



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월10일
(11) 등록번호 10-1647001
(24) 등록일자 2016년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/02 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01G 39/02 (2013.01)
B01J 6/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0083460

(22) 출원일자 2015년06월12일

심사청구일자 2015년06월12일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,
Vol.112, P. 276-283 (2015.02.01)*

Chemical Physics Letters Vol.418, Issues 1-3,
P. 105-108 (2005.11.10)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호
(수내동, 푸른마을 아파트)

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732(서천동, 경
희대학교국제캠퍼스 화학공학과)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 13 항

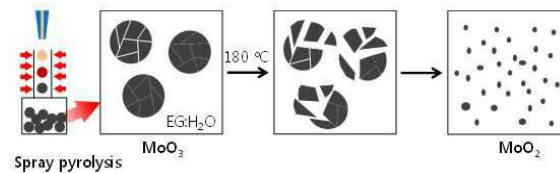
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 몰리브덴 염을 제1 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 수득하는 단계; 및 (d) 상기 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 제2 극성 용매에 용해시킨 후 용매열(solvothermal) 반응시켜 몰리브덴 산화물 나노 입자를 수득하는 단계;를 포함하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

하수윤

경기도 수원시 영통구 웰빙타운로 20(이의동, 호반가든하임)

최한슬

서울특별시 구로구 시흥대로163길 17-5, 601호(구로동, 허브빌)

김우식

서울특별시 송파구 오금로32길 10, 2동 106호 (송파동, 미성아파트)

윤성필

경기도 성남시 분당구 탄천로 95, 418동 1902호 (이매동, 아름마을두산아파트)

한중희

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동, 한국과학기술연구원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2E24842-14-055

부처명 한국과학기술연구원

연구관리전문기관 한국과학기술연구원

연구사업명 기관고유사업 위탁과제

연구과제명 메탄 부분산화용 고성능 세라믹 전극 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 몰리브덴 염을 제1 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계;
- (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 다결정질 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 수득하는 단계; 및
- (d) 상기 다결정질 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 제2 극성 용매에 용해시킨 후 용매열(solvothermal) 반응시켜 몰리브덴 산화물 나노 입자를 수득하는 단계;를 포함하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 극성 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸설폭사이드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액의 농도가 0.05M 내지 0.5M인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 운반 가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 450℃ 내지 650℃인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 몰리브덴 산화물 마이크로 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 극성 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제2 극성 용매가 상기 증류수 및 상기 환원성 용매가 각각 1 내지 3 : 1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 560°C 내지 640°C 이고,

상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응을 적어도 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 460°C 내지 540°C 이고,

상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응을 적어도 1시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응 온도가 100°C 내지 300°C 인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물 나노 입자가 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의

제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 1$ 이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용매열(solvothermal) 반응에 의한 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 삼산화몰리브덴(MoO_3)은 반도체 재료, 전계 방출재(field emitter), 통전 변색성 재료, 광변색 재료, 및 가스 센서로서 사용되고 있다. 종래에는 순수 삼산화몰리브덴을 나노로드, 나노벨트, 및 나노섬유 등 여러 형태로 합성하였다.

[0003] 삼산화몰리브덴은 수소 처리에 의해 환원되어 이산화몰리브덴으로 전환될 수 있다. 이산화몰리브덴은 탄화수소 화합물의 부분 산화 시 황산 내성 및 코크스 저항성으로 인해 연료개질 촉매, 고체산화 연료 배터리의 선택적 양극재 물질 등으로 각광받고 있다.

[0004] 일반적으로, 몰리브덴 산화물은 열수법과 용매열 합성법으로 120°C 내지 200°C 에서 합성된다. 열수법과 용매열 합성법은 세라믹 전구체의 용해도 조절이 쉽고, 고순도 입자를 제조할 수 있으며, 온도, 압력, 전구체 농도, 시간 등에 따라 입자의 크기와 형태를 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 다만, 대량 생산 시 입자의 크기가 불균일하고 수득률도 $1\text{g}/\text{batch}$ 에 미치지 못하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 형태가 균일한 몰리브덴 산화물 나노 입자를 대량으로 제조하기 위한 합성법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 입도가 균일한 몰리브덴 산화물 나노 입자를 단시간 내에 대량으로 생산할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기과 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 (a) 몰리브덴 염을 제1 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 수득하는 단계; 및 (d) 상기 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 제2 극성 용매에 용해시킨 후 용매열(solvothermal) 반응시켜 몰리브덴 산화물 나노 입자를 수득하는 단계;를 포함하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 극성 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올,

