

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0021871 (43) 공개일자 2010년02월26일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2008-0080514 (22) 출원일자 2008년08월18일 심사청구일자 2008년08월18일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 박동화 서울특별시 서초구 잠원동 신반포7차아파트 303동 204호 정다운 인천광역시 부평구 부개1동 243-24번지 신성빌라 101호 (74) 대리인 이원희

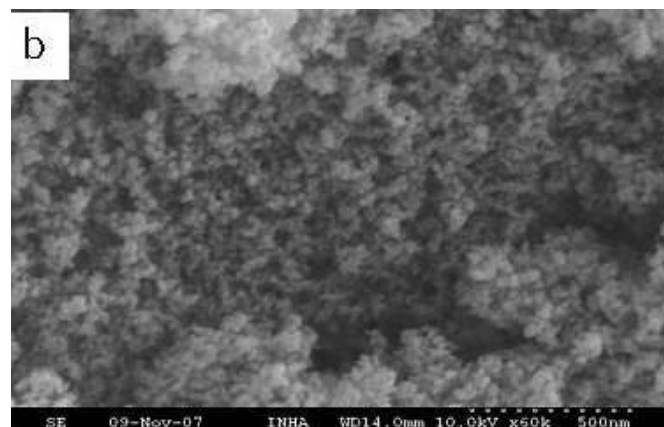
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 열플라즈마를 이용한 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 버블러를 이용하여 사업화주석 및 오염화안티몬을 기화시켜 열플라즈마 제트장치의 반응관에 주입하는 단계(단계 1); 주입된 사업화주석 및 오염화안티몬을 아르곤 가스를 이용하여 발생시킨 열플라즈마 제트로 해리 및 이온화시켜 산소와 반응시킴으로써 안티몬-주석 복합산화물로 재결합시키는 단계(단계 2); 및 생성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각시켜 안티몬-주석 복합산화물 나노입자를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법 및 이에 의해 제조된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말에 관한 것으로, 본 발명에 따른 방법은 도핑형태의 복합산화물을 기화반응을 이용하여 불순물의 제조없이 효과적으로 합성할 수 있으며, 기화반응의 장점으로 인해 20~50 nm 크기의 나노크기를 가지므로, 본 발명에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말은 투명전극, 통전변색장치, 디스플레이, 촉매, 전도성 페인트 등에 사용될 수 있다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 37719-1

부처명 지식경제부

연구사업명 지역혁신센터(RIC)산업

연구과제명 유해폐기물 처리용 열플라즈마 공정시스템 개발

주관기관 인하대학교

연구기간 2008년 03월 01일 ~ 2009년 2월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

버블러를 이용하여 사염화주석 및 오염화안티몬을 기화시켜 열플라즈마 제트장치의 반응관(reaction tube)에 주입하는 단계(단계 1);

주입된 사염화주석 및 오염화안티몬을 아르곤 가스를 이용하여 발생시킨 열플라즈마 제트로 해리 및 이온화시켜 산소와 반응시킴으로써 안티몬-주석 복합산화물로 재결합시키는 단계(단계 2); 및

생성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각시켜 안티몬-주석 복합산화물 나노입자를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 버블러의 온도를 20~30 ℃로 유지하는 것을 특징으로 하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 사염화주석 및 오염화안티몬의 몰비는 0.3~1.1이며, 플라즈마 제트 노즐로부터 20 mm 이내의 위치로 주입하는 것을 특징으로 하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 사염화주석 및 오염화안티몬을 운반하는 캐리어가스는 산소 또는 아르곤을 사용하는 것을 특징으로 하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 냉각은 15~25 ℃의 냉각수로 급냉시키는 수냉 방식을 사용하는 것을 특징으로 하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법.

