(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0011173
(43) 공개일자 2020년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/28 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C01B 3/36* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01) *C01B 3/40* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/28 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0085970
(22) 출원일자 2018년07월24일
심사청구일자 2018년07월24일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)
임경민
경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호(상현동, 만현마을동보2차아파트)
(74) 대리인
특허법인도담

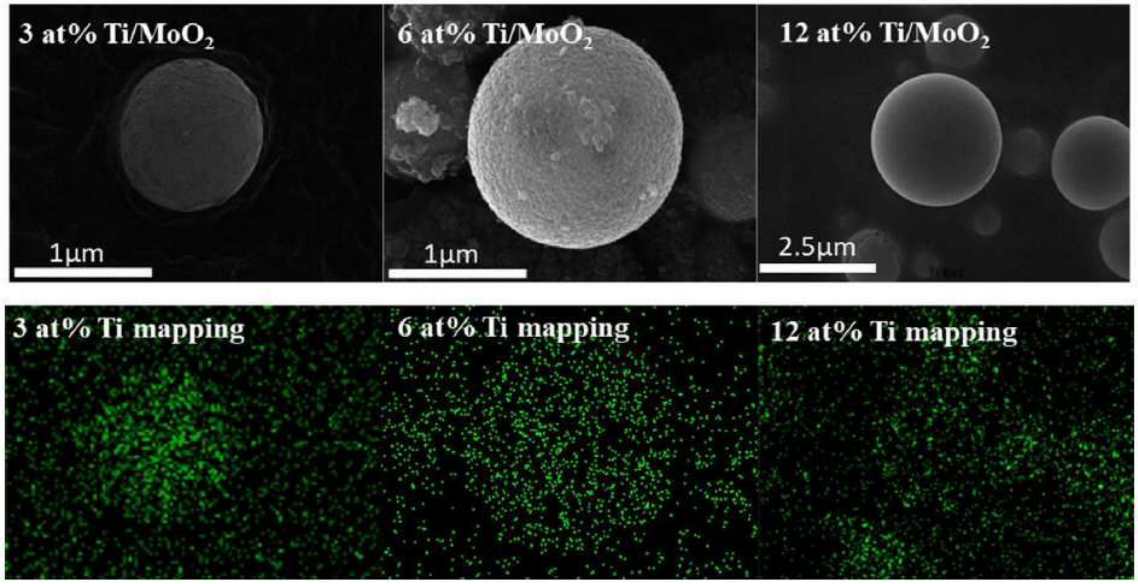
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **분무 열분해법을 이용한 티타늄-도핑된 이산화몰리브덴 마이크로입자의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 개시 내용에서는 수소 처리 또는 환원성 용매의 사용을 수반하지 않으면서 순수 MoO_2 마이크로입자에 비하여 개선된 촉매 활성을 갖는 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 제조하는 방법, 그리고 이를 이용하여 탄화수소를 부분 산화시켜 수소 및 일산화탄소를 제조하는 방법이 기재된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 37/082 (2013.01)
C01B 3/36 (2013.01)
C01B 3/386 (2013.01)
C01B 3/40 (2013.01)
C01B 2203/0261 (2013.01)
C01B 2203/1041 (2013.01)
C01B 2203/1088 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A5A1009799
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 경희대학교 국제캠퍼스
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 국제캠퍼스
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 몰리브덴 전구체 용액을 제조하는 단계;

b) 상기 몰리브덴 전구체 용액에 티타늄(Ti) 화합물을 도판트로 첨가하는 단계; 및

c) 상기 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액을 분무 열분해하여 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자로 전환시키는 단계;