락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸술폭시드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체 용액의 농도가 0.05M 내지 0.5M일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 운반 가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 450℃ 내지 650℃일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 몰리브덴 산화물 마이크로 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 극성 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 극성 용매가 상기 증류수 및 상기 환원성 용매가 각각 1 내지 3 : 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 560℃ 내지 640℃이고, 상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응을 적어도 10시간 동안 수행할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 460℃ 내지 540℃이고, 상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응을 적어도 1시간 동안 수행할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 상기 용매열 반응 온도가 100℃ 내지 300℃일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 산화물 나노 입자가 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0020] [화학식 1]

[0021] MoO_{3-x}

[0022] 상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 1$ 이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법은 분무 열분해 방법과 용매열 합성 방법을 병용함으로써 표면적이 크고 입도 분포가 균일한 몰리브덴 산화물 나노 입자를 고순도로 대량 생산할 수 있다.

[0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 용매열 반응 시간에 대한 몰리브덴 산화물 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 용매의 조성비에 대한 몰리브덴 산화물 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 용매열 반응 시간에 대한 몰리브덴 산화물 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 산화물 나노 입자의 흡착, 탈착 성능 평가 및 BET 표면 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로

구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0028] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예는 (a) 몰리브덴 염을 제1 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 수득하는 단계; 및 (d) 상기 몰리브덴 산화물 마이크로 입자를 제2 극성 용매에 용해시킨 후 용매열(solvothermal) 반응시켜 몰리브덴 산화물 나노 입자를 수득하는 단계;를 포함하는 몰리브덴 산화물 나노 입자의 제조방법을 제공한다.

[0030] 상기 (a)단계에서, 몰리브덴 염을 제1 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조할 수 있다.

[0031] 상기 몰리브덴 염이 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘(CaMoO_4), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨(NaMoO_4), 몰리브덴 염화물(MoCl_5 , MoCl_3 , MoOCl_4), 몰리브덴산 암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 몰리브덴산 암모늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 상기 제1 극성 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸설폭시드, 증류수, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는, 증류수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 전구체 용액의 농도는 0.05M 내지 0.5M일 수 있고, 바람직하게는 0.1M 내지 0.5M일 수 있다. 상기 전구체 용액의 농도가 0.05M 미만이면 Mo 이온이 충분하지 않아 구상의 몰리브덴 산화물 입자를 합성하기 어렵고, 0.5M 초과이면 합성된 몰리브덴 산화물 입자의 형태와 크기가 불균일해질 수 있다.

[0034] 상기 (b) 단계에서, 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무시킬 수 있다.

[0035] 상기 전구체 용액을 담지한 용기는 일정 주파수를 가지는 복수의 진동자를 구비하므로, 상기 진동자에 의해 상기 전구체 용액의 표면에서 에어로졸이 생성될 수 있다. 상기 에어로졸은 운반 가스에 의해 배관 등을 따라 이동하여 반응기 내부로 분무될 수 있다.

[0036] 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 질소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 운반 가스의 유속에 따라 반응물인 상기 에어로졸의 반응기 내 체류 시간이 결정되므로, 생산성을 고려하여 상기 체류 시간이 약 2초가 되도록 상기 운반 가스의 유속을 조절할 수 있다.

[0037] 상기 (c) 단계에서, 분무된 상기 에어로졸이 일정 온도로 가열된 상기 반응기 내부를 통과하면서 건조, 축소, 용매 침전, 고체 반응, 및 소결되어 몰리브덴 산화물 마이크로 입자가 합성 및 수득될 수 있다.

[0038] 상기 열분해 온도는 300℃ 내지 650℃, 바람직하게는 450℃ 내지 650℃, 더욱 바람직하게는, 500℃ 내지 600℃ 일 수 있다. 상기 열분해 온도가 450℃ 미만이면 전구체 용액이 완전히 열분해되지 않아 몰리브덴 산화물 입자를 합성하기 어렵고, 650℃ 초과이면 몰리브덴 산화물 입자의 형태가 구형에서 벗어나 불균일해질 수 있다.

