



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월07일

(11) 등록번호 10-2635523

(24) 등록일자 2024년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 19/02 (2006.01) *C01G 19/00* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01G 19/02 (2013.01)
C01G 19/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0037072

(22) 출원일자 2022년03월25일

심사청구일자 2022년03월25일

(65) 공개번호 10-2023-0139014

(43) 공개일자 2023년10월05일

(56) 선행기술조사문헌

CN110844976 A*

J MATER SCI: MATER ELECTRON(2017.07.04)*

Applied Catalysis B:
Environmental(2016.08.04)*Materials Science in Semiconductor
Processing(2015.07.23)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박형호

서울특별시 강남구 압구정로29길 23, 208-402 (압구정동, 현대아파트)

김태희

세종특별자치시 시청대로 78, 308동 501호 (보람동, 호러울마을3단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

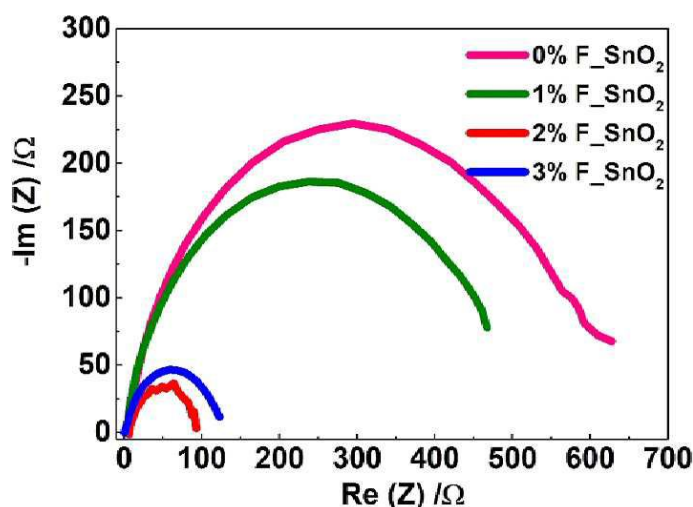
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤, 이를 포함하는 전도성 촉매, 연료전지 전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤, 이를 포함하는 전도성 촉매, 연료전지 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 높은 비표면적을 가지면서도 전기 전도도가 우수하여 전기 촉매로서의 특성이 우수한 산화주석 에어로젤, 이를 포함하는 전도성 촉매와 연료전지 전극 및 전구체 비용을 절감할 수 있으며 비표면적의 저하를 억제할 수 있는 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 4/8647 (2013.01)

H01M 4/9016 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

최하령

서울특별시 강동구 올림픽로 664, 102동 2204호 (천호동, 대우 한강 베네시티)

김영훈

경기도 김포시 중봉로58번길 20, 102-1005 (감정동, 희영아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135252
과제번호	2020R1A5A1019131 (2021-11-0834)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	에어로겔소재연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

졸-겔(sol-gel) 공정 및 이산화탄소 초임계 건조 공정을 수행으로 제조한, 80℃ 이하의 온도에서 루타일(rutile)상 및 나노 기공 구조를 가지는 산화주석(SnO₂) 에어로겔이며,

도펀트(dopant)로 불화주석(SnF₂)을 포함하며,

불화주석의 몰 분율은 1 mol% 내지 10 mol%이고,

비표면적이 250 m²/g 내지 480 m²/g 이며,

하기의 조건식 1) 및 2)를 모두 만족하는 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로겔:

1) 기공률이 50% 내지 99%

2) 밀도가 0.0695 g/cm³ 내지 3.475 g/cm³.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화주석 에어로겔 내 불화주석 도펀트의 몰 분율은 1.0 mol% 내지 3.0 mol%인 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로겔.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화주석 에어로겔은 산화주석의 주석이 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 중 선택된 적어도 하나의 금속 양이온으로 더 도핑된 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로겔.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 도핑된 금속 양이온과 주석 양이온의 합 대비 상기 도핑된 금속 양이온의 몰 분율이 1 mol% 내지 20 mol%인 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로겔.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산화주석 에어로젤의 기공은 평균 기공 크기가 3 nm 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤.

청구항 9

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 산화주석 에어로젤을 포함하는 전도성 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산화주석 에어로젤은 분말 형태인 것을 특징으로 하는 전도성 촉매.

청구항 11

제9항에 따른 전도성 촉매를 포함하는 연료전지용 전극.

청구항 12

1) 산화주석 전구체 및 불소 도펀트 전구체를 알코올과 혼합하고, 에폭사이드(epoxide) 화합물을 첨가하여 나노 기공구조를 갖는 습윤젤(wet-gel)을 형성하는 단계;

2) 상기 습윤젤을 상온에서 숙성하여 추가적인 기공 구조를 형성하고 용매 교환 반응으로 불순물을 제거하는 단계; 및

3) 상기 습윤젤을 이산화탄소 초임계 건조로 수행하는 단계;를 포함하며,

상기 1) 단계의 산화주석 전구체는 염화주석(SnCl_4), 불소 도펀트 전구체는 불화주석(SnF_2)으로서, 염화주석과 불화주석은 불화주석의 몰 분율이 1 mol% 내지 10 mol%가 되도록 혼합하며,

3) 단계를 수행하여 제조한 불화주석(SnF_2)이 도핑된 산화주석(SnO_2) 에어로젤은 80℃ 이하의 온도에서 루타일(rutile)상이고,

비표면적이 250 m^2/g 내지 480 m^2/g 이며, 하기의 조건식 1) 및 2)를 모두 만족하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤 제조방법.