청구항 6

제1항의 방법으로 제조된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 분말의 평균 입경은 20~50 nm인 것을 특징으로 하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열플라즈마를 이용한 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 안티몬-주석 복합산화물은 안티몬이 도핑형태로 형성되는 n형 반도체이며 안티몬이 낮은 도핑수준에서 복합산화물을 형성하였을 경우 좋은 전기전도성과 함께 가시광선 영역에서 투과성을 가진다. 이러한 성질은 투명전극, 통전변색장치, 디스플레이, 에너지 저장 장치 등에 이용된다. 높은 도핑수준에서 복합산화물을 형성하였을 경우에는 페놀이나 올레핀의 산화반응 및 알켄의 탈수소화반응의 촉매로 사용되고 있다.

[0003] 지금까지 보고된 일반적인 복합산화물의 제조방법은 졸-겔 공정을 주로 사용하였다. 일반적으로 졸-겔이라 함은 유동성을 띤 졸(sol)로부터 반고체와 같은 점탄성 특성을 나타내는 겔(gel)로의 전이를 포함하는 일련의 과정을 일컫는다.

[0004] 졸-겔 공정에서 사용하는 반응물들은 용매에 녹아있는 1nm 이하의 크기를 갖는 분자단위의 화합물들이다. 반응

물(즉, 거대입자의 흙이나 혹은 분자단위의 화합물)과 물이 반응하여 금속 주위에 히드록시(-OH) 작용기를 형성하는 수화반응(hydrolysis)과, 뒤를 이어 두 개의 히드록시 작용기로부터 하나의 물분자가 빠지는 동시에 금속-산소간 결합을 형성하는 축합반응(condensation)을 거쳐서, 반응물과 반응물이 서로 연결되어 자라나는 과정이다.

[0005] 그러나, 상기 졸-겔 공정은 겔 제조 후 첨가된 유기산들을 제거하기 위한 고온 열처리 공정이 다시 필요하다는 문제점이 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 후처리 없이 순수한 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 제조하기 위해 연구하던 중, 고온의 열플라즈마를 이용하여 사염화주석 및 오염화안티몬을 해리 및 이온화하고 재결합하여 불순물이 없는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 합성하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 고온의 열플라즈마를 이용하여 불순물이 없는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 버블러를 이용하여 사염화주석 및 오염화안티몬을 기화시켜 열플라즈마 제트장치의 반응관(reaction tube)에 주입하는 단계(단계 1); 주입된 사염화주석 및 오염화안티몬을 아르곤 가스를 이용하여 발생시킨 열플라즈마 제트로 해리 및 이온화시켜 산소와 반응시킴으로써 안티몬-주석 복합산화물로 재결합시키는 단계(단계 2); 및 생성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각시켜 안티몬-주석 복합산화물 나노입자를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 제공한다.

효 과

[0011] 본 발명에 따른 방법은 도평형태의 복합산화물을 기화반응을 이용하여 불순물의 제조없이 효과적으로 합성할 수 있으며, 기화반응의 장점으로 인해 20~50 nm 크기의 나노크기를 가질 수 있다. 따라서 본 발명에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말은 투명전극, 통전변색장치, 디스플레이, 촉매, 전도성 페인트 등에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명은 버블러를 이용하여 사염화주석 및 오염화안티몬을 기화시켜 열플라즈마 제트장치의 반응관(reaction tube)에 주입하는 단계(단계 1);

[0014] 주입된 사염화주석 및 오염화안티몬을 아르곤 가스를 이용하여 발생시킨 열플라즈마 제트로 해리 및 이온화시켜 산소와 반응시킴으로써 안티몬-주석 복합산화물로 재결합시키는 단계(단계 2); 및

[0015] 생성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각시켜 안티몬-주석 복합산화물 나노입자를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 사용되는 열플라즈마 제트장치는 도 1에 나타난 바와 같이, 사염화주석 및 오염화안티몬을 해리 및 이온화시키기 위한 열원을 공급하는 플라즈마 토치부(1)와; 원료인 사염화주석 및 오염화안티몬을 기화시키기 위한 버블러(2); 사염화주석, 오염화안티몬 및 산소가 주입되며, 사염화주석 및 오염화안티몬이 해리 및 이온화되고 산소와 반응하는 반응 및 냉각관(3); 반응 후 발생하는 폐가스를 배출시키는 배기부(4); 토치부(1)에 전원을 공급하는 전원공급장치(5); 반응가스 라인(6); 토치부에 플라즈마를 발생시키기 위한 플라즈마 가스 라인(7); 및 사염화주석 및 오염화안티몬을 운반하기 위한 운반 가스 라인(8)으로 구성되며, 전원으로는 직류를 사용하고, 전압은 25 V, 전류는 200 ~ 300 A의 범위 내에서 사용한다. 토치부(1)는 텅스텐 음극봉과 양극노즐을 사용하며, 상기 양극노즐과 음극봉 사이에 아르곤 가스를 흘려 플라즈마 제트를 발생시킨다.