[0039] 상기 (a) 및 (b) 단계에서 동종의 극성 용매와 동종의 운반 가스를 사용하는 경우, 예를 들어, 상기 극성 용매와 상기 운반 가스로 각각 증류수와 질소를 사용하는 경우, 상기 (c) 단계에서 합성 및 수득되는 몰리브덴 산화물 마이크로 입자가 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.

- [0040] 한편, 상기 (d) 단계에서, 상기 폴리브덴 산화물 마이크로 입자를 제2 극성 용매에 용해시킨 후 용매열(solvothermal) 반응시켜 폴리브덴 산화물 나노 입자를 수득할 수 있다.
- [0041] 상기 제2 극성 용매가 증류수 및 환원성 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0042] 상기 환원성 용매의 종류는 상기 (c) 단계에서 수득된 삼산화몰리브덴(MoO_3) 마이크로 입자를 일정 조건 하에서 이산화몰리브덴(MoO_2) 나노 입자로 순차적으로 환원시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 환원성 용매가 디올(diol)류, 폴리올(polyol)류, 글리콜(glycol)류, 글리콜에테르류 화합물, 글리세롤, 글루코스, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 아스코르브산, 시트르산, 하이드라진수화물(hydrazine hydrate), 소듐하이드라이드, 하이드로퀴논, 소듐보로하이드라이드, 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글리콜일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 제2 극성 용매가 상기 증류수 및 상기 환원성 용매가 각각 1 내지 3 : 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 증류수보다 환원성 용매의 비율이 높은 경우, 오히려 Mo_4O_{11} 과 같은 중간물 또는 부산물이 생성되어 폴리브덴 산화물 나노 입자로의 환원 수율이 저하될 수 있다.
- [0044] 상기 환원성 용매가 에틸렌글리콜인 경우, 상기 에틸렌글리콜이 가열에 의해 글리콜알데히드로 전환되고, 삼산화몰리브덴 마이크로 입자가 상기 글리콜알데히드에 의해 이산화몰리브덴으로 환원될 수 있다. 사방정계(orthorhombic) 삼산화몰리브덴(Pbnm, $a = 3.697 \text{ \AA}$, $b = 13.864 \text{ \AA}$, $c = 3.963 \text{ \AA}$)이 단사정계(monoclinic) 이산화몰리브덴(P21/c, $a = 5.6 \text{ \AA}$, $b = 4.85 \text{ \AA}$, $c = 5.53 \text{ \AA}$)보다 큰 단위 격자(unit cell)를 가져 상기 단위 격자의 부피의 약 34%가 삼산화몰리브덴의 이산화몰리브덴으로의 상 전이에 의해 전환될 수 있기 때문에, 삼산화몰리브덴 마이크로 입자의 용액을 가열하는 경우 열팽창에 의해 다결정질 삼산화몰리브덴 마이크로 입자가 결정 입자 경계를 따라 분해될 수 있고, 분해된 결정질 입자가 용매열 크래킹(cracking)에 의해 분쇄될 수 있다.
- [0045] 상기 용매열 반응 온도는 100°C 내지 300°C , 바람직하게는 150°C 내지 200°C 일 수 있다. 상기 용매열 반응 온도가 100°C 미만이면 제2 극성 용매 중 증류수 성분이 증발할 수 없고, 300°C 초과이면 생성물인 나노 입자의 크기와 형상의 균일도가 저하될 수 있다.
- [0046] 상기 폴리브덴 산화물 나노 입자는 상기 삼산화몰리브덴 마이크로 입자가 용매열 반응에 의해 환원되면서 입자의 크기가 현저히 감소된 것으로서, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] MoO_{3-x}
- [0049] 상기 화학식 1에서 X 가 $0 < X \leq 1$ 의 범위를 만족하는 실수일 수 있고, 바람직하게는 X 가 1일 수 있다. 즉, 상기 삼산화몰리브덴 마이크로 입자의 환원 반응이 진행됨에 따라 다양한 몰 비의 폴리브덴 산화물 나노 입자가 순차적으로 또는 동시에 생성될 수 있으나, 바람직하게는 최종 생성물이 이산화몰리브덴(MoO_2) 나노 입자일 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도를 상기 범위 내에서 상이하게 조절함으로써 입자의 크기가 상이한 삼산화몰리브덴 마이크로 입자를 수득할 수 있고, 이에 따라, 후속하는 용매열 반응 단계에서 일정 온도 이상의 이산화몰리브덴 나노 입자를 수득하는데 필요한 반응 시간을 상이하게 조절할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 열분해 온도가 560°C 내지 640°C (약 600°C)인 경우 상기 용매열 반응을 적어도 10시간, 바람직하게는 10시간 내지 12시간 동안 수행할 수 있다. 상기 반응 시간이 10시간 미만이면 수득되는 이산화몰리브덴 나노 입자의 순도가 저하될 수 있고, 12시간 초과이면 표면적이 현저히 감소하여 나노 입자의 활성이 저하될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 열분해 온도가 460°C 내지 540°C (약 500°C)인 경우 상기 용매열 반응을 적어도 1시간, 바람직하게는 2시간 내지 8시간 동안 수행할 수 있다. 상기 반응 시간이 2시간 미만이면 수득되는 이산화몰리브덴 나노 입자의 순도가 저하될 수 있고, 8시간 초과이면 표면적이 현저히 감소하여 나노 입자의 활성이 저하될 수 있다.
- [0053] 이하 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0054] 실시예 1-1

