



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월12일
 (11) 등록번호 10-1757414
 (24) 등록일자 2017년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01G 19/02 (2006.01) C01G 9/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C01G 19/02 (2013.01)
 C01B 13/326 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0013558
 (22) 출원일자 2016년02월03일
 심사청구일자 2016년02월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP09501139 A*
 KR1020040005411 A*
 KR101631071 B1
 KR1020110077555 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 4 항

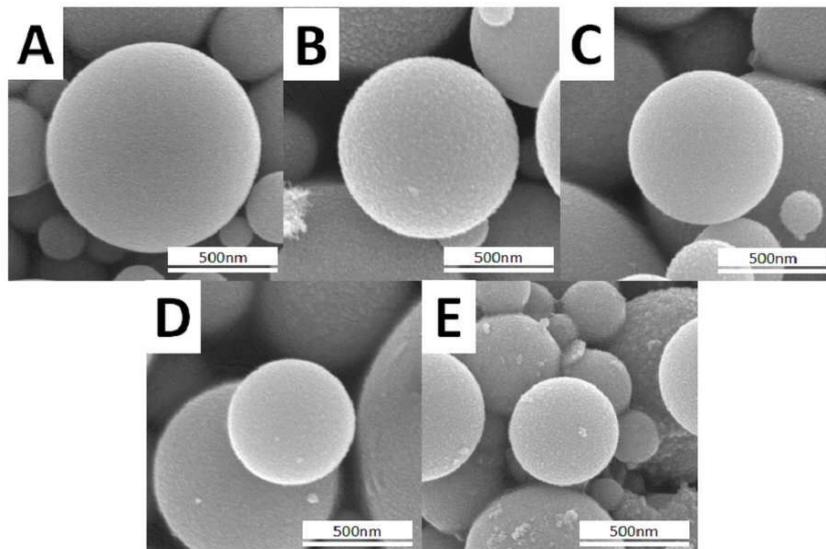
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법은 미세기포를 전구체 액적과 접촉 및 유동화시킴으로써, 연속적인 공정이 가능함과 동시에 공정의 제어가 용이하고 공정 운전속도가 우수하며 공정이 보다 간소화됨에 따라 높은 생산속도 및 높은 생산량을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 9/02 (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

신승훈

경상북도 경주시 대안길35번길 12-1 우주로알아파트 301동 1203호

송기용

전라북도 전주시 덕진구 진버들5길 25 신우아파트, 4동 401호(인후동1가, 신우아파트)

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

주석 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 각각 흐른 후 서로 접촉 및 열반응하여 주석 산화물 입자가 연속적으로 합성되는 주석 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열반응은 500 내지 2,000K에서 수행되는 주석 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 미세기포는 산소를 포함하는 기체 및 용매를 포함하는 주석 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항, 제3항 및 제5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포의 유속비는 금속 전구체 액적 유속 1에 대하여 미세기포 유속 0.001 ~ 0.75인 주석 산화물 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 입자를 연속적으로 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 금속 산화물, 예컨대 주석 산화물은 n-형태의 반도체 물질로 밴드 갭(band gap)이 약 3.6 eV로 크며 우수한 광학적, 전자적 특성을 나타내므로 화학센서, 광촉매, 광전지, 반도체 부품소재, 태양전극 및 셀 등의 광범위한 분야에서 다양한 용도로 활용되고 있다. 이와 같은 반도체 산화물은 합성 방법, 제조 방법, 제조 과정 등에 따라 독특한 전자적 구조, 표면 특성을 가지며, 표면적에 미치는 영향 또한 크므로 금속 산화물 입자를 제조하기 위한 많은 연구가 진행되어져 왔다.

[0004] 금속 산화물 입자를 제조하기 위한 방법 중 많이 사용되는 분무열분해법은 합성되는 입자의 크기가 균일하고 각 입자의 성분도 일정하며 연속적으로 입자를 제조할 수 있다는 장점 때문에 용액으로부터 입자를 제조할 수 있는 효과적인 방법으로 알려져 있다.

[0005] 그러나 분무열분해법은 반응시간이 매우 짧아 반응 조건이나 분위기를 조정하기가 매우 어렵기 때문에 운전변수의 제어가 어렵다는 한계를 가지고 있다. 예컨대 일본특허 JP 2009-173469 A에는 분무열분해법을 이용하여 금속 산화물 입자를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 연속적으로 금속 산화물 입자를 제조하기 어려우며, 공정 제어 또한 현실적으로 매우 어려운 문제가 존재하는 한계가 있다.