또한, 토치부(1)를 열로부터 보호하기 위하여 양쪽의 전극을 수냉시키도록 하고 있다. 반응관(2)은 창이 부착된 스테인리스 이중관으로 되어 있다. 배기부(3)로 배출되는 가스는 스크리버를 통해 정화시켜 처리된다.

[0017] 먼저, 단계 1은 버블러를 이용하여 사염화주석 및 오염화안티몬을 기화시켜 열플라즈마 제트장치의 반응관에 주입하는 단계이다.

[0018] 상기 사염화주석 및 오염화안티몬은 안티몬-주석 복합산화물 합성시 반응물질의 역할을 한다. 이때, 사염화주석 및 오염화안티몬 비점이 낮으므로 상온에서도 쉽게 기화되기 때문에 캐리어 가스로 산소 또는 아르곤을 사용하여 주입하는 것이 바람직하다. 이때 사염화주석 및 오염화안티몬을 일정량으로 주입하기 위하여 버블러를 20~30 ℃ 정도로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 생성되는 안티몬-주석 복합산화물 내의 안티몬 함량을 조절하기 위하여 상기 버블러 내에 오염화안티몬의 농도를 변화시킬 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 사염화주석 및 오염화안티몬은 플라즈마 제트 발생 방향과 수직 방향으로 주입시키는 것이 바람직하다. 이는 고온의 플라즈마 영역에서 사염화주석 및 오염화안티몬을 효과적으로 해리시켜 산소원자와의 결합을 원활하게 해주기 때문이다.

[0020] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 사염화주석 및 오염화안티몬은 분해 및 반응이 원활할 수 있도록 플라즈마 제트 노즐로부터 20 mm 이내의 위치로 주입시키는 것이 바람직하다. 만일 상기 주입 위치가 20 mm를 벗어나게 되면 플라즈마에 따른 분해 및 반응이 바람직하게 일어나지 않는 문제가 있다.

[0021] 다음으로 단계 2는 주입된 사염화주석 및 오염화안티몬을 아르곤 가스를 이용하여 발생시킨 열플라즈마 제트로 해리 및 이온화시켜 산소와 반응시킴으로써 안티몬-주석 복합산화물로 재결합시키는 단계이다.

[0022] 상기 단계에서 사용되는 열원은 직류 열플라즈마 제트장치에 의한 열플라즈마이다. 열플라즈마(thermal plasma)는 직류 아크나 고주파 유도결합 방전을 이용하는 플라즈마 토치에서 발생시킨 전자, 이온, 원자와 분자로 구성된 이온화 기체로, 수천에서 수만 K에 이르는 초고온과 높은 열용량을 가진 고속 제트 불꽃 형태를 띠고 있어서 고체, 액체, 기체와는 전혀 다른 극한적인 물리화학적 특성을 갖는 제 4의 물질의 상태이다.

[0023] 본 발명의 열플라즈마 제트장치에서는 열플라즈마 발생 기체로 아르곤 가스, 공기, 질소 가스를 사용할 수 있고, 특히 아르곤 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 아르곤은 8족 원소이기 때문에 비교적 적은 에너지에 의해서도 전자의 방출이 용이하며 비활성 기체로 화학반응에 거의 영향이 없으므로 열플라즈마의 발생에 가장 널리 사용된다. 열플라즈마 제트장치의 전원공급장치의 음극과 양극의 전기에너지에 의해 아크가 형성되고 열플라즈마 발생기체로 사용된 아르곤 가스에 의하여 약 10,000K의 초고온 플라즈마가 생성된다. 이러한 열플라즈마에 의하여 발생된 초고온의 온도는 열처리방식이나 연소방식에 의해 발생된 온도보다 훨씬 높다. 또한, 아르곤 가스는 다른 반응가스와 반응하지 않아 부산물을 배출하지 않는다.

