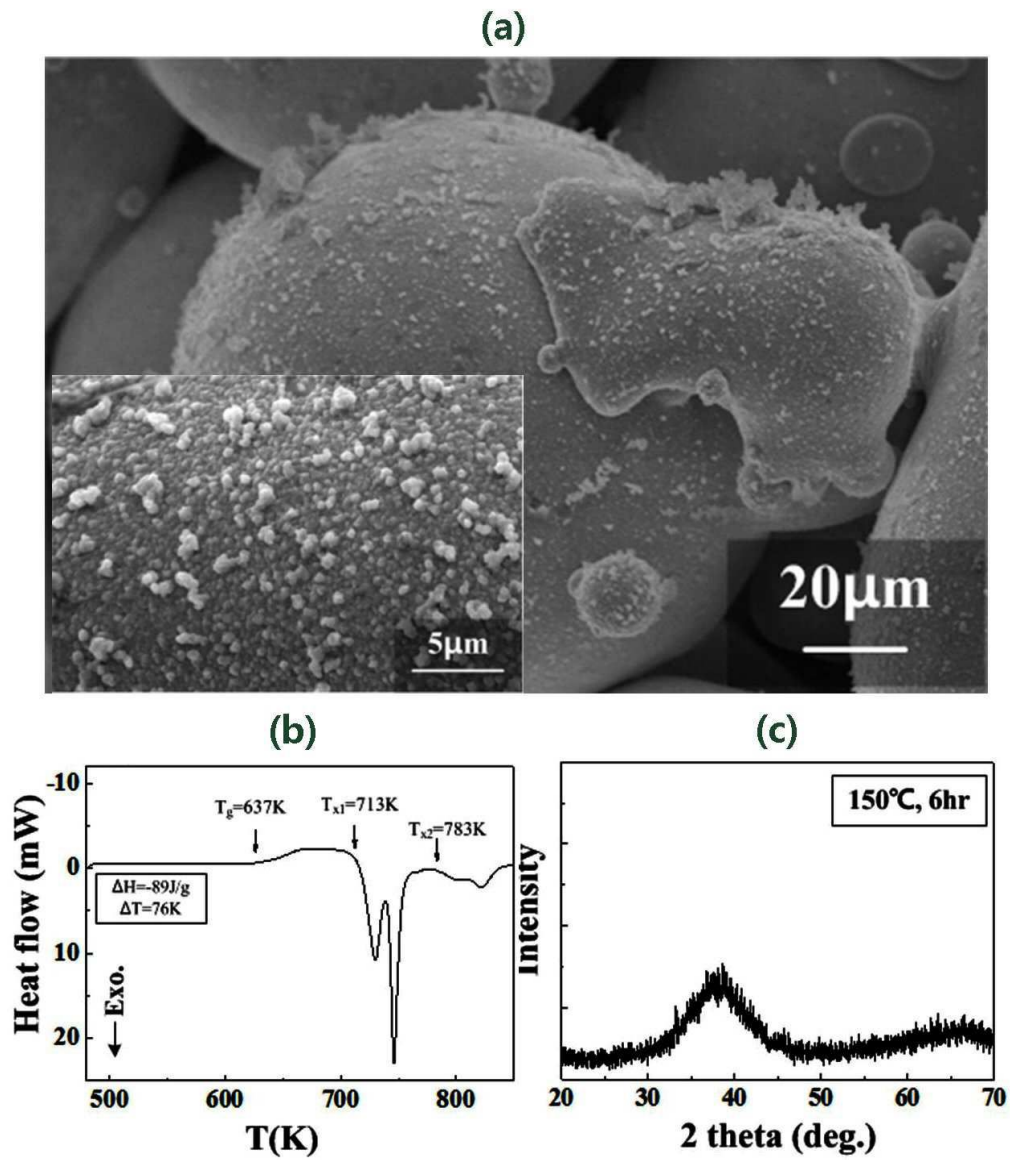
도면2



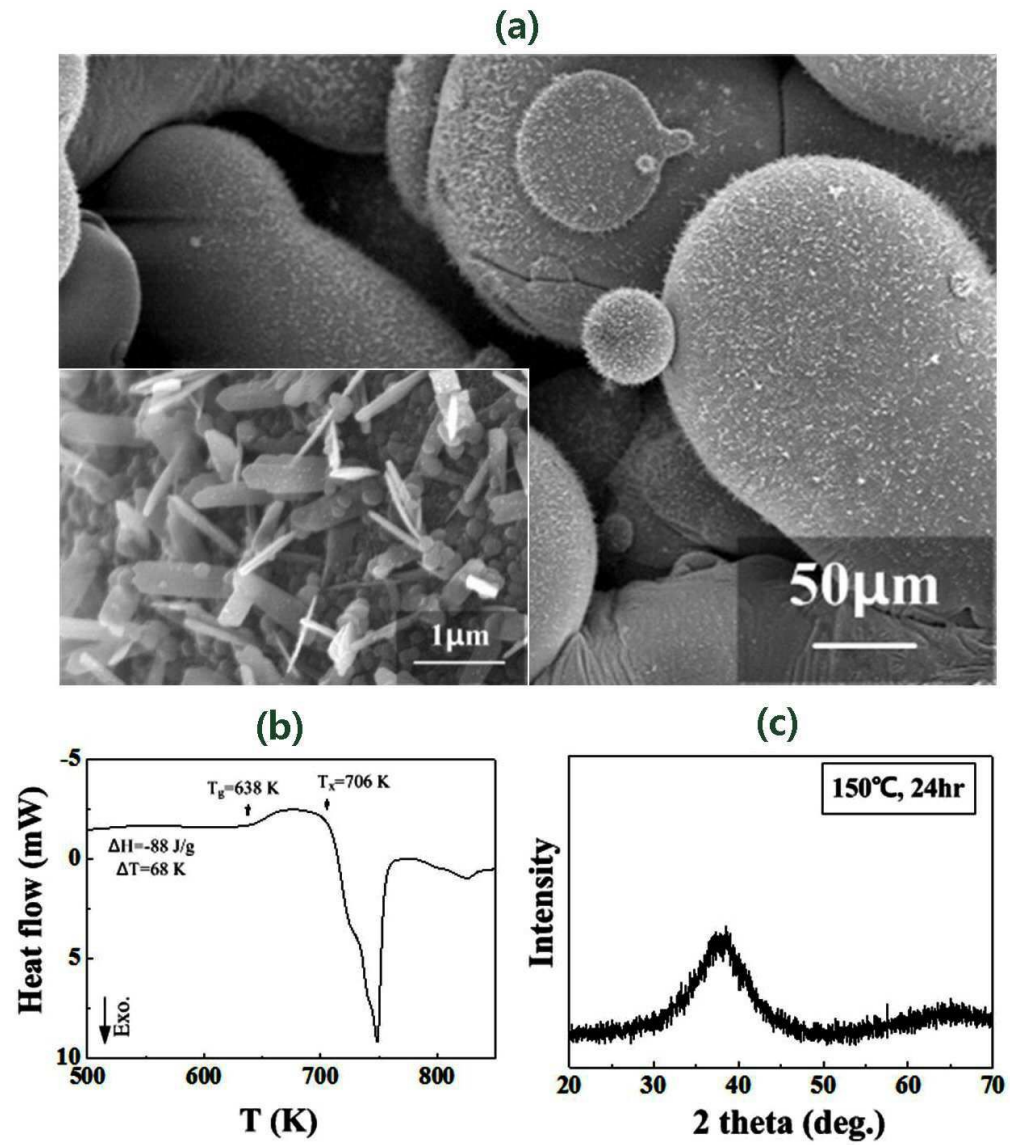
도면3



도면4