를 포함하며,

여기서, 상기 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액 내 Ti/Mo의 원자 비(atomic ratio)는 0.03 내지 0.15 범위인 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 몰리브덴 전구체는 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘($CaMoO_4$), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨($NaMoO_4$), 몰리브덴 염화물($MoCl_5$, $MoCl_3$, 및/또는 $MoOCl_4$), 몰리브덴산암모늄($(NH_4)_6Mo_7O_24 \circ H_2O$), 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 몰리브덴 전구체 용액의 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸설폭사이드 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 몰리브덴 전구체 용액의 농도는 0.1 내지 0.5 M 범위인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 티타늄 화합물은 티타늄 테트라메톡사이드(titanium tetramethoxide), 티타늄 테트라엑톡사이드(titanium tetraethoxide), 티타늄 테트라-n-프로폭사이드(titanium tetra-n-propoxide), 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 티타늄 테트라-n-부톡사이드(titanium tetra-n-butoxide), 티타늄 테트라-t-부톡사이드(titanium tetra-t-butoxide), 티타늄 테트라-2-헥소사이드(titanium tetra-2-ethylhexoxide), 옥틸렌글리콜 티타네이트(octyleneglycol titanate), 티타늄 디이소프록포사이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)), 티타늄 디이소프록사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트(titanium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 티타늄 비스(에틸 아세트아세테이토)디이소프록사이드(titanium bis(ethyl acetacetato)diisopropoxide), 비스(에틸아세토아세테이토) 비스(알카놀레이토)티타늄(bis(ethylacetoacetato) bis(alkanolato)titanium), 테트라키스(디메틸아미노)티타늄(tetrakis(dimethylamino)titanium), 테트라키스(디에틸아미노)티타늄(tetrakis(diethylamino)titanium), 테트라키스(에틸메틸아미노)티타늄(tetrakis(ethylmethylamino)titanium) 및 티타늄(트리에탄올아미네이토)이소프로폭사이드(titanium(triethanolaminato)isopropoxide)로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 b)에서 티타늄 화합물은 용매 내에 함유된 상태로 몰리브덴 전구체 용액에 첨가되며, 이때 용매는 탄소수 1 내지 4의 알코올로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 c)는 0.5 내지 5 MHz의 주파수를 갖는 초음파 조사를 수반하는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 c)는,

분무 영역,

열분해 반응기가 구비된 가열 영역 및

입자 수집 영역을 포함하는 분무 열분해 시스템을 이용하여 수행되며,

여기서, 분무 영역에 의하여 생성된, 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액의 미세 액적이 운반 가스에 의하여 가열 영역 내 열분해 반응기 내로 이송되는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 운반 가스는 비활성 가스로서, 질소, 헬륨, 아르곤, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 열분해 반응기 내 온도는 400 내지 700℃ 범위 내에서 조절되는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 열 분해 반응기 내에서의 체류 시간은 1 내지 10 초 범위 내에서 조절되는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 결정자(crystallite) 사이즈는 15 내지 35 nm 범위인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 실질적으로 MoO_3 상 및 Mo_4O_{11} 상을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 몰리브덴 전구체 용액의 pH는 7 내지 10 범위인 것을 특징으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법.

청구항 15

탄화수소 공급원료를 제공하는 단계; 및

상기 탄화수소 공급원료를 산소-함유 분위기 및 촉매의 존재 하에서 부분 산화 반응시킴으로써 수소 및 일산화탄소를 함유하는 반응 생성물로 전환시키는 단계;

를 포함하며,

상기 촉매는, (i) Ti/Mo의 원자 비(atomic ratio)가 0.03 내지 0.15이고, (ii) 결정자 사이즈가 15 내지 35 nm이며, 그리고 (iii) 비표면적(BET)이 20 내지 50 m^2/g인 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 포함하며,