[0024] 상기 단계에서는 단계 1에서 주입된 오염화안티몬이 상기 열플라즈마 제트장치 내에서 발생하는 열플라즈마에 의하여 해리되어 안티몬 이온으로 이온화되어 도핑형태로 산화주석내에 복합산화물로 합성된다.

[0025] 다음으로 단계 3은 생성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각시켜 안티몬-주석 복합산화물 나노입자를 제조하는 단계이다.

[0026] 상기 단계 2에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물은 냉각에 의해 안티몬-주석 복합산화물 나노분말로 형성된다.

[0027] 이때 냉각 공정은 형성되는 안티몬-주석 복합산화물의 결정화에 영향을 주어 나노크기의 나노입자가 생성될 수 있게 하기 위해 취하는 공정이다. 즉, 합성된 안티몬-주석 복합산화물을 서서히 냉각(이하 서냉이라 한다)시킬 경우에는 안티몬-주석 복합산화물의 입자 크기가 나노 크기 이상으로 증가하게 된다. 따라서, 본 발명에서는 합성된 안티몬-주석 복합산화물을 냉각수로 급냉(이하 수냉이라 한다)시키는 공정이 바람직하다. 이때 냉각수의 온도는 15~25 ℃를 유지하여 기화된 안티몬-주석 복합산화물의 온도를 급격하게 낮추는 것이 필요하다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물을 제공한다.

[0029] 상기 방법에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물은 X선 회절 분석 및 EDX 분석을 통하여 측정한 결과, 염화안티몬이 모두 안티몬 이온으로 해리되어 도핑형태로 산화주석내에 복합산화물로 합성된 것으로 나타났다(도 2 및 도 3 참조), 입도분석 결과 평균 입자 크기가 20~30 nm의 나노분말로 나타났다(도 8 참조).

[0030] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물은 나노크기의 분말이기 때문에 표면적이 넓어 활성을 증가시킬 수 있고, 후처리 없이 간단한 방법으로 불순물 없는 안티몬-주석 복합산화물을 제조할 수 있다. 따라서 본 발명에 따라 제조된 안티몬-주석 복합산화물은 투명전극, 통전변색장치, 디스플레이, 촉매, 전도성 페인

트 등에 사용될 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[0032] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0033] <실시예 1> 열플라즈마를 이용한 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조

[0034] 도 1의 직류 열플라즈마 제트 장치를 이용하여 안티몬-주석 복합산화물을 합성하였다.

[0035] 구체적으로, 원료인 사염화주석과 오염화안티몬을 몰비를 0.8로 하여 버블러에서 기화시킨 다음 산소 또는 아르곤가스를 캐리어 가스로 하여 반응가스인 산소와 함께 플라즈마 제트 반응관에 주입시켰다. 캐리어 가스 유량은 2 L/분으로 고정하였고, 원료를 일정하게 주입하기 위해 버블러의 온도는 25 ℃로 유지하였다. 이때 직류 열플라즈마 제트 장치는 전원은 직류로 전압은 25V, 전류는 300 A로 하고, 열플라즈마 발생기체로 아르곤 가스를 사용하였다.

[0036] 상기 반응관에서 토치부의 양극노즐과 음극봉 사이에 아르곤 가스를 흘려 플라즈마 제트를 발생시키고, 상기 플라즈마를 이용하여 사염화주석과 오염화안티몬을 분해시킨 후 산소와 반응시켜 재결합시키고 급냉함으로써 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 합성하였다. 반응 후 기체는 스크러버를 지나 여과된 후 배출되었다.