1) 기공률이 50% 내지 99%

2) 밀도가 0.0695 g/cm^3 내지 3.475 g/cm^3 .

청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 1) 단계에서는 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 중에서 선택된 하나 이상

의 도펀트의 전구체를 더 혼합하는 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤 제조방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤, 이를 포함하는 전도성 촉매, 연료전지 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 높은 비표면적을 가지면서도 전기 전도도가 우수하여 전기 촉매로서의 특성이 우수한 산화주석 에어로젤, 이를 포함하는 전도성 촉매와 연료전지 전극 및 전구체 비용을 절감할 수 있으며 비표면적의 저하를 억제할 수 있는 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 국내외에서 전도성 금속 산화물의 전기 전도도를 높이기 위하여 다양한 원소의 도핑이 연구되고 있다. 또한, 이를 포함하는 응용 소자 및 응용 제품들의 개발 연구 또한 다양하게 진행되고 있다.
- [0004] 금속 산화물 전극에 주로 사용되는 주석 산화물(산화주석, SnO₂)은 가장 많이 연구된 전도성 금속 산화물 중의 하나로서, 물리적, 화학적, 전기적 및 광학적인 특성이 우수한 전자 재료로서 많은 주목을 받고 있다.
- [0006] 그러나, 주석 산화물 단독으로 사용하기에는 전기 전도도가 부족하여 전자 재료로서는 전기적 특성이 부족한 면이 있었다. 이를 개선하기 위하여 다양한 양이온 또는 음이온을 도핑하여 전도성을 향상시키는 방향으로 개발이 진행되어 왔다.
- [0008] 도핑된 주석 산화물은 주로 물리적/화학적 증착법을 통하여 제조하고 있지만, 이러한 제조 방법으로는 대면적화하기가 어려우므로, 생산성이 떨어지고, 그 형태 또한 박막 형태에 한정되는 문제가 있었다. 또한, 촉매, 센서 등 다양한 응용 분야에 적용하기에는 비표면적을 높이기 어렵다는 한계점이 있었다.
- [0010] 또한, 비표면적을 높이기 위하여 나노기공 구조체 형태로 주석 산화물을 제조하는 경우에는 높은 기공률을 가지므로 비표면적이 높은 장점이 있지만, 전기 전도도를 향상하는 방법에 관한 연구는 미비한 실정이다.
- [0012] 나노 기공 구조체 중 하나인 에어로젤(aerogel)은 졸-겔(sol-gel) 공정을 기반으로 용액 공정을 통해 합성되고 다양한 공정 조건에 의해서 나노 기공 구조 및 형성되는 구조가 상이하기 때문에 나노 기공 구조체 합성에 많은 어려움이 있다.
- [0014] 또한, 용액상에서 도핑을 하기 위해서는 도핑 전구체와 금속 산화물 전구체와의 반응 속도 조절이 필수적이고 이러한 전구체는 에어로젤의 비표면적을 감소시키는 경향이 있다.
- [0016] 따라서, 효과적으로 금속 산화물 에어로젤에 도핑할 수 있으며, 에어로젤의 비표면적 저하를 최소화할 수 있는 합성 공정의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-2247163호 (2021.05.03. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은 상술한 기술적 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 넓은 비표면적을 가지면서, 박막 외 다양한 형태로 제조가 가능하고 우수한 전기 전도도를 가지는 산화 주석 에어로젤을

제공하는 것이다.

[0020] 또한, 이를 포함하는 다양한 응용 제품인 전기 촉매, 이를 포함하는 연료전지 전극을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 과제는 적은 전구체 비용으로 도핑이 가능하며, 비표면적 저하를 억제하면서도 우수한 전기 전도도를 갖는 산화 주석 에어로젤을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 나노 기공 구조를 갖는 산화주석(SnO_2) 에어로젤로서,

[0024] 도펀트(dopant)로 불화주석(SnF_2)을 포함하며, 불화주석의 몰 분율은 1 mol% 내지 20 mol%인 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤을 제공한다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤 내 불화주석 도펀트의 몰 분율은 1.0 mol% 내지 3.0 mol%일 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 BET 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 산화주석의 주석이 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 중 선택된 적어도 하나의 금속 양이온으로 더 도핑된 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 도핑된 금속 양이온과 주석 양이온의 합 대비 상기 도핑된 금속 양이온의 1 mol% 내지 20 mol%인 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 하기의 조건식 1) 및 2)를 모두 만족하는 것일 수 있다.

[0035] 1) 기공률이 50% 내지 99%

[0036] 2) 밀도가 $0.0695 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.475 \text{ g}/\text{cm}^3$.

[0038] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 80°C 이하의 온도에서 루타일(rutile) 상을 갖는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤의 기공은 평균 기공 크기가 3 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.

[0042] 본 발명은 또한 상기 전기 전도도가 우수한 산화주석 에어로젤을 포함하는 전도성 촉매를 제공한다.

[0044] 바람직하게는, 상기 전도성 촉매에서 상기 산화주석 에어로젤은 분말 형태일 수 있다.

[0046] 본 발명은 또한, 상기 전도성 촉매를 포함하는 연료전지용 전극을 제공한다.