[0055] 몰리브덴산 암모늄(ammonium molybdate tetrahydrate; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 81-83%, Aldrich) 21.53g을 증류수에 400rpm으로 40분 간 용해시켜 0.5M의 전구체 용액 200mL를 제조하였다.

[0056] 1.7MHz의 6개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 상기 전구체 용액을 길이 1200mm, 내경 30mm, 외경 34mm의 석영관 반응기 내부에 분무시켰으며, 이 때 질소를 운반 가스로 사용하되 유속을 4.8L/min 내지 6.7L/min로 조절하여 상기 반응기 내부에서의 체류 시간을 2초로 고정하였다. 상기 석영관 반응기의 외벽에 히터를 설치하고 열전쌍과 PID 온도 조절기를 이용하여 상기 반응기 내부의 온도가 600℃가 되도록 설정하였다.

[0057] 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 삼산화몰리브덴(이하, 'MoO₃') 입자를 포집하였으며, 상기 테플론 필터의 외벽에 열선을 감아 수증기가 다시 응축하는 현상을 방지하여 수득물을 최대화하였다.

[0058] 합성된 MoO₃ 0.3g을 증류수와 에틸렌글리콜이 각각 40ml씩 혼합된 용매에 넣고 섞어준 용액을 테플론이 코팅된 밤타입(bomb-type) 오토클레이브에 투입하여 180℃에서 1시간부터 16시간까지 용매열 반응시킨 후, 30분 동안 14,000rpm에서 원심 분리하고, 탈이온수로 3회 세척한 다음, 90℃에서 12시간 동안 건조시켜 이산화몰리브덴(이하, 'MoO₂') 나노 입자를 수득하였다.

[0059] 실험예 1

[0060] 상기 실시예 1-1에서 용매열 반응 시간에 따라 생성되는 MoO₂ 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 도 2에 나타내었다. 측정 및 분석 방법은 다음과 같다.

[0061] - 형태와 크기 : 입자의 표면 미세구조와 크기를 관찰하기 위해 FE-SEM(LeoSupra55, Carl Zeiss STM, Germany)을 이용하였다. 선명한 이미지를 위해서는 입자 내의 수분을 완전히 제거 한 후, 입자 표면에서 전기 전도도를 가지도록 스퍼터링(sputtering) 방식을 이용한 Pt 코팅으로 전처리 과정을 거쳤다.

[0062] - 구조 및 표면 상태 : XRD 분석을 실시하되, 분석기기로 일본 Rigaku사의 모델명 MAC-18XHF를, target source로 CuK α 를 사용하였고, Ni-filter를 사용하였으며 40kV, 300mA, 스캔 속도 6° /min의 조건에서 2 θ 를 20° ~80° 범위까지 측정하여 X-선 회절 패턴을 얻었다.