[0006] 즉, 분무열분해법으로 금속 산화물 입자를 제조할 경우, 출발물질인 금속 산화물 전구체 액적이 반응부

를 통과하면서 금속 산화물 입자로 합성되어야 하나, 반응부에서 이러한 출발물질의 성분의 농도, 접촉강도, 반응시간 및 유속 등의 조절 인자를 제어하기가 매우 어렵다. 예컨대 분무열분해법을 이용하여 금속 산화물 입자를 제조할 경우, 반응부에 유입되는 출발물질의 성분의 농도를 매우 낮게 유지할 수밖에 없어, 입자의 생산량 및 생산효율이 매우 낮은 수준으로 운전될 수밖에 없는 분명한 한계가 있다. 이러한 한계는 분무열분해법을 공정화하고 규모를 증대(scale-up)시키는 공업화 또는 산업화에는 적용 또는 응용하는 데에 큰 걸림돌이 되어왔다.

[0007] 이에 따라 연속적인 공정이 가능함과 동시에 공정의 제어가 용이하고 공정의 운전속도가 우수하여 생산량 및 생산효율이 우수한 금속 산화물 입자 제조 방법에 대한 연구와 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본특허 JP 2009-173469 A (2009.08.06)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 연속적인 공정이 가능함과 동시에 공정의 제어가 용이하고 공정 운전속도가 우수하며 공정이 보다 간소화됨에 따라 높은 생산효율 및 생산량이 높은 금속 산화물 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 보다 넓은 표면적을 가지는 다공성의 금속 산화물 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응하여 금속 산화물 입자가 연속적으로 합성되는 유동반응법을 이용한 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 제조 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 연속적으로 각각 흐른 후 서로 접촉하고 열반응하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전구체 액적과 상기 미세기포의 유속비는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 전구체 액적 유속(U_C) 1에 대하여 미세기포 유속(U_{MB}) 0.001 ~ 0.75, 바람직하게는 0.005 ~ 0.5, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.25일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법은 미세기포를 전구체 액적과 접촉 및 반응시킴으로써, 연속적인 공정이 가능함과 동시에 공정의 제어가 용이하고 공정 운전속도가 우수하며 공정이 보다 간소화됨에 따라 높은 생산속도 및 높은 생산량을 나타내는 효과가 있다.

[0018] 구체적으로, 본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법은 공정 과정에서 전구체 액적 및/또는 미세기포의 농도, 유속, 유입량 등을 조절하여 합성반응 시간 및 조건 등을 제어함에 따라 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기 등의 특성이 선택적으로 조절된 금속 산화물 입자를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 및 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 장방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi.)을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 이미지이다.(A : 비교예 1, B : U_{MB} 가 0.4 l/min인 실시예 1, C : U_{MB} 가 0.6 l/min인 실시예 1, D : U_{MB} 가 0.8 l/min인 실시예 1, E : U_{MB} 가 1.0 l/min인 실시예 1)

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 X-선 회절분석기(X-ray diffraction,

MAX-2200 Ultima, Rigaku International Corporation(Japan))를 이용하여 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.