[0048] 본 발명은 또한, 1) 산화주석 전구체 및 불소 도펀트 전구체를 알코올과 혼합하고, 에폭사이드(epoxide) 화합물을 첨가하여 나노 기공구조를 갖는 습윤젤(wet-gel)을 형성하는 단계;

[0049] 2) 상기 습윤젤을 상온에서 숙성하여 추가적인 기공 구조를 형성하고 용매 교환 반응으로 불순물을 제거하는 단계; 및

[0050] 3) 상기 습윤젤을 건조하는 단계;를 포함하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤 제조방법을 제공한다.

[0052] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 1) 단계의 산화주석 전구체는 염화주석(SnCl_4), 불소 도펀트 전구체는 불화주석(SnF_2)으로서, 염화주석과 불화주석은 불화주석의 몰 분율이 1 mol% 내지 20 mol%가 되도록 혼합할 수 있다.

[0054] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 1) 단계에서는 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 중에서 선택된 하나 이상의 도펀트의 전구체를 더 혼합할 수 있다.

[0056] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 3) 단계의 건조 단계는 이산화탄소 초임계 건조로 수행할 수

있다.

발명의 효과

- [0057] 본 발명에 따른 전기 전도도 우수한 산화 주석 에어로젤은 넓은 비표면적을 가지면서도 전기 전도도가 뛰어나 전기 촉매로 사용하거나, 이 전기 촉매를 포함하는 연료전지의 전극 또는 물 전기분해 반응 등의 전극으로 사용하기에 적합한 물리적, 전기적 특성을 가진다. 또한, 박막 외의 다양한 형태로도 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0059] 또한, 본 발명에 따른 산화 주석 에어로젤의 제조방법에 따르면, 적은 전구체 비용으로 도핑이 가능하며, 비표면적의 저하를 억제하면서도 우수한 전기 전도도를 갖는 산화 주석 에어로젤을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따라 제조된 산화주석 에어로젤 내 불화주석 함량 몰비에 따라 달라지는 임피던스를 측정한 그래프이다.
- 도 2a는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화주석 에어로젤 제조방법에 있어서, 주석 전구체와 불소 전구체 간의 몰비를 달리 하여 혼합한 습윤젤의 겔보기를 색을 비교한 사진이다.
- 도 2b는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화주석 에어로젤 제조방법에 있어서, 주석 전구체와 불소 전구체 간의 몰비를 달리 하여 제조한 산화주석 에어로젤의 겔보기 색을 비교한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화주석 에어로젤 제조방법에 있어서, 주석 전구체와 불소 전구체 간의 몰비를 달리 하여 제조한 산화주석 에어로젤의 미세 구조를 SEM 사진(배율: 40,000배)으로 촬영하여 비교한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 본 발명의 구성 및 효과에 대한 상세한 설명에 앞서, 본 명세서에서 사용된 용어의 의미를 명확히 정의하기로 한다.
- [0063] 본 명세서에서, "나노 기공 구조"란 다공성의 조직 구조를 갖는 구조체로서, 그 기공의 평균 크기가 10nm 이하인 구조체를 의미한다.
- [0064] 본 명세서에서, "초임계 건조"란, 습윤젤을 건조 용기에 투입하고, 고온/고압 상태에서 초임계유체를 흘려 넣어 습윤젤의 기공으로 초임계 유체가 유입되며 기공 내 액체가 함침되어 있던 자리에 초임계 유체가 흘러들어가고, 온도와 압력을 서서히 낮추어 상온/상압으로 만들면 초임계 유체가 기체로 바뀌고 그 자리에 대기 중의 공기가 유입되어 결국 기체가 기공 자리를 채워 에어로젤이 되는 건조 방식이다.
- [0065] 본 명세서에서, "이산화탄소 초임계 건조"란, 상기 초임계 건조에서 사용하는 초임계 유체로 초임계 이산화탄소를 사용하는 건조 방법을 의미한다.
- [0067] 이하, 첨부된 도면과 실시예를 들어 본 발명의 바람직한 실시 태양을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0069] 상술한 바와 같이, 종래에는 주석산화물을 전자 재료로 사용하기 위하여 여러가지 방법으로 도핑하였으나, 표면적을 향상시키기 어려운 점이 있었고, 생산할 수 있는 형태 또한 박막으로 제한되는 문제가 있었다. 주석 산화물을 에어로젤 형태로 제조하는 경우에도 도핑되는 금속의 산화물 전구체가 에어로젤의 비표면적을 감소시키므로 소재의 특성이 악화되는 문제가 있었다.
- [0071] 이에, 본 발명자들은 나노 기공 구조를 갖는 산화주석(SnO_2) 에어로젤로서, 도펀트(dopant)로 불화주석(SnF_2)을 포함하며, 불화주석의 몰 분율은 1 mol% 내지 20 mol%인 것을 특징으로 하는 전기전도도가 우수한 산화주석 에어로젤을 제공하여 이와 같은 문제점의 해결을 모색하였다.
- [0073] 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤은 우수한 전기 전도도를 가지면서도 에어로젤로서 넓은 비표면적을 가지므로, 전기 촉매로서의 우수한 활용성을 구현할 수 있는 장점이 있다. 불화주석은 물에 잘 녹는 특성으로 인하여 도핑 시 산화 주석 에어로젤의 특성 변화가 최소화되는 장점이 있다.
- [0075] 상기 도핑된 불화주석의 몰 분율은 산화주석과 불화주석의 합계 몰수 대비 불화주석의 몰수의 백분율을 의미하며, 만일 도핑된 불화주석의 몰 분율이 1 mol% 미만이거나, 몰 분율이 20 mol%를 초과하는 경우 에어로젤의 임피던스 값이 현저하게 상승하여 전자 재료로서의 에어로젤의 특성이 급격하게 악화될 수 있다.