[0063] 도 2(a)는 분무 열분해 방식으로 합성된 MoO₃ 마이크로 입자의 SEM이미지인데, 직경 1.5 μm 이하의 MoO₃ 마이크로 입자는 두께가 200nm이하인 접시 모양 결정질 입자이며, 이는 반응 시간이 0시간일 때 순수한 MoO₃입자임을 도 2(g)를 통해서도 알 수 있다.

[0064] 도 2(b) 내지 도 2(f)를 참조하면 용매열 반응 시간이 각각 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 및 16시간으로 늘어남에 따라 MoO₃ 마이크로 입자가 열팽창, 크랙킹되어 서브-마이크로(sub-micron) 입자, 나노 입자로 순차적으로 분해 내지 분쇄되었음을 알 수 있고, 도 2(g)를 참조하면 입자의 조성이 MoO₃에서 MoO₂로 환원되는 가운데, 반응 시간이 8시간을 지나면서부터 Mo₄O₁₁과 MoO₃의 피크가 거의 소멸되어 MoO₂의 순도 또한 현저히 증가하였음을 알 수 있다.

[0065] 실시예 1-2

[0066] 용매열 반응 시 증류수와 에틸렌글리콜이 각각 60ml, 20ml 혼합된 용매를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 MoO₂ 나노 입자를 수득하였다.

- [0067] 비교예 1-1
- [0068] 용매열 반응 시 순수한 물을 용매로 사용한 것(수열 합성)을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 MoO_2 나노 입자를 수득하였다.
- [0069] 비교예 1-2
- [0070] 용매열 반응 시 증류수와 에틸렌글리콜이 각각 20ml, 60ml 혼합된 용매를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 MoO_2 나노 입자를 수득하였다.
- [0071] 실험예 2
- [0072] 상기 실시예 1-2, 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 수득된 MoO_2 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0073] 도 3(a)를 참조하면, 비교예 1-1의 경우에도 서브-마이크로 입자가 생성되어 마이크로 입자의 분해가 일부 진행되었음을 알 수 있으나, 추가의 분쇄, 크랙킹, 환원 등이 수반되지 않기 때문에 본 발명이 의도한 나노 입자가 생성된 것은 아니며, 도 3(b)에서도 이러한 서브-마이크로 입자는 MoO_3 마이크로 입자와 유사한 형태를 가지는 것으로 나타났다.
- [0074] 도 3(c) 및 도 3(d)를 통해 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 수득된 MoO_2 나노 입자의 형태와 조성을 살펴보면, 실시예 1-2의 경우 생성물의 대부분이 나노 입자이고, 나노 입자 중에서도 MoO_2 의 피크가 강하게 나타나 MoO_2 의 순도가 매우 높음을 알 수 있다.
- [0075] 반면, 비교예 1-2의 경우, 에틸렌글리콜의 함량이 증가함에 따라 환원 반응이 강화될 것으로 예상되었음에도 불구하고 크기가 상대적으로 큰 입자들이 관찰되었다. 이에 상응하는 XRD 패턴 또한 생성된 입자가 MoO_2 나노 입자가 아니라 MoO_3 및 Mo_4O_{11} 결정질 입자의 혼합물임을 뒷받침한다.
- [0076] 실시예 2
- [0077] 석영관 반응기 내부의 온도를 500°C 로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO_2 나노 입자를 수득하였다.
- [0078] 실험예 3
- [0079] 상기 실시예 2에서 용매열 반응 시간에 따라 생성되는 MoO_2 나노 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석 결과를 도 4에 나타내었다. 측정 및 분석 방법은 상기 실험예 1과 같다.
- [0080] 도 4(a)는 분무 열분해 방식으로 합성된 MoO_3 마이크로 입자의 SEM이미지인데, 직경이 500 내지 2,000nm로 상기 실시예 1-1에서 합성된 것에 비해 더 작은 크기를 나타내며, 이는 반응 시간이 0시간일 때 순수한 MoO_3 입자임을 도 4(g)를 통해서도 알 수 있다.
- [0081] 도 4(b) 내지 도 4(f)를 참조하면 용매열 반응 시간이 각각 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 및 16시간으로 늘어남에 따라 MoO_3 마이크로 입자가 열팽창, 크랙킹되어 서브-마이크로(sub-micron) 입자, 나노 입자로 순차적으로 분해 내지 분쇄되었음을 알 수 있고, 도 4(g)를 참조하면 입자의 조성이 MoO_3 에서 MoO_2 로 환원되는 가운데, 반응 시간이 2시간을 지나면서부터 Mo_4O_{11} 과 MoO_3 의 피크가 거의 소멸되어 MoO_2 의 순도 또한 현저히 증가하였음을 알 수 있다.