상기 부분 산화 반응 시 산소(O_2)/C의 몰 비는 0.1 내지 0.8, 반응 온도는 600 내지 900℃, 그리고 공간속도(WHSV)는 1 내지 50 hr^{-1} 범위인 탄화수소의 부분산화 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 탄화수소는 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 불포화 탄화수소 및 탄소수 1 내지 20의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 부분산화 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 부분산화 반응 생성물 중 수소의 수율은 적어도 70%, 그리고 일산화탄소의 수율은 적어도 80%인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 부분산화 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 부분산화 반응 중 촉매 내 티타늄-도핑된 MoO_2는 MoC_2로 완전히 전환되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 부분산화 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시 내용은 분무 열분해법을 이용한 티타늄(Ti)-도핑된 이산화몰리브덴(MoO_2) 마이크로입자의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 수소 처리 또는 환원성 용매의 사용을 수반하지 않으면서 순수 MoO_2 마이크로입자에 비하여 개선된 촉매 활성을 갖는 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 제조하는 방법, 그리고 이를 이용하여 탄화수소를 부분 산화시켜 수소 및/또는 일산화탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화몰리브덴(MoO_2)은 페르미 레벨에서의 상대적으로 고밀도의 상태로 인하여 다른 금속 산화물과 달리 전도성을 갖고 있는 바, 리튬이온 배터리, 태양전지의 정공 수송층, 연료전지의 연료극 등에 다양하게 적용되고 있다. 또한, MoO_2는 탄화수소의 부분 산화 시 황산에 대한 내성 및 코크스 내성으로 인하여 연료 개질과 같은 화학적 반응에 대한 활성을 갖는 저가의 촉매 성분으로 각광받고 있다. 특히, MoO_2 내에서 비편재화된 전자는 Mo^{4+}의 촉매 활성을 강화시키는데 기여한다.

[0003] 상업적으로, MoO_2는 삼산화몰리브덴(MoO_3)을 환원시키는 방법으로 제조될 수 있는 바, 예를 들면 약 450 내지 600 ℃의 온도에서 수소 처리하는 방식으로 환원시키거나, 또는 고압반응기 내에서 하이드라진 또는 에틸렌글리콜과 같은 환원제 또는 환원성 용매를 사용하여 환원시킬 수 있다. 이때, MoO_3는 수열 및 용매열 방법에 의하여 120 내지 200 ℃에서 합성되며(C. Ellefson et al., J. Mater. Sci. 47 (2012) 2057??2071), 상기 방법은 다양한 타입의 세라믹 입자를 합성하는데 장점을 갖고 있다.

[0004] 이와 관련하여, 본 발명자들은 앞서 보고된 방법에 비하여 개선된 방식으로 MoO_2 마이크로입자를 수득하기 위하여, 먼저 분무 열분해에 의하여 MoO_3 마이크로입자를 형성하고, 제조된 MoO_3 마이크로입자를 환원성 용매에 용해시킨 후 용매열 반응을 통하여 MoO_2로 환원시키는 2단계 반응을 통하여 MoO_2 마이크로입자를 제조하는 기술(국내 특허번호 제1647001호), 또한 몰리브덴 전구체 용액 내에 환원제로서 에틸렌글리콜을 첨가하고, 이를 분무 열분해 하는 방식으로 MoO_2 마이크로입자를 제조하는 기술(Choi *et al.*, "Continuous synthesis of molybdenum

oxide microspheres by ultrasonic spray pyrolysis," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 47, 25 March 2017, Pages 254-259)을 개발한 바 있다. 상기 문헌에 따르면, 에틸렌글리콜과 같은 환원제를 사용함으로써 나노결정성 MoO_2 상 구조를 유지하면서 다른 상, 예를 들면 MoO_3 상(phase) 및 Mo_4O_{11} 상을 제거할 수 있다.

[0005] 그러나, 종래 기술과 같이 환원성 용매를 사용하거나, 수소 처리를 수반할 경우에는 환경 친화성 및 안정성에 있어서 바람직하지 않을 수 있고, 또한 대량 생산에 적합한 것으로 볼 수 없다.

[0006] 한편, MoO_2 마이크로입자는 화학 반응, 예를 들면 탄화수소의 개질 반응의 촉매로 사용될 경우, 반응 과정에서 카바이드 상으로 부분 전환된 산화물과 카바이드의 혼합 상을 형성하여 촉매 활성을 저하시키고, 반응이 진행됨에 따라 상대적으로 짧은 시간 내에 비활성화되는 경향을 갖는다.

[0007] 또한, 순수 MoO_2 마이크로입자는 산소 및 수분에 대하여 제한적인 상 안정성을 갖는 것으로 알려져 있는 바, 이는 하기 반응식 1 및 2에 따라 MoO_2가 산화되어 점차적으로 MoO_3로 전환되기 때문이다.