- [0077] 여기서, 불화주석이 도펀트(dopant)이거나, 불화주석이 산화주석 에어로젤 내 도핑(doping)되었다는 것의 의미는 SnO_2 의 결정 구조 내 산소(O) 자리에 불소(F)가 치환되어 있음을 의미한다.
- [0079] 상기 도핑된 불화주석의 몰 분율은 더욱 바람직하게는 1 mol% 내지 10 mol%일 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 도핑된 불화주석의 몰 분율은 1 mol% 내지 3 mol%일 수 있다. 불화주석 도펀트의 몰 분율이 2.0 mol% 부근에서 임피던스의 값이 가장 낮게 형성될 수 있으므로 전기 촉매로서의 특성이 가장 우수하다.
- [0081] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 BET 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다. 본 발명은 에어로젤 제조 과정에 있어서 산화주석의 전구체 및 도펀트 전구체로서 알콕시화물(alkoxide)계 전구체를 사용하지 않고 금속염(metal salt) 전구체를 사용함으로써 제조 과정에서 전구체의 비용 또한 절감할 수 있을 뿐만 아니라 높은 비표면적을 갖는 산화주석 에어로젤을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤은 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상임에 따라서 촉매로 사용 시 그 활성도가 우수한 촉매를 얻을 수 있다. 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 경우, 폐기공의 비율이 높아지고 반응 물질과의 접촉 면적이 감소함에 따라서 촉매로서의 활성이 부족할 수 있다. 반대로 그 비표면적이 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하게 되는 경우, 기계적 물성이 지나치게 약화되어 제조 과정에서 구조가 붕괴되어 비표면적이 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하지 못하게 된다.
- [0083] BET 비표면적은 바람직하게는 약 -196°C 에서 질소 가스를 물리적으로 흡착시켜 흡착된 양을 측정하여 결정된 값이다.
- [0085] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서는, 상기 산화주석 에어로젤은 산화주석의 주석이 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 중 선택된 적어도 하나의 금속 양이온으로 더 도핑된 것일 수 있다.
- [0087] 여기서, 산화주석의 주석이 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta) 중 선택된 적어도 하나의 금속 양이온으로 더 도핑되었다는 것의 의미는, 산화주석(SnO_2)의 결정 가운데 일부가 불화주석(SnF_2)으로 도핑되어 있으며, 산화주석과 불화주석 중 일부는 주석 양이온(Sn^{2+})이 인듐 양이온(In^{3+}), 안티모니 양이온(Sb^{3+}) 및 탄탈륨 양이온(Ta^{5+})으로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0089] 위와 같이 산화 주석의 주석 양이온이 다른 금속 양이온으로 도핑됨으로써 산화주석에 비하여 보다 높은 전기 전도도를 얻을 수 있다. 또한, 이들의 전구체를 적절히 선택하여 제조 공정 비용도 절감할 수 있을 뿐만 아니라
- [0091] 바람직하게는 상기 양이온의 도핑 함량은 도핑된 양이온이 1종인 경우 그 양이온의 몰 분율이 1 mol% 내지 20 mol%일 수 있다. 도핑된 양이온이 2종 이상인 경우, 그 양이온 몰수를 합한 몰 분율이 1 mol% 내지 20 mol%일 수 있다.
- [0092] 만일, 상기 양이온 도펀트의 몰 분율이 1 mol% 미만인 경우 산화주석 에어로젤의 전기 전도도가 저감되는 문제가 있을 수 있으며, 양이온 도펀트의 몰 분율이 20 mol%를 초과하게 되는 경우 산화주석의 비표면적이 떨어지게 되는 문제점이 있을 수 있으므로, 그 몰 분율은 1 mol% 내지 20 mol%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 산화주석 에어로젤 내 양이온 도펀트의 몰 분율은 1 mol% 내지 5 mol%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 mol% 내지 3 mol%일 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 하기의 조건식 1) 및 2)를 모두 만족하는 것일 수 있다.
- [0095] 1) 기공률이 50% 내지 99%
- [0096] 2) 밀도가 $0.0695 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.475 \text{ g}/\text{cm}^3$.
- [0098] 즉, 본 발명은 산화주석 전구체 및 도펀트의 전구체의 선택 및 습윤젤의 건조 방법 등의 공정 선택에 의하여 기공률 및 밀도 범위를 상기와 같이 갖는 나노 기공 구조의 산화주석 에어로젤을 얻을 수 있으며, 상기와 같은 구조를 갖는 산화주석 에어로젤은 종래 기술에 따른 박막 형태의 산화주석 에어로젤에 비하여 현저히 넓은 비표면적을 갖기 때문에(상술한 바와 같음) 우수한 촉매 활성을 갖고 반응 속도를 향상시킬 수 있으며, 적은 양의 촉매 사용이 가능해지는 장점이 있다.
- [0100] 만일 상기 산화주석 에어로젤의 기공률이 50% 미만인 경우에는 비표면적이 저하되어 촉매로서의 활성이 적어질 수 있으며, 기공률이 99%를 초과하면 제조과정 중 그 형태가 붕괴될 수 있으므로 기공률이 99%를 초과하기는 어

렵다.