[0037] <실시예 2-3> 열플라즈마를 이용한 안티몬-주석 복합산화물 나노분말의 제조

[0038] 사염화주석과 오염화주석의 몰비를 0.3 또는 1.1로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 합성하였다.

[0039] <분석>

[0040] 상기 실시예 1~3에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 X선 회절 분석한 후, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0041] 도 2에 나타난 바와 같이, 생성물의 회절 피크에는 안티몬 및 산화안티몬의 회절 피크는 나타나지 않았으며, 나타난 회절피크는 모두 산화주석인 것으로 나타났다. 이로써 주입된 염화안티몬은 모두 안티몬 이온으로 플라즈마 불꽃내에서 해리되고 도핑형태로 산화주석내에 복합산화물로 합성되었음을 알 수 있다.

[0042] 또한, 상기 실시예 1에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 EDX로 분석한 후, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0043] 도 3에 나타난 바와 같이, 안티몬의 성분을 확인할 수 있었으며, 이로부터 안티몬이 도핑형태로 산화주석내에 복합산화물로 합성되었음을 알 수 있다.

[0044] 나아가, 상기 실시예 1에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말을 상업적으로 사용되는 산화주석 및 산화안티몬 시약과 색깔을 비교하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0045] 도 4에 나타난 바와 같이, 열플라즈마에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물(a)의 색이 산화주석(b) 및 산화안티몬(c)과 달리 청색을 띠는 것으로 보아 성공적으로 도핑형태의 복합산화물이 형성되었음을 알 수 있다.

[0046] 또한, 상기 실시예 1에서 합성된 안티몬-주석 복합산화물 나노분말과 상업적으로 사용되는 산화주석 및 산화안티몬 시약을 열중량분석한 후, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0047] 도 5에 나타난 바와 같이, 생성된 복합산화물의 중량변화가 상업적 산화주석과 유사하며 산화안티몬과 같은 중량 변화가 없으므로 열플라즈마 공정으로 어떠한 산화안티몬의 형성없이 효과적으로 도핑형태의 안티몬-주석 복합산화물을 생성했음을 알 수 있다.

[0048] <실험예> 캐리어 가스에 따른 안티몬-주석 복합산화물의 입경 측정

[0049] 원료이동용 캐리어 가스로서 산소 또는 아르곤을 사용하였을 때에 생성된 안티몬-주석 복합산화물을 전자현미경으로 측정하여 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0050] 또한, 입도 분석한 결과를 도 8에 나타내었다.

[0051] 도 6은 캐리어 가스로서 산소를 사용했을 때의 생성된 안티몬-주석 복합산화물의 전자현미경 사진이며, 도 7은 캐리어 가스로서 아르곤을 사용했을 때의 생성된 안티몬-주석 복합산화물이다.

[0052] 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이, 캐리어 가스로서 산소를 사용할 경우보다 아르곤을 사용할 때 더 작은 입경

크기로 안티몬-주석 복합산화물이 생성됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 8에 나타난 바와 같이, 생성된 안티몬-주석 복합산화물의 입도 분석 결과 캐리어 가스로 아르곤을 사용할 경우 평균입자크기가 19.1 nm로 나타났으며, 캐리어가스로 산소를 사용할 경우 평균입자크기가 31 nm로 나타났다.

[0053] 따라서, 캐리어 가스로서 아르곤을 사용할 때 더 작은 입경크기로 안티몬-주석 복합산화물이 생성됨을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 안티몬-주석 복합산화물의 합성에 사용되는 열플라즈마 장치를 나타내는 사시도이다.

[0055] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 사염화주석과 오염화주석의 물비에 대하여 생성된 안티몬-주석 복합산화물의 X선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0056] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 EDX 그래프이다.

[0057] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 분말을 나타낸 도면이다((a) 안티몬-주석 복합산화물; (b) 산화주석; 및 (c) 산화안티몬).

[0058] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 열중량분석 그래프이다.

[0059] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 원료이동 가스로서 산소를 사용하였을 때 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 전자현미경 사진이다.

[0060] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 원료이동 가스로서 아르곤을 사용하였을 때 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 전자현미경 사진이다.