도 3 및 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 BET 비표면적 측정 장치(BET, Micromeritics, TriStarTMII 3020)를 이용하여 입자의 표면적 등의 다공성 특성을 분석하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0022] 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.
- [0023] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0025] 본 발명은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응하여 금속 산화물 입자가 연속적으로 합성되는 단계를 포함하는 유동반응법을 이용한 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0026] 구체적으로, 본 발명은 종래의 금속 전구체 액적을 그대로 열에너지에 의해 반응시키는 분무열분해법을 이용하는 것과는 차별화되는 것으로, 본 발명은 금속 전구체 액적에 미세기포를 접촉시켜 유동화함으로써 연속적으로 금속 산화물 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0027] 보다 구체적으로, 본 발명은 연속적으로 금속 산화물 입자를 제조하기 위해, 금속 전구체 액적의 제1스트림과 미세기포의 제2스트림을 반응부 내의 유동층 반응영역에서 접촉 및 열반응시켜 연속적으로 금속 산화물 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 예컨대 전구체 액적이 흐르는 제1스트림은 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되며, 동시에 미세기포가 흐르는 제2스트림은 반응부 하부에서 상부방향으로 유입되어 반응부 내의 유동층 반응영역에서 접촉 및 유동화하여(또는 유동화 및 분사되면서) 반응하면서 금속 산화물 입자의 합성 반응이 진행될 수 있다. 이렇게 연속적으로 전구체 액적과 미세기포가 유동층 반응영역에서 접촉 및 유동화하여 반응함으로써, 금속 전구체 액적과 미세기포 간의 접촉 효율이 증대되고 액적 표면에 미세한 전단응력 등의 힘이 작용하여, 합성되는 금속 산화물 입자의 표면 발달(다공성)을 극대화 할 수 있다.
- [0028] 특히 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응함으로써, 종래의 분무열분해법에서는 없었던 금속 전구체 액적 및/또는 미세기포의 유속, 유입량, 농도 등의 조절 인자가 새롭게 발생하므로, 이들을 조절함으로써 합성되는 금속 산화물 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기 등의 특성을 선택적으로 제어할 수 있다.
- [0029] 뿐만 아니라, 종래의 분무열분해법에서는 금속 전구체 액적이 반응하는 체류시간 및 반응시간이 매우 작아 제어하기 어려웠던 반면, 본 발명은 미세기포를 이용하여 반응하는 영역의 범위(유동화 반응영역)에서의 반응시간이 현저히 증가되고 미세 전단응력에 따른 표면 발달이 증가됨으로써, 다양한 조절 인자가 발생하고, 따라서 이들을 제어할 수 있는 반응 시간 및 금속 산화물 입자의 비표면적 등이 증가됨으로써 요구되는 특성의 금속 산화물 입자를 합성할 수 있는 효과가 있다.
- [0030] 본 발명의 미세기포에 의한 합성(반응) 과정을 구체적인 일 예를 들어 설명하면, 흐름을 갖는 금속 전구체 액적 및 흐름을 갖는 미세기포가 연속적으로 접촉함과 동시에 열반응함으로써, 유동화된 상태에서 열에너지에 의해 열분해하여 금속 산화물 입자가 합성된다. 이때 열반응이 일어나는 반응부 내부에서는 반응부 벽면에서부터 내부의 금속 전구체 액적과 미세기포가 순간적으로 접촉되는 상태에 있는 유체에 열에너지가 전달되는데, 미세기포가 금속 전구체 액적에 접촉함으로써, 반응부 내부의 일정한 유동영역에서 유동장이 형성되고, 이러한 유동층 반응영역에서 금속 산화물 입자가 합성됨으로써 합성 반응에 필요한 열에너지의 전달 효율이 보다 향상될 수 있다. 따라서 금속 전구체 액적은 미세기포에 의해 유동화되어 전구체 액적으로의 열전달 효율이 극대화되므로, 이에 따라 비표면적이 현저히 향상된 다공성의 금속 산화물 입자의 제조가 가능하다. 또한 금속 전구체 액적 및/또는 미세기포의 유속, 유입량, 농도 등의 인자를 조절하여 상기 특성이 선택적으로 제어된 금속 산화물 입자를 합성할 수 있는 효과가 있다.
- [0031] 이에 따라 본 발명의 제조 방법에 의해 합성되는 금속 산화물 입자의 평균입도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 30 ~ 2,000 nm, 바람직하게는 30 ~ 800 nm일 수 있다.
- [0032] 이에 따라 본 발명의 제조 방법에 의해 합성되는 금속 산화물 입자의 BET 표면적은 본 발명의 목적을

달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 33 내지 143 m²/g일 수 있다.

[0034] 이하 본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 상세히 설명하나, 이는 이해를 돕기 위해 일 예로서 설명한 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명은 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응하여 금속 산화물 입자가 연속적으로 합성되는 유동반응법을 이용한 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 제공하는 것이다. 상기 유동반응법은 종래의 분무열분해법과는 차별화되는 신규한 미세 액적/기포 유동반응법을 의미할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 제조 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 상기 금속 전구체 액적과 상기 미세기포가 연속적으로 각각 흐른 후 서로 접촉하고 열반응하여 금속 산화물 입자가 연속적으로 합성되는 것일 수 있다. 구체적인 일 예로, 금속 전구체 액적의 제1스트림과 미세기포의 제2스트림이 반응부의 유동층 반응영역에서 접촉 및 열반응하여 연속적으로 금속 산화물 입자를 제조하는 것이 예시될 수 있다. 이렇게 금속 전구체 액적과 미세기포가 연속적으로 접촉됨으로써 유동화되고, 이에 따라 효율적으로 보다 정밀한 제어 및 우수한 비표면적 등의 특성을 갖는 금속 산화물 입자의 제조가 가능하다.