- [0082] 비교예 2
- [0083] 용매열 반응 시 순수한 물을 용매로 사용한 것(수열 합성)을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 MoO₂ 나노 입자를 수득하였다.
- [0084] 실험예 4
- [0085] 상기 실시예 1-1, 비교예 1-1, 실시예 2, 및 비교예 2에서 용매열 반응 시간과 용매열 반응에 사용되는 용매에 따라 생성되는 MoO₂ 나노 입자의 형태적 변화와 활성을 측정, 분석하여 도 5와 하기 표 1에 나타내었다. 측정 및 분석 방법은 다음과 같다.
- [0086] - 활성 : 기상 흡, 탈착장치(ASAP 2020, Micromertics Instrument Co., Norcross, USA)를 사용하여 측정하였다.
- [0087] - BET 비표면적 : 비표면적은 상대 압력(P/P₀)이 0.05~0.2인 범위에서 질소 흡착량을 BET(Brunauer-Emmett-Teller)를 통해 계산하였다.
- [0088] - 기공 크기 및 기공 부피 : BJH(Barrett-Joyner-Halenda)를 이용하여 측정하였다. 시료는 분석 전 전처리 과정을 거치게 되는데 이를 탈기(degassing) 공정이라 하며, 시료 내의 불순물과 수분을 제거하기 위한 것으로 90℃에서 2시간 동안 가열한 후 150℃에서 1시간 더 가열하였다. 위와 같은 두 단계의 탈기 과정을 거치는 동안 승온 속도는 5° C/min, 잔류 압력은 1*10⁻³ torr를 유지하였으며 분석 과정에서 N₂ 한 분자가 차지하는 단면적을 0.162nm²으로 계산하였다.

표 1

구분	반응 시간 (h)	기공 부피 (cm ³ /g)	기공 크기 (nm)	BET 비표면적 (m ² /g)
실시예 1-1 (600℃)	2	0.067	9.82	27.35
	4	0.26	11.58	89.6
	8	0.351	11.77	119.5
	12	0.316	8.92	141.76
	16	0.285	17.63	64.63
비교예 1-1	12 (H ₂ O only)	0.033	14.26	9.5
실시예 2 (500℃)	2	0.093	10.71	34.55
	4	0.286	7.05	162.23
	8	0.283	6.64	170.14
	12	0.296	11.57	102.35
	16	0.317	15.11	83.77
비교예 2	12 (H ₂ O only)	0.037	10.71	13.87

[0090] 상기 표 1과 도 5를 참조하면, 600℃에서 합성된 MoO₃ 마이크로 입자로부터 환원된 MoO₂ 나노 입자의 경우 용매열 반응 시간이 8시간 내지 12시간인 구간에서 기공 부피, 기공 크기, BET 비표면적이 가장 크게 측정되어 나노 입자의 활성이 최적화될 수 있고, 500℃에서 합성된 MoO₃ 마이크로 입자로부터 환원된 MoO₂ 나노 입자의 경우 용매열 반응 시간이 4시간 내지 8시간인 구간에서 동일한 결론을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0091] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로

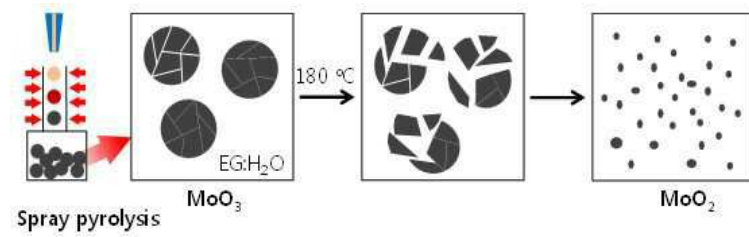
이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0092]