- [0102] 산화주석 에어로젤의 밀도가 0.0695 g/cm^3 미만인 경우, 기공률 또는 비표면적이 높아지게 되지만, 위에서 언급한 바와 같이 제조 과정에서 구조의 붕괴가 일어나므로 실제 밀도가 0.0695 g/cm^3 미만으로 내려가기 어렵다. 또한, 밀도가 3.475 g/cm^3 를 초과하는 경우에는 기공률 및 비표면적이 지나치게 낮아지게 되므로 촉매로 사용하기에는 특성이 부족하고 과도한 양이 필요하게 되므로 발명의 목적 달성이 어려워진다.
- [0104] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤은 80°C 이하의 온도에서 루타일(rutile) 상을 갖는 것일 수 있다. 바람직하게는 60°C 이하의 온도에서 루타일 상을 갖는 것일 수 있다.
- [0106] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화주석 에어로젤은 80°C 이하의 온도에서 루타일 결정 구조를 가짐으로써 저온에서 결정화가 가능한 효과가 있을 수 있다. 종래의 기술에 따른 산화주석 에어로젤은 200°C 의 온도를 넘어가게 되면 루타일(rutile) 상으로 변화하게 되었는데, 이 경우 높은 온도에 의한 에어로젤 기공구조의 붕괴되므로 발명의 목적을 달성할 수 없었고, 본 발명에 따른 제조방법에 의함으로써 위와 같은 결정상을 유지할 수 있게 되었다.
- [0108] 따라서, 상온에서 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 산화주석 에어로젤의 X레이 회절(XRD) 스펙트럼을 측정하면, 2θ 값이 26.51, 33.82, 51.96인 점에서 피크를 확인할 수 있으며, 각각 (110), (101), (211)의 결정면에 대응하는 것이다.
- [0110] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 산화주석 에어로젤의 기공은 평균 기공 크기가 1 nm 내지 1,000 nm인 것일 수 있다. 본 발명의 산화주석 에어로젤은 나노 기공 구조를 가지므로 평균 기공 크기는 1 μm (1000 nm) 이하이며, 바람직하게는 1 nm 내지 1,000 nm이다. 만일 기공 크기가 100 nm를 초과하는 경우, 기공률에 비하여 비표면적이 적어지게 되므로 부피에 비하여 산화주석 에어로젤의 촉매로서의 활성이 감소하게 되는 문제가 있다. 반대로 평균 기공 크기가 1 nm 미만인 경우, 기공의 크기가 지나치게 작아 반응 물질의 침투가 어려워지게 되므로 실질적인 기공률 또는 비표면적이 낮아지게 되는 문제가 있을 수 있다.
- [0112] 본 발명은 또한, 상기의 산화주석 에어로젤을 포함하는 전도성 촉매를 제공한다. 전도성 촉매란 촉매로서 전기 전도도가 우수한 소재이며, 특히 물 전기분해 등 수소 생산 공정에 효과적으로 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤은 전기 전도도가 우수하면서도 넓은 비표면적, 실질적으로는 BET 비표면적이 넓으므로 우수한 촉매로 사용될 수 있다.
- [0114] 이러한 산화주석 에어로젤은 다양한 형태로 사용될 수 있는데, 바람직하게는 분말 형태일 수 있다. 분말 형태로 사용되는 경우 더욱 넓은 표면적을 제공할 수 있어 바람직하며, 이를 전극에 포함시킬 수 있다.
- [0116] 즉, 연료전지 전극에 본 발명의 산화주석 에어로젤을 포함시킬 수 있으며, 물의 전기분해 공정에 사용되는 전극에 본 발명의 산화주석 에어로젤을 사용할 수도 있다.
- [0118] 그 외에도 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤은 다양한 분야의 전기 전도도가 요구되는 전기 촉매로 사용될 수 있으며, 광 촉매, 가스 센서 등에도 역시 사용될 수 있다.
- [0120] 이하에서는, 상기 산화주석 에어로젤을 제조하는 방법에 대하여 설명하기로 한다. 상기 산화주석 에어로젤을 설명하는 데 있어서 제조방법에 동일하게 설명될 수 있는 부분은 생략하기로 한다.
- [0122] 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤 제조방법은,
- [0123] 1) 산화주석 전구체 및 불소 도펀트 전구체를 알코올과 혼합하고, 에폭사이드(epoxide) 화합물을 첨가하여 나노 기공구조를 갖는 습윤젤(wet-gel)을 형성하는 단계;
- [0124] 2) 상기 습윤젤을 상온에서 숙성하여 추가적인 기공 구조를 형성하고 용매 교환 반응으로 불순물을 제거하는 단계; 및
- [0125] 3) 상기 습윤젤을 건조하는 단계;를 포함한다.
- [0127] 상기 산화주석 전구체 및 불소 도펀트 전구체는 바람직하게는 모두 금속염 형태의 전구체로 투입될 수 있으며, 따라서 종래 기술에 따르면 알콕시화물 형태의 전구체를 사용하던 것과 비교하여 전구체 비용을 절감할 수 있으며, 또한 용액 공정으로 원자 단위의 도핑이 가능한 장점이 있다.
- [0129] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 1) 단계에서 산화주석 전구체는 염화주석(SnCl_4)일 수 있다. 또한

불소 도펀트 전구체는 불화주석(SnF_2)일 수 있다.