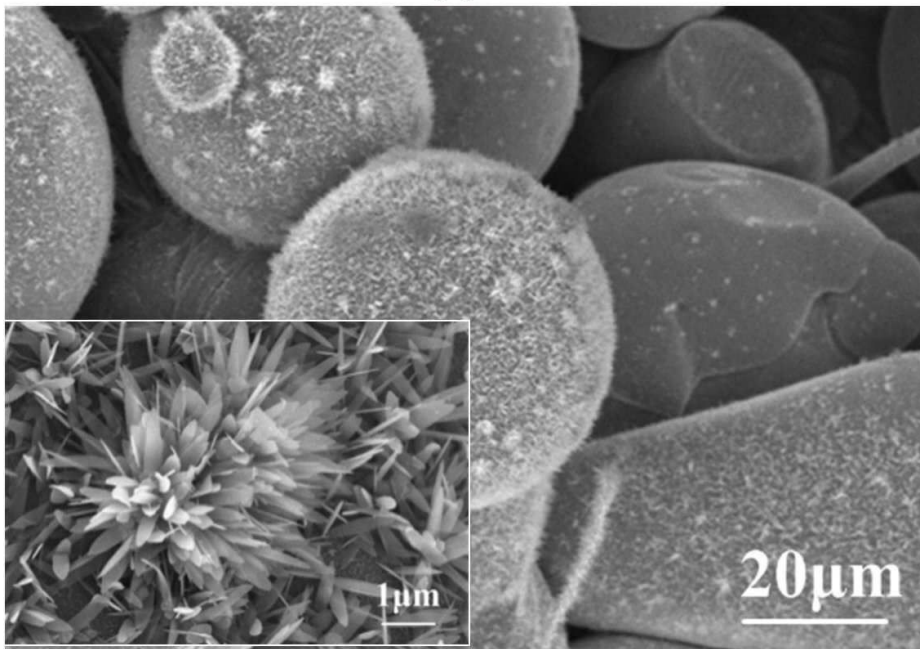


도면5

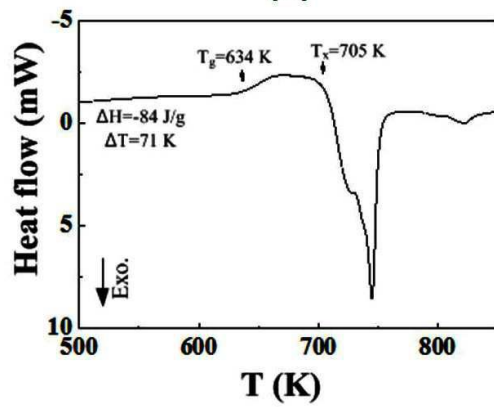


도면6