[0008] [반응식 1]

[0009] $4MoO_2 + 3H_2O \rightarrow Mo_4O_{11}$

[0010] [반응식 2]

[0011] $Mo_4O_{11} + H_2O \rightarrow 4MoO_3$

[0012] 상술한 점을 고려할 때, 수소 처리 또는 환원성 용매(예를 들면, 에틸렌글리콜, 하이드라진 등)를 사용함이 없이 MoO_2 마이크로입자를 용이하게 대량 생산할 수 있고, 더 나아가 기존에 보고된 MoO_2 마이크로입자에 비하여 개선된 특성(예를 들면, 촉매 활성, 안정성 등)을 달성하는 것이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 개시 내용의 일 구체예에서는 종래 기술에서 MoO_2 마이크로입자를 제조하는데 필요한 수소 처리 또는 환원성 용매(환원제)의 사용에 의한 환원 과정을 수반하지 않는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0014] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 기존에 알려진 순수 MoO_2 마이크로입자에 비하여 개선된 특성을 갖는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0015] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 개선된 성상을 갖는 MoO_2 기반의 마이크로입자를 촉매로 사용하여 화학적 반응을 수행하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면,

[0017] a) 몰리브덴 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0018] b) 상기 몰리브덴 전구체 용액에 티타늄(Ti) 화합물을 도판트로 첨가하는 단계; 및

[0019] c) 상기 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액을 분무 열분해하여 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자로 전환시키는 단계;

[0020] 를 포함하며,

[0021] 여기서, 상기 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액 내 Ti/Mo의 원자 비(atomic ratio)는 0.03 내지 0.15 범위인 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법이 제공된다.

[0022] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면,

[0023] 탄화수소 공급원료를 제공하는 단계; 및

[0024] 상기 탄화수소 공급원료를 산소-함유 분위기 및 촉매의 존재 하에서 부분 산화 반응시킴으로써 수소 및 일산화탄소를 함유하는 반응 생성물로 전환시키는 단계;

[0025] 를 포함하며,

[0026] 상기 촉매는, (i) Ti/Mo의 원자 비(atomic ratio)가 0.03 내지 0.15이고, (ii) 결정자 사이즈가 15 내지 35 nm이며, 그리고 (iii) 비표면적(BET)이 20 내지 50 ㎡/g인 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 포함하며,

[0027] 상기 부분 산화 반응 시 산소(O_2)/C의 몰 비는 0.1 내지 0.8, 반응 온도는 600 내지 900℃, 그리고 공간속도(WHSV)는 1 내지 50 hr^{-1} 범위인 탄화수소의 부분산화 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0028] 본 개시 내용에 따른 MoO_2 기반의 마이크로입자의 제조방법은 티타늄 도판트를 몰리브덴 전구체 용액에 첨가하여 분무 열분해하는 간단한 방식으로 대량 제조할 수 있다. 특히, 종래 기술에서와 달리, 수소 처리 또는 에틸렌 글리콜 등의 환원제 또는 환원성 용매의 사용을 요하지 않는다. 이와 같이 제조된 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 안정화된 MoO_2 상(phase)을 보유하고 있으며, 연료 개질 반응, 특히 탄화수소를 부분 산화에 의하여 수소 및 일산화탄소로 전환시키는 반응에 유효한 촉매 활성을 제공할 수 있는 장점을 갖는다. 따라서, 향후 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예에서 제조된 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자 샘플의 주사전자 현미경(SEM) 사진 및 티타늄 원소의 EDX 도트 매핑(EDX dot mappings) 이미지이고;

도 2a 및 도 2b 각각은 순수 MoO_3 및 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자 샘플의 XRD 패턴, 그리고 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자 샘플에 대한 MoO_2 상의 확대된 (111) 밀러 인덱스(miller index)의 XRD 피크이고;

도 3a 및 도 3b 각각은 80℃에서 물에 침적시킨 후 시간에 따른 6원자% Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자 샘플 및 MoO_2 마이크로입자의 XRD 패턴 변화를 나타내는 그래프이고;