[0038] 본 발명의 일 예에 있어서, 전구체 액적이 흐르는 제1스트림이 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되며, 동시에 미세기포가 흐르는 제2스트림이 반응부 하부에서 상부방향으로 유입되어 반응부 내의 유동층 반응영역에서 접촉 및 유동화하여 금속 산화물 입자의 합성 반응이 진행될 수 있다. 이렇게 반응부 상부에서 하부로 흐르는 제1스트림과 반응부 하부에서 상부로 흐르는 제2스트림에 의해 count-current 흐름이 발생하여 반응시간 증대와 합성되는 금속 산화물입자의 미세전단응력에 의한 표면발달이 더욱 향상될 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적과 미세기포의 유입량, 이들 각각의 유속 및 이들의 유속비, 금속 전구체 액적에서 금속 이온의 농도 등은 주요 조절 인자 중 하나로, 이들을 조절함으로써 합성되는 금속 산화물 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기 등의 특성을 선택적으로 제어할 수 있다. 이는 미세기포가 이용됨으로써 넓은 범위의 유동층 반응영역에서 합성 반응이 일어나는 것에 기인한다. 구체적인 일 예로, 미세기포의 유속(금속 전구체 액적에 대한 미세기포의 유속비)이 증가할수록(또는 금속 전구체 액적 유입량에 대하여 미세기포의 유입량이 증가할수록) 합성되는 금속 산화물 입자의 표면적은 증가할 수 있으며, 미세기포의 유속(금속 전구체 액적에 대한 미세기포의 유속비)이 감소할수록(또는 금속 전구체 액적 유입량에 대하여 미세기포의 유입량이 감소할수록) 합성되는 금속 산화물 입자의 표면적은 감소할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전구체 액적과 상기 미세기포의 유속비는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 전구체 액적 유속(U_c) 1에 대하여 미세기포 유속(U_{nb}) 0.001 ~ 0.75, 바람직하게는 0.005 ~ 0.5, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.25일 수 있다. 전구체 액적 및/또는 미세기포의 유속 또는 이들의 유속비를 조절함으로써, 합성되는 금속 산화물 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기 등의 특성을 선택적으로 제어할 수 있다. 구체적인 일 예로, 전구체 액적 유속 1에 대하여 미세기포 유속이 1을 초과하는 경우, 연속생산이 불가능할 수 있어 상술한 범위의 유속비를 만족하여 금속 산화물을 제조하는 것이 바람직하지만, 이에 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적 및 미세기포의 함량 또는 함량비는 각각의 유속 또는 유속비에 따라 자동적으로 조절되므로 제한되지 않는다.

[0042] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적은 금속 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물이 액적화된 것일 수 있다. 구체적으로, 금속 전구체 액적은 용매 상에서 금속 전구체 액적 입자들이 분포하여 존재하고 있는 액적화된 액상 혼합물을 의미할 수 있다. 액적화 방법은 제한되지 않지만, 예컨대 초음파를 이용하여 진동을 가하는 방법이 예시될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적을 반응부로 운반시키기 위한 캐리어 가스는 제한되지 않으나, 산소를 포함하는 기체 또는 산소를 포함하는 공기 등을 포함할 수 있다. 산소를 포함하는 캐리어 가스가 금속 전구체 액적을 반응기로 이송시키며, 미세기포와 함께 캐리어 가스의 산소 또한 반응기 내의 유동층 반응영역에서 유동화 반응에 참여하여 금속 산화물 입자로 합성되므로 합성을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체는 주석 또는 아연을 포함하는 금속 전구체라면 제한되지 않으나, 예컨대 주석 또는 아연의 염화물, 주석 또는 아연의 질화물, 주석 또는 아연의 수화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 금속 전구체는 SnCl₄, SnCl₄

· 5H₂O, Zn(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 등이 예시될 수 있다.