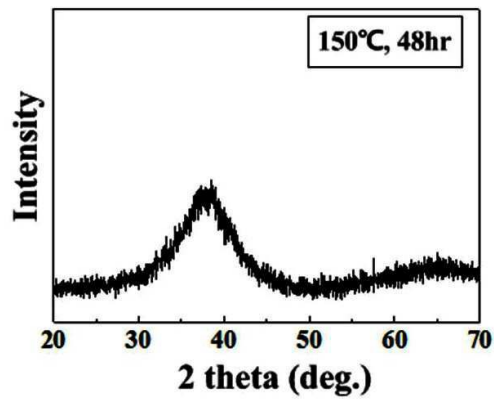
(a)



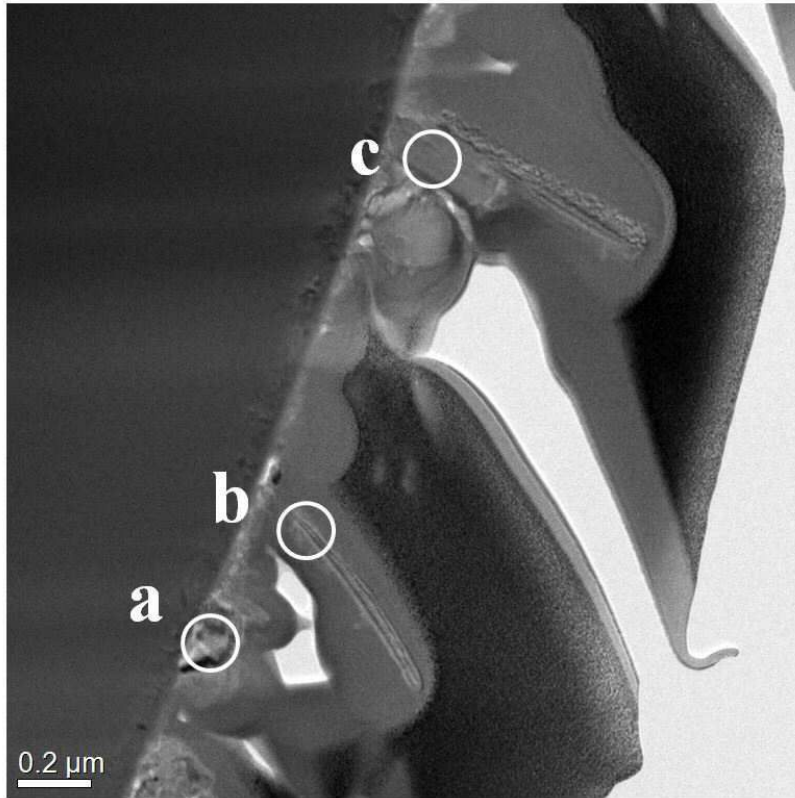
(b)



(c)