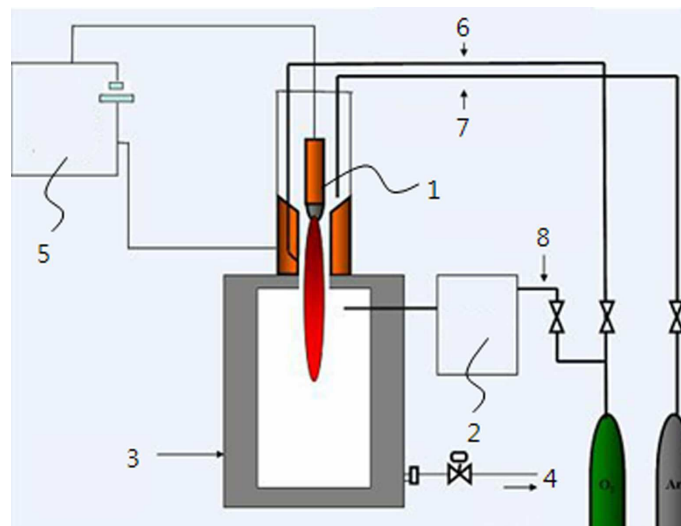
[0061] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 원료이동 가스에 대하여 합성된 안티몬-주석 복합산화물의 분말을 입도분석한 그래프이다.

[0062] <도면 부호에 대한 간단한 설명>

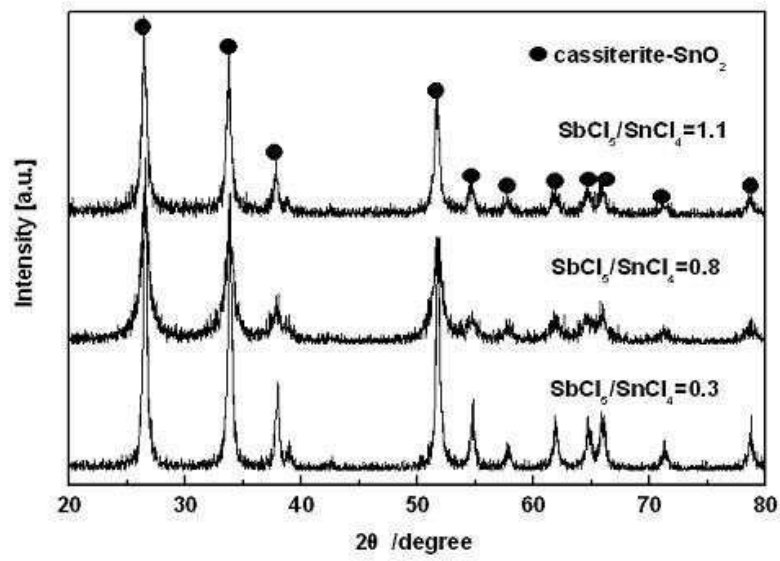
- | | |
|---------------------|-------------|
| [0063] 1: 토치부 | 2: 버블러 |
| [0064] 3: 반응 및 냉각관 | 4: 배기부 |
| [0065] 5: 전원공급장치 | 6: 반응가스 라인 |
| [0066] 7: 플라스마가스 라인 | 8: 캐리어가스 라인 |