- [0130] 이 때, 산화주석 전구체와 불소 도펀트 전구체의 혼합 비는, 염화주석과 불화주석의 몰수 총합 대비 불화주석의 몰 분율이 0 mol% 내지 20 mol%가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다. 이렇게 혼합하였을 때 최종적으로 얻어진 산화주석 에어로젤에서 불화주석의 도핑 함량이 0 mol% 내지 20 mol%가 되는 것이며, 그에 따른 효과는 위에서 설명한 바와 동일하다.
- [0132] 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 1) 단계에서는 인듐(In), 안티모니(Sb) 및 탄탈륨(Ta), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 지르코니아(Zr), 리튬(Li), 이트륨(Y), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 란타넘(La), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co) 중에서 선택된 하나 이상의 도펀트의 전구체를 더 혼합할 수 있다. 바람직하게는 이들 금속 양이온 전구체는 알콕사이드 화합물 대신 금속염 형태의 화합물일 수 있다.
- [0134] 예컨대, 인듐 전구체는 염화 인듐(InCl_3), 안티모니 전구체는 염화 안티모니(SbCl_3), 그리고 탄탈륨 전구체는 염화 탄탈륨(TaCl_5)일 수 있다.
- [0136] 이들 양이온 전구체는 바람직하게는 상기 양이온들의 몰수 전체 합과 주석 양이온의 몰수의 합 대비 상기 양이온들의 몰수 전체 합이 1 mol% 내지 20 mol%가 되도록 혼합할 수 있다. 금속 양이온 도펀트의 몰 분율의 범위에 따른 효과 차이는 상술한 바와 동일하다.
- [0138] 상기 1) 단계에서 첨가되는 에폭사이드 화합물은 양성자 포착제의 역할을 수행하며, 바람직하게는 산화 프로필렌(propylene oxide)일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 에폭사이드 화합물의 첨가량은 바람직하게는 0.01 mol 내지 1 mol 일 수 있다. 바람직하게는 상기 에폭사이드 화합물의 첨가량은 산화주석 전구체에 대하여 몰 분율로 7배 내지 12배일 수 있다. 그러나 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 다른 제조 조건에 따라서 에폭사이드 화합물의 첨가량은 달라질 수 있다.
- [0140] 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 1) 단계에서 습윤 젤 형성을 위하여 상기 산화주석 전구체와 불소 도펀트 전구체와 함께 혼합되는 알코올은 바람직하게는 에탄올일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이 단계에서 습윤 젤이 형성되며, 이는 나노 기공구조를 가지고 상기 나노 기공 내에 알코올이 침투한 구조를 갖게 된다.
- [0142] 상기 2) 단계를 통하여 나노 기공구조가 추가적으로 확장되어 기공이 확장되고 기공률 및 비표면적이 상승하게 되는 효과가 있다. 숙성은 바람직하게는 1일 이상 수행하는 것이 바람직하나, 생산성 및 경제성을 위하여 최대 3일 이내로 제한함이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 40시간 이내로 숙성함이 바람직하다.
- [0144] 또한, 상기 2) 단계에서 용매 교환을 통하여 불순물을 제거할 수 있으며, 이 때 용매 교환은 물과 아세톤을 사용하여 확산을 이용한 방법으로 수행할 수 있다. 바람직하게는 상기 용매 교환은 3회 이상 수행함이 바람직하며, 숙성 시간과 마찬가지로 생산성 및 경제성을 위하여서는 최대 5회 이하로 수행함이 바람직하다.
- [0146] 상기 3) 단계를 통하여 습윤 젤이 건조되어 에어로젤이 형성되게 된다. 습윤 젤의 건조는 바람직하게는 초임계 건조 방식으로 수행할 수 있다. 초임계 건조 방식으로 수행하여 초임계 유체는 액체가 기체로 변하면서 표면장력이 변화하여 에어로젤의 내부 나노 기공 구조를 변화시키는 문제가 없기 때문에 내부 구조를 유지 하기에 유리하므로 바람직하다.
- [0148] 더욱 바람직하게는 상기 초임계 건조는 이산화탄소 초임계 건조일 수 있다. 이는 이산화탄소 초임계 유체를 나노 기공 구조 내부로 흘러 넣어 초임계 건조를 수행하는 것으로서, 이산화탄소의 표면장력이 극히 낮기 때문에 에어로젤의 나노 기공 구조를 유지하는 데 있어서는 가장 바람직한 초임계 유체이다. 그러나, 반드시 이산화탄소 초임계 유체를 활용하여야 하는 것은 아니며, 초임계 건조의 취지에 부합하는 초임계 유체는 산화 주석과 직접 반응하는 것이 아닌 이상 어느 것이든 활용 가능하다.
- [0150] 이하에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성에 따른 효과를 보다 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 실시예들은 본 발명의 구성 및 효과가 적용되는 예시적인 태양에 불과하며, 본 발명의 범위는 발명의 기술적 사상을 헤치지 않는 범위 내에서 구성을 변경, 생략 또는 부가하여 실시하는 것까지 포괄하는 것으로서, 통상의 기술자는 발명의 목적에 따라서 통상의 창작 능력을 발휘하여 위와 같이 용이하게 구성을 변경, 생략 또는 부가할 수 있을 것이다.
- [0152] 실시예 1: 산화주석 에어로젤의 제조

[0153] 주석 전구체로서 염화 주석(SnCl_4) 3.49g(13.4 mmol) 및 불화 주석(SnF_2) 0.042g(0.268mmol)을 혼합하였다. 이 때, 불화 주석의 몰 분율이 2 mol%가 되도록 혼합하였다. 상기의 분말 혼합물을 에탄올에 혼합한다.