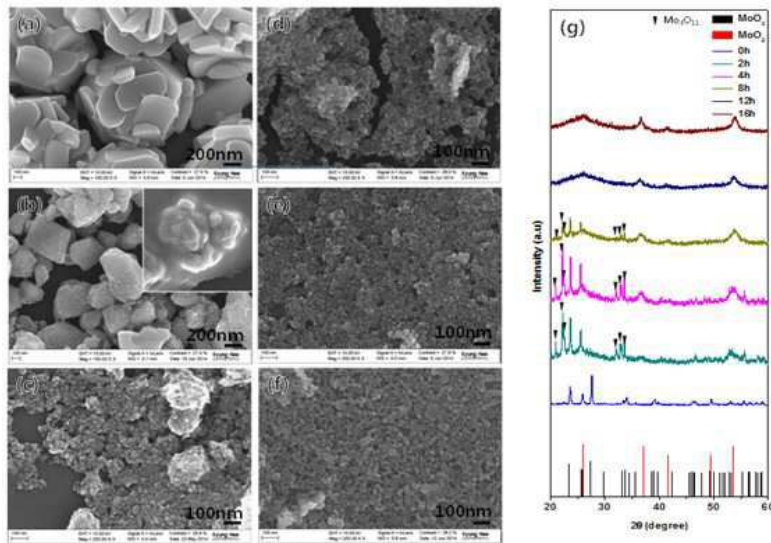
본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

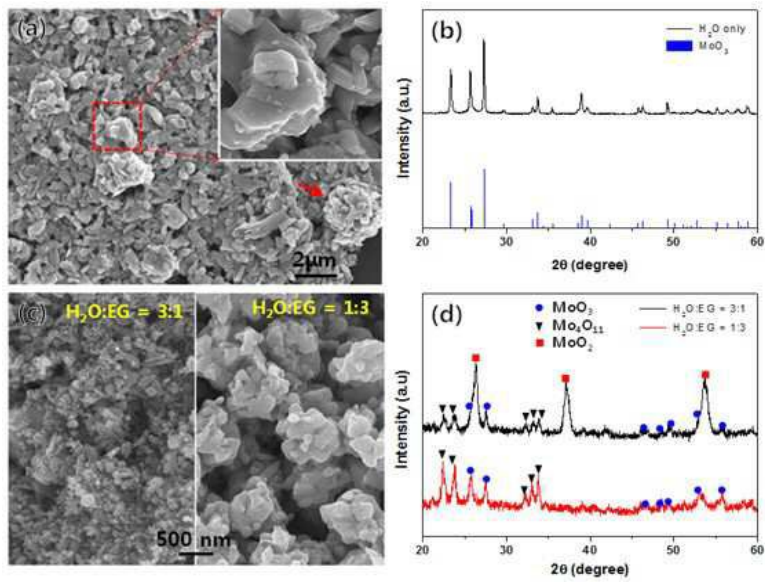
도면1



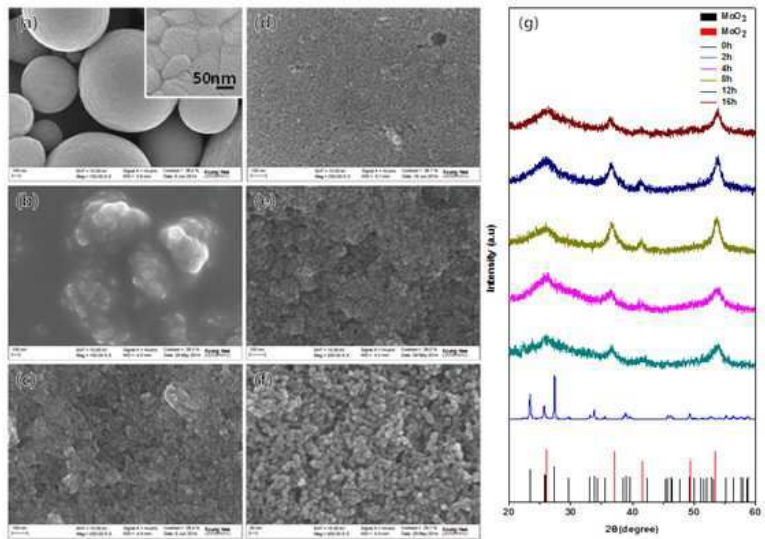
도면2



도면3



도면4



도면5