도면

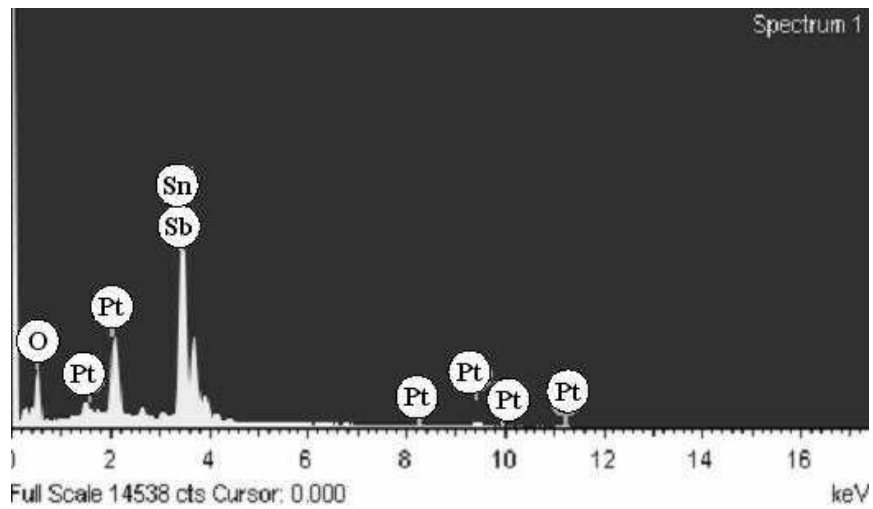
도면1



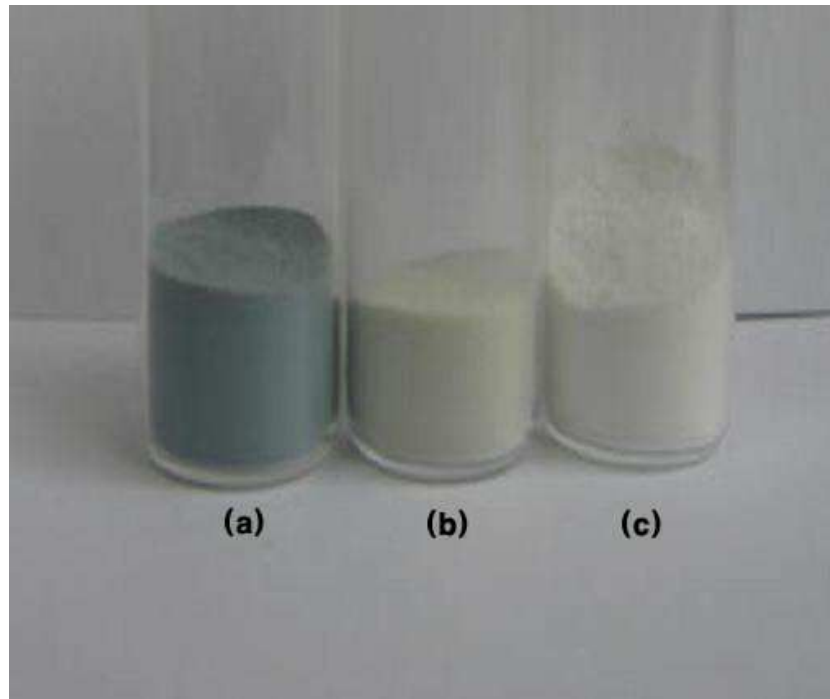
도면2



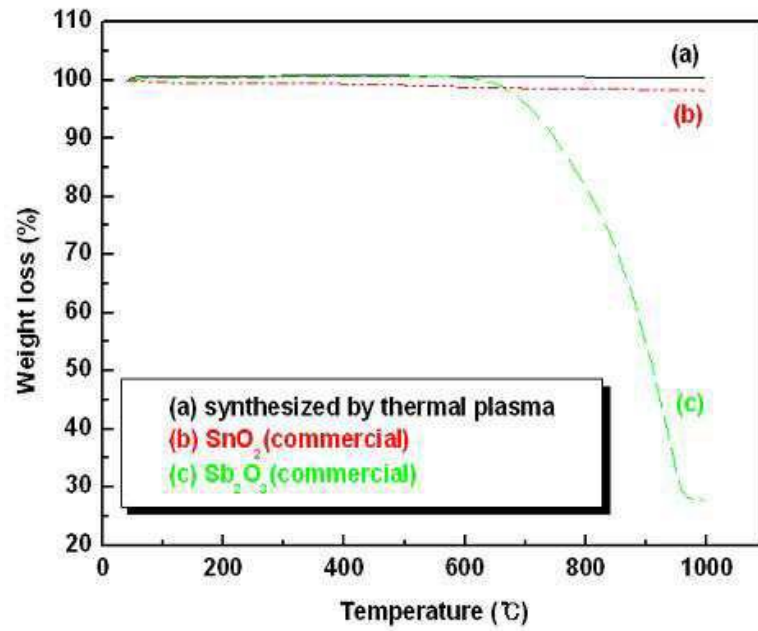