[0155] 상기의 분말 혼합물 100 중량부에 대하여 90 중량부로 산화 프로필렌을 더 혼합하여 반응시켰다. 이 혼합물이 굳어져서 습윤 젤 형태가 되도록 한 후, 얻어진 습윤 젤은 상온에서 1일 동안 숙성시켜 추가적인 기공 구조를 형성하였다.

[0157] 이렇게 하여 형성된 습윤젤 내에 함침되어 있는 에탄올을 용매 교환을 수행하여 내부 기공 구조에 포함되어 있는 불순물을 제거하였다. 용매 교환은 총 3회 수행하였다.

[0159] 그 후, 이산화탄소 초임계 건조(60°C 및 130 기압 조건)를 수행하여 습윤젤을 건조하여 에어로젤을 얻었다.

[0161] 실시예 2 내지 6: 산화주석 에어로젤의 제조

[0162] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 산화주석 에어로젤에 포함된 불화주석의 몰 분율을 각각 하기 표 1에 표시한 것과 같이 달리하여 산화주석 에어로젤을 제조하였다.

표 1

구분	불화주석 몰 분율
실시예 1	2 mol%
실시예 2	1 mol%
실시예 3	3 mol%
실시예 4	4 mol%
실시예 5	6 mol%
실시예 6	8 mol%

[0165] 비교예 1: 산화주석 에어로젤의 제조

[0166] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 불화주석 도펀트를 첨가하지 않고 산화주석 에어로젤을 제조한 점을 다르게 하였다.

[0168] 비교예 2: 산화주석 에어로젤의 제조

[0169] 비교예 1과 동일하게 실시하되, 염화인듐 산화주석과의 혼합물 내 2 mol%의 몰 분율로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 달리 하여 산화주석 에어로젤을 제조하였다.

[0171] 비교예 3: 산화주석 에어로젤의 제조

[0172] 비교예 1과 동일하게 실시하되, 염화안티모니를 산화주석과의 혼합물 내 2 mol%의 몰 분율로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 달리 하여 산화주석 에어로젤을 제조하였다.

[0174] 실험예 1: 겔보기 색의 관찰

[0175] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조한 산화주석 에어로젤 제조 과정에서 얻어진 습윤젤 및 이를 숙성, 용매교환 및 건조하여 얻어진 에어로젤 분말을 각각 촬영하여 그 겔보기 색을 관찰하였다. 각 시료는 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.

[0177] 도 2a 및 도 2b를 관찰하면, 불화주석의 도핑 함량이 늘어날수록 짙은 노란색을 띠는 것을 알 수 있다.

[0179] 실험예 2: 미세구조의 관찰(SEM 사진)

[0180] 비교예 1, 실시예 2, 실시예 1 및 실시예 3 에 따른 산화주석 에어로젤의 미세 구조를 SEM으로 관찰하고, 그 결과를 촬영하여 도 3 에 나타내었다.

[0182] 도 3을 참조하면, 불화주석을 도핑하였음에도, 도핑 함량이 늘어남에도 불구하고 미세 구조에서 큰 차이가 없어 본 발명에 따른 산화주석 에어로젤 제조방법에 의하면 도핑에 의한 미세구조의 훼손 없이 높은 비표면적 및 기공률을 갖는 에어로젤을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0184] 실험예 3: 임피던스의 측정

[0185] 또한, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라서 제조된 산화 주석 에어로젤의 임피던스를 전기화학 방식으로 측정

하여 그 그래프를 도 1에 나타내었다. 도 1을 확인하면, 실시예 1 즉 불화주석의 도핑 함량이 2 mol%일 때 가장 낮은 임피던스를 가지므로 우수한 전기 전도도를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0187] 또한, 비교예 1은 임피던스가 가장 높았으며, 도핑 함량이 2 mol% 미만인 실시예 2 및 도핑 함량이 3 mol%를 초과하는 실시예 2 또한 임피던스가 현저히 높으므로 전자 재료로서 특성이 부족함을 알 수 있었다.

[0189] 실험예 4: BET 비표면적의 측정

[0190] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라서 제조된 산화 주석 에어로젤의 BET 비표면적 측정하여 그 그래프를 도 4에 나타내었다. BET는 -196°C 에서 질소가스(N_2)의 물리적 흡착을 통해 비표면적 측정하는 것으로 도 4를 확인하면 불소의 도핑 함량에 따라 비표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 실험예 5: XRD 스펙트럼의 측정

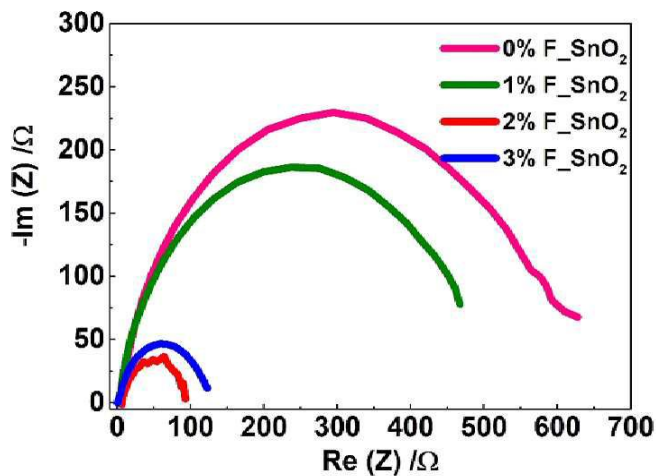
[0193] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라서 제조된 산화 주석 에어로젤의 X레이 회절 실험을 수행하여 그 스펙트럼을 각각 비교하였다. 얻어진 XRD 스펙트럼은 도 5에 나타내었다.