- [0045] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체의 농도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 용매 100 중량부에 대하여 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부인 것일 수 있다. 이러한 비를 가지는 농도로서 금속 전구체 액적을 사용하는 것이 보다 안정적으로 균일한 금속 산화물 입자를 합성할 수 있어 바람직하지만, 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 용매는 금속 전구체 액적이 형성되어 존재할 수 있는 것이라면 제한되지 않으나, 물 및 탄소수 1 내지 5의 알코올(메탄올, 에탄올 등) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이 외에도 금속 전구체가 금속 전구체 액적을 형성할 수 있도록 하는 용매라면 제한되지 않는다.
- [0047] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 미세기포는 용매 상에 기체가 액적 형태로 형성되거나 존재하는 기포 혼합물을 의미할 수 있다. 액적화 방법은 제한되지 않지만, 예컨대 초음파를 이용하여 진동을 가하는 방법이 예시될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 기체는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 산소를 포함할 수 있다. 이렇게 산소를 포함하는 기체로부터 형성된 미세기포가 금속 전구체 액적과 접촉하여 열에너지에 의해 금속 산화물이 합성될 수 있다. 이때 미세기포 내의 산소가 직접 합성 반응에 참여할 수 있음으로써, 표면적이 보다 높은 우수한 다공성의 금속 산화물 입자가 제조될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 용매는 제한되지 않으나, 물을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 미세기포의 평균입경은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 10 내지 1,000 μm, 바람직하게는 50 내지 500 μm일 수 있다. 이를 만족하는 경우, 보다 안정적으로 균일한 금속 산화물 입자를 합성할 수 있어 바람직하지만, 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전구체 액적과 미세기포를 접촉시키는 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 전구체 액적 및 미세기포를 분사시키는 것일 수 있다. 예컨대 금속 전구체 액적과 미세기포를 반응부 내에서 분사시켜 접촉 및 열반응함으로써 보다 안정적으로 금속 산화물 입자가 합성될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열반응은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 분사되는 상기 금속 전구체 액적이 연속적으로 열에너지에 의해 금속 산화물 입자로 합성되는 반응일 수 있다. 이때 상기 열반응의 온도는 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응하여 금속 산화물 입자로 합성될 수 있는 온도라면 제한되지 않으며, 예컨대 500 내지 2,000K인 것이 예시될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 온도는 주요 조절 인자 중 하나로서, 이를 조절함에 따라 합성되는 금속 산화물 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기 등의 특성을 선택적으로 제어할 수 있다. 구체적인 일 예로, 온도가 증가할수록 합성되는 금속 산화물 입자의 표면적은 증가할 수 있으며, 온도가 감소할수록 합성되는 금속 산화물 입자의 표면적이 감소할 수 있다. 또한 미세 액적/기포 유동반응법에 의해 온도가 증가됨에 따라 합성되어지는 금속 산화물 입자의 결정 성장이 보다 빠르게 진행되어 결정입도가 증가되고, 이로 인해 결정입도 또는 결정성이 증가할 수 있다.
- [0053] 이하 본 발명의 연속식 금속 산화물 입자 제조 방법을 구체적인 일 예로서 자세히 설명하나, 이는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 산소를 포함하는 공기가 증류수와 혼합되어 생성된 미세기포가 반응부 하부에서 상부 방향으로 연속적으로 유입된다. 이와 동시에 산소를 포함하는 공기, 금속 전구체 및 용매가 혼합되면서 초음파에 의해 금속 전구체 액적이 연속적으로 생성되어 반응부 상부에서 하부 방향으로 연속적으로 유입된다. 이때 반응부 내의 유동층 반응영역에 유입되는 상기 미세기포와 상기 금속 전구체 액적이 접촉 및 유동화되면서 금속 산화물 입자로 합성된다. 이렇게 합성된 금속 산화물 입자는 분리 공정 등을 거쳐 포집된다.
- [0057] 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