도면3



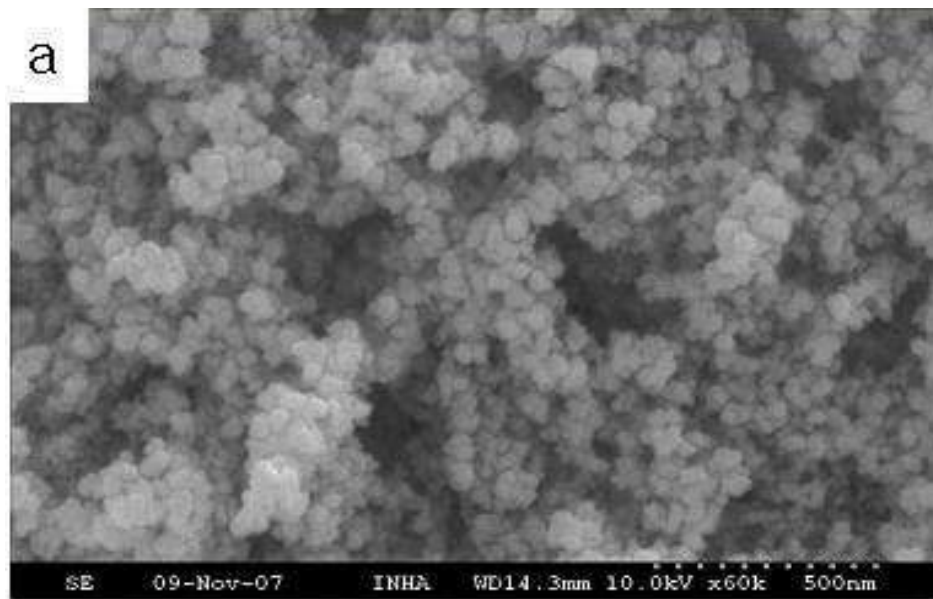
도면4



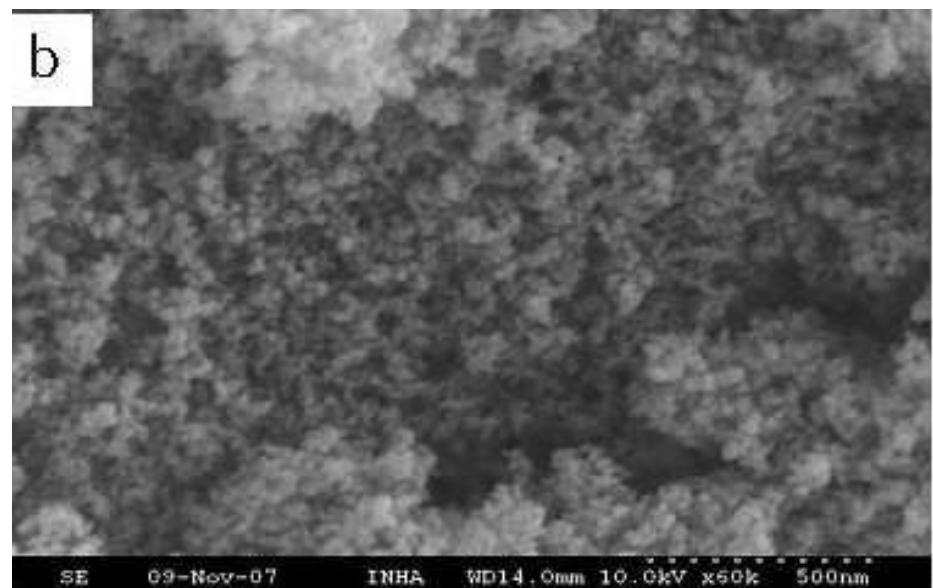
도면5



도면6



도면7



도면8