[0195] 도 5를 참조하면 불소의 도핑에 따라 XRD 스펙트럼에 변화가 없음을 확인하였고 이는 불소 도핑을 하더라도 주석산화물이 같은 루타일 상을 갖고 60°C 의 합성 공정에서도 높은 결정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

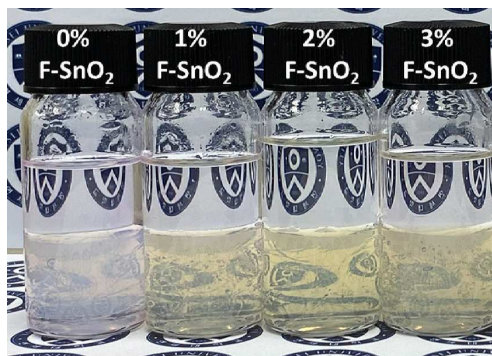
[0197] 삭제

도면

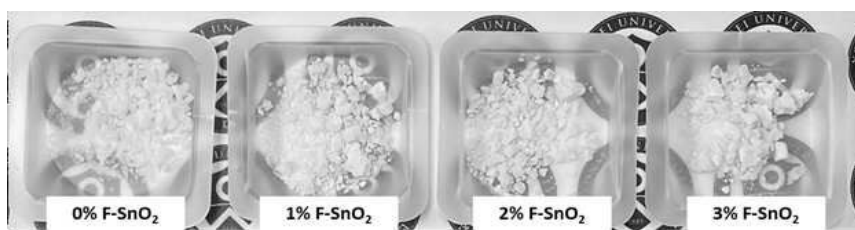
도면1



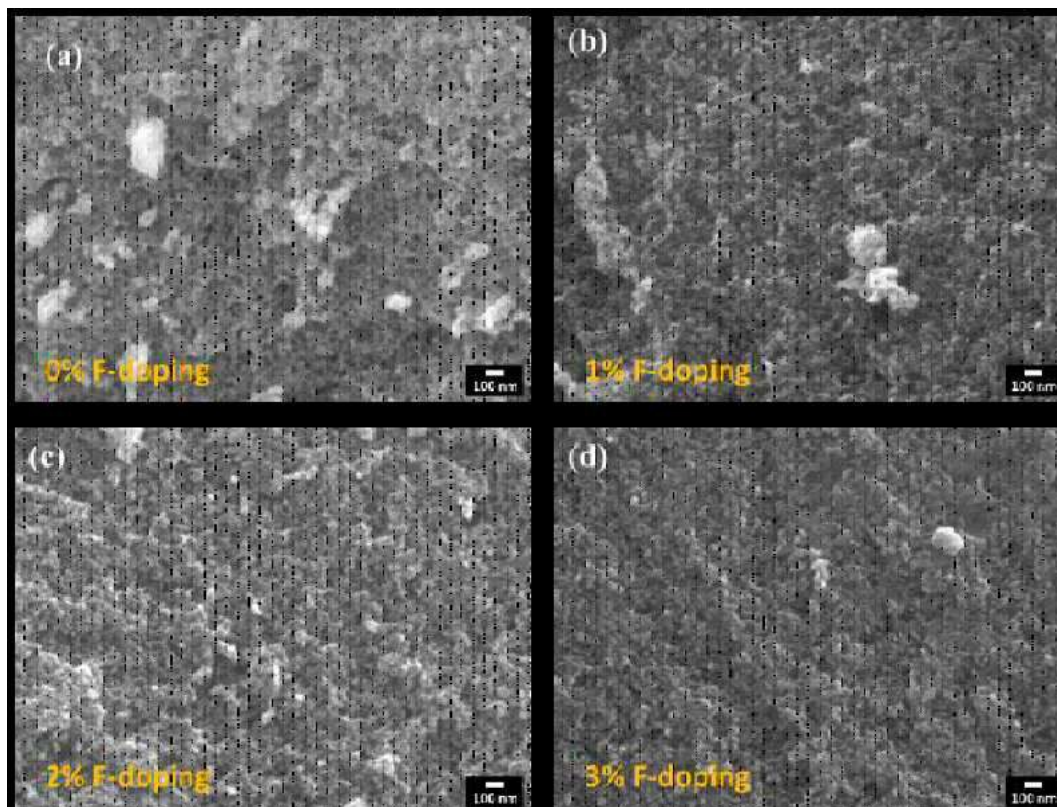
도면2a



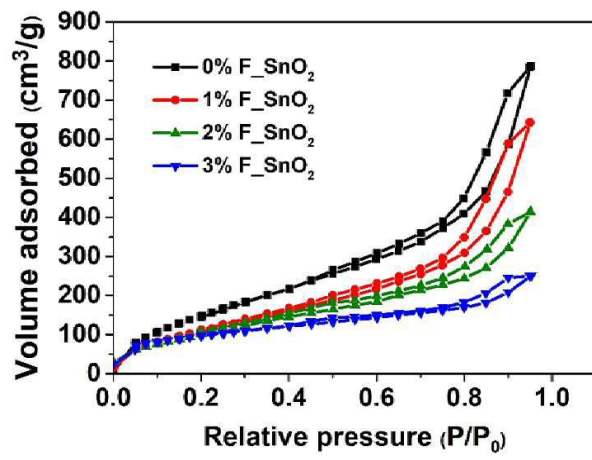
도면2b



도면3



도면4



도면5