- [0059] 미세 액적/기포 유동반응시스템을 이용하여 금속 전구체 액적과 미세기포를 접촉 및 열반응시켜 주석 산화물 입자를 다음과 같이 합성하였다.
- [0060] 염화주석수화물($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수가 혼합되어 0.2 mol/l의 금속 전구체 용액이 연속적으로 생성되도록 하고, 상기 금속 전구체 용액이 진동수가 1.7 MHz인 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 액적화되어 금속 전구체 액적이 연속적으로 생성되도록 하고, 상기 금속 전구체 액적이 조절기와 필터를 통과한 압축공기에 의해 반응부 상부로 이송되어 반응부 내로 연속적으로 투입되도록 하였다.
- [0061] 이와 동시에, 산소를 포함하는 공기와 증류수가 혼합되어 초음파에 의해 200 μm 이하 크기의 액적화된 미세기포가 연속적으로 생성되도록 하고 상기 미세기포가 반응부 하부로 이송되어 반응부 내로 연속적으로 상기 금속 전구체 액적과 접촉 및 열반응하여 주석 산화물 입자가 연속적으로 합성되도록 하였다. 이어서 합성되는 주석 산화물 입자는 필터/포집부로 연속적으로 이송되었다.
- [0062] 상기 반응부는 지름이 0.03 m 및 높이 1.20 m인 석영관(Quartz tube)이 구비된 것이며, 반응부의 온도는 수직로(Vertical furnace)의 온도조절기를 이용하여 1073K으로 유지되도록 하였다.
- [0063] 이러한 스트림을 갖는 액적/기포 유동반응시스템으로 주석 산화물 입자를 합성하였다. 금속 전구체 액적의 유속(U_c)은 4 l/min로 유지되도록 하였으며, 미세기포의 유속(U_{MB})을 조절변수로 하여 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 l/min로 유지되도록 각각 수행하여, 미세기포의 유속에 따라 합성되는 주석 산화물 입자의 표면 특성, 정성적 특성 등의 변화를 각각 측정하였다.
- [0065] [비교예 1]
- [0066] 실시예 1에서 미세기포를 금속 전구체 액적에 접촉시키지 않고, 미세기포의 접촉 없이 금속 전구체 액적을 그대로 열반응시켜 주석 산화물 입자를 합성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0068] 도 1 및 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 장방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi.)을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 이미지이다. (A : 비교예 1, B : U_{MB} 가 0.4 l/min인 실시예 1, C : U_{MB} 가 0.6 l/min인 실시예 1, D : U_{MB} 가 0.8 l/min인 실시예 1, E : U_{MB} 가 1.0 l/min인 실시예 1) 도 1에서와 같이, 합성된 주석 산화물 입자의 형태는 구형이었으며, 주된 주석 산화물 입자의 평균입도는 300 ~ 800 nm 이었다. 또한 도 5에서와 같이, 금속전구체 액적을 유동화시키기 위한 미세기포의 유속이 없는 비교예 1의 경우에는 합성된 금속 산화물 입자의 표면이 밋밋한 상태를 나타내고 있는 것과 비교하여 미세기포의 유입이 있는 실시예 1의 경우에는 입자의 표면이 잘 발달되어 있는 상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 주석 산화물 입자가 합성된 후에도 입자의 표면의 발달을 위해서 미세기포와 같은 이에 적합한 반응 분위기 등의 조절인자를 포함하는 조건이 필요함을 나타내고 있다.
- [0069] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, MAX-2200 Ultima, Rigaku International Corporation(Japan))를 이용하여 XRD 패턴을 도시한 그래프이다. 도 2에서와 같이, 미세기포가 사용된 실시예 1은 안정적으로 주석 산화물 입자가 합성되는 것을 알 수 있다. 이로부터 미세기포 유속(U_{MB})을 조절함으로써 별도의 소결공정(Calcination process) 없이 연속적으로 주석 산화물 입자를 합성할 수 있는 것을 직접적으로 알 수 있다. 즉, 금속 전구체 액적이 반응부를 통과하면서 반응부 내의 유동층 반응영역에서 금속 산화물 입자로 합성되는데, 이때 미세기포 유속을 조절하여 합성 반응시간을 제어할 수 있으며, 이에 따라 합성되는 금속 산화물 입자의 생산량, 생산효율 및 안정성 모두를 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0070] 도 3 및 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 주석 산화물 입자를 BET 비표면적 측정 장치(BET, Micromeritics, TriStarTMII 3020)를 이용하여 입자의 표면적 등의 다공성 특성을 분석하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 도 3의 N_2 등온흡착분석 결과 그래프에서와 같이, 실시예 1의 경우에 의해 합성되는 주석 산화물 입자는 Type IV의 Hysteresis 루프를 나타내었다. 이는 제조된 주석 산화물 입자가 다공성임을 의미한다. 또한 반응부에 유입되는 미세기포의 유입량이 증가됨에 따라 Hysteresis 루프의 면적 또한 뚜렷이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 반응부에 미세기포의 유입량이 증가됨에 따라 제조된 주석 산화물 입자의 다공성 또한 현저히 증가하는 것을 의미한다.
- [0071] 도 4는 제조된 주석 산화물 입자 내부에 형성된 미세기공의 크기 분포를 나타내는 데이터이다. 도 4에