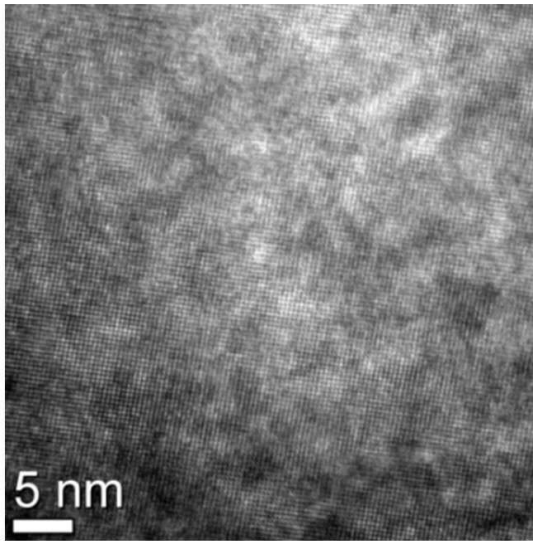


도면7

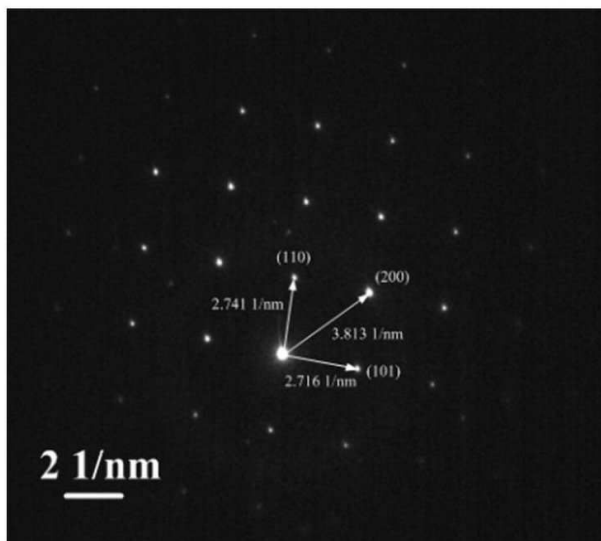


도면8

(a)

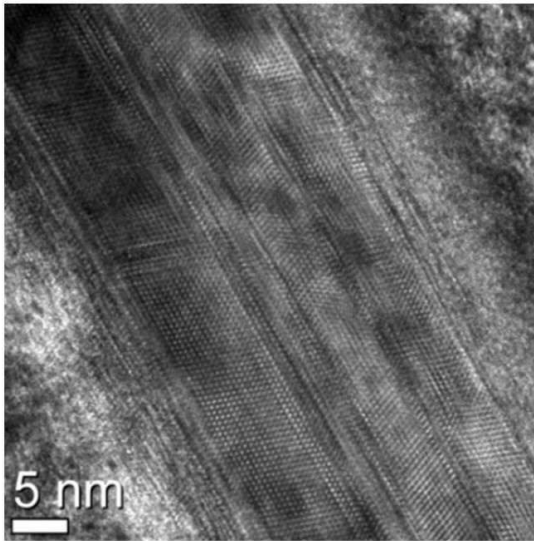


(b)

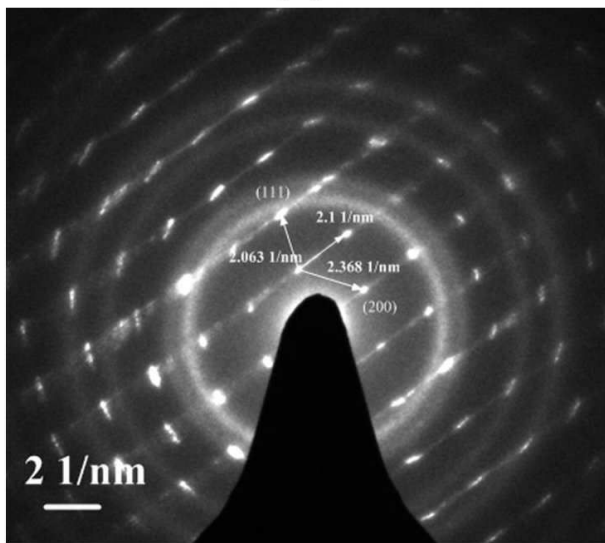


도면9

(a)

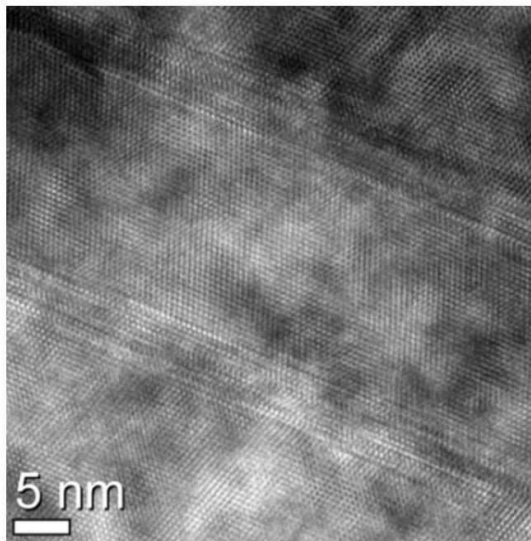


(b)



도면10

(a)



(b)