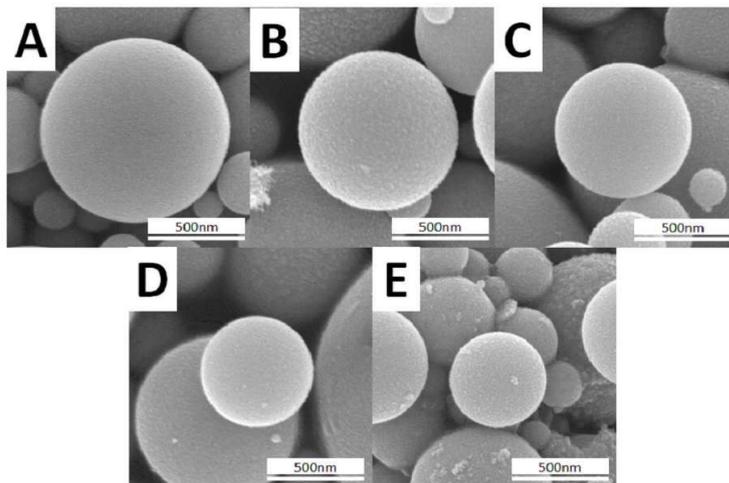
서 확인할 수 있듯이, 반응부에 유입되는 금속 전구체 액적을 미세기포 없이 그대로 반응시킨 비교예 1의 경우에는 미세기공이 매우 적었으나, 금속 전구체 액적을 유동화시키기 위한 미세기포를 사용하는 실시예1의 경우에는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 점차적으로 미세기공의 부피가 증가하였다. 주석 산화물 입자의 내부 기공 크기는 주로 약 3.8 ~ 4.3 nm이었다.

[0072] 도 4 (A)에서와 같이, 주석 산화물 입자 내부에 형성되는 미세기공의 부피가 증가함에 따라 입자의 표면적을 나타내는 BET 면적도 현저히 증가함을 확인할 수 있다. 이는 미세기포를 이용하여 주석 산화물 입자의 미세기공의 부피 및 표면적을 현저히 증가시킴으로써 입자의 반응성과 활성도를 획기적으로 증가시킬 수 있음을 의미한다.

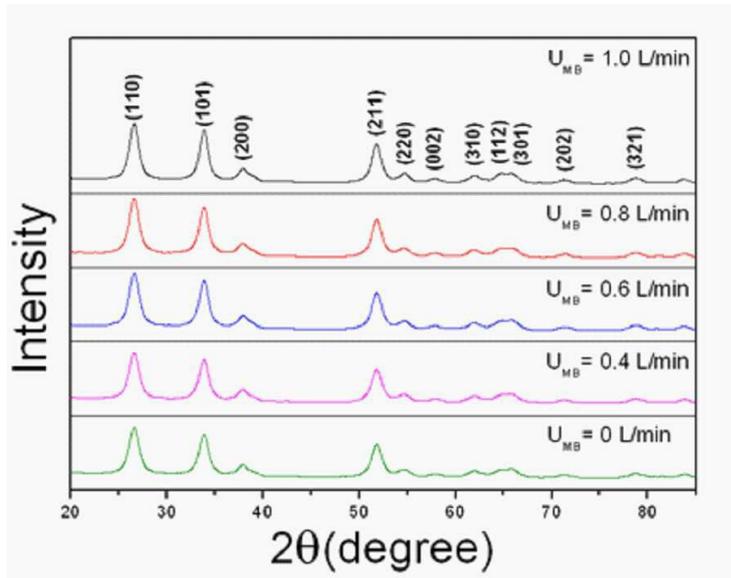
[0073] 도 4 (B)는 반응부 내부에서 금속 전구체 액적을 유동화시키는 미세기포의 유속이 산화주석 분말의 결정크기에 미치는 영향을 나타낸 데이터이다. 주석 산화물 입자의 결정크기는 XRD 자료로부터 Scherrer식에 의해 계산되었으며, 반응부에 유입되는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 점점 더 증가하는 것으로 확인하였다. 이는 관형 반응부 내부에 유입되는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 주석 산화물 입자가 생성되는 과정의 반응시간이 증가하므로, 주석 산화물 입자 결정의 성장시간이 증가하여 결정의 크기가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 주석 산화물 입자의 결정크기는 미세기포의 유입이 없는 비교예 1의 경우에는 11.3 nm이었으나, 미세기포의 유속이 1.0 l/min인 실시예 1의 경우에는 13.5 nm까지 현저히 증가하였다.

도면

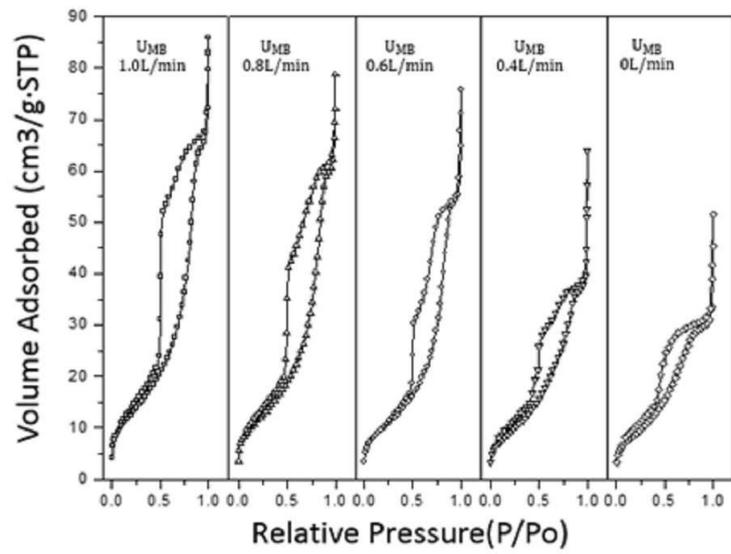
도면1



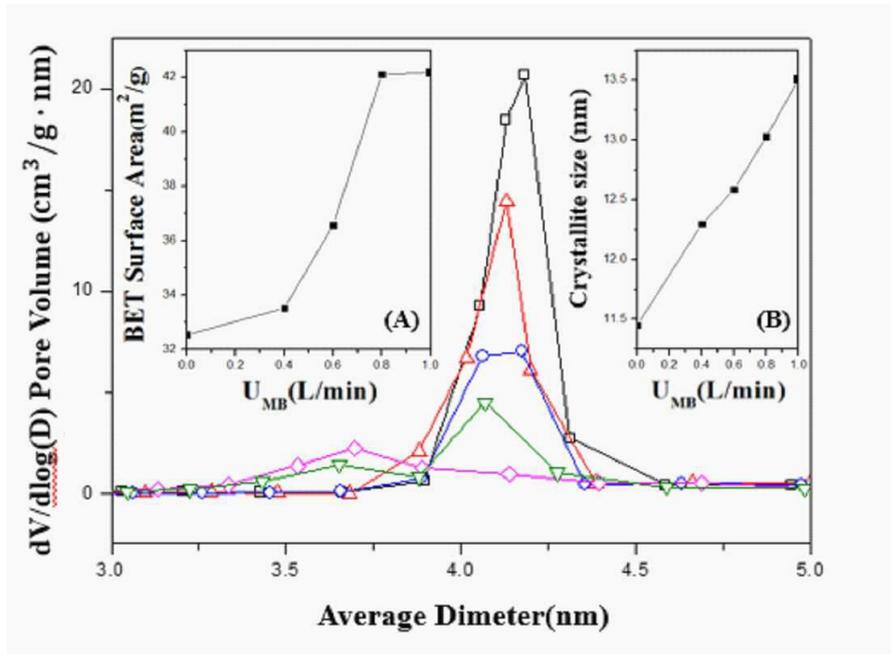
도면2



도면3



도면4



도면5