도 4a 내지 도 4c 각각은 850 ℃, O_2/C=0.5 및 WHSV= 3 hr^{-1}의 조건 하에서 n-도데칸의 부분 산화 반응에 대한 MoO_2, 3원자% Ti-MoO_2 및 6원자% Ti-MoO_2 마이크로입자의 n-도데칸 전환율, H_2 수율 및 CO 수율을 나타내는 그래프이고;

도 5는 n-도데칸 부분 산화 반응 후 사용된 촉매(또는 폐촉매) 샘플의 XRD 패턴이고;

도 6은 CH_4/H_2 가스 혼합물 내에서 탄소열(carbothermal) 처리 후의 MoO_2 샘플의 XRD 패턴, 그리고 n-도데칸 부분 산화 반응 이후 사용된 Mo_2C 샘플의 XRD 패턴이고;

도 7은 850 ℃, O_2/C=0.5 및 WHSV= 3 hr^{-1}의 조건 하에서 n-도데칸의 부분 산화 반응에 대한 n-도데칸 전환율, H_2 수율 및 CO 수율과 관련한 Mo_2C 촉매의 촉매 활성을 나타내는 그래프이고;

도 8a 및 도 8b 각각은 MoO_2, 3원자% Ti-MoO_2 및 6원자% Ti-MoO_2 샘플에 대한 NH_3-TPD 산도 측정 결과, 그리고 탈착 전후에 있어서 6원자% Ti-MoO_2 샘플(I), 3원자% Ti-MoO_2 샘플(II) 및 MoO_2 샘플(III) 각각에 대한 피리딘-DRIFT 산도 측정 결과를 나타내는 그래프이고; 그리고

도 9a 및 도 9b 각각은 MoO_2 샘플 및 6원자% Ti-MoO_2 샘플의 CH_4-TPRxn 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는

것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 본 명세서에서, "도핑된 금속산화물"은 도판트가 금속 산화물 격자 중 단일 격자 사이트 상에 주로 또는 독점적으로 위치하고 있는 형태를 의미할 수 있다. 도판트는 금속 또는 이의 산화물 형태일 수 있다. 예를 들면, "티타늄-도핑된 이산화몰리브덴"은 티타늄 원자가 이산화몰리브덴(MoO_2)의 격자 내 사이트를 차지하고 있는 것으로 이해될 수 있다.

[0032] "분무 열분해"는 가열된 반응 영역 내에 용액을 분무함으로써 이의 구성성분을 반응(또는 분해)시키는 방법을 의미할 수 있다.

[0033] "실질적으로 함유하지 않는다"는 표현은, 불가피하게 존재하는 불순물의 존재 가능성을 배제하지 않는다는 취지로 이해될 수 있으며, 예를 들면 해당 성분 또는 원소가 대략적으로 약 0.5 중량% 미만, 구체적으로 약 0.1 중량% 미만, 보다 구체적으로 약 0.01 중량% 미만으로 존재함을 허용하는 취지로 이해될 수 있다.

[0034] "마이크로입자"는 나노미터 수준에서 마이크로미터 수준까지, 예를 들면, 약 500 nm에서 약 3 ㎛까지, 구체적으로 약 800 nm에서 약 2 ㎛까지의 직경(또는 그레인 사이즈)을 갖는 입자를 지칭하는 것으로 이해될 수 있다.

[0035] "결정자"는 단일 결정으로 고려되는 최대 영역을 의미할 수 있으며, 본 명세서에서 마이크로입자는 적어도 하나의 결정자를 포함할 수 있다.

[0036] 본 개시 내용에 따르면, 몰리브덴 전구체를 분무 열분해 방식에 의하여 MoO_2 기반의 마이크로입자를 제조하는 방법이 제공된다. 이때, 티타늄 도판트는 몰리브덴 전구체와 함께 분무 열분해되면서 몰리브덴 산화물의 결정 상 및 특성에 중대한 영향을 미침으로써 하기와 같이 종래 기술에서 예상하지 못한 효과를 제공한다는 점을 주목할 필요가 있다:

[0037] (i) 티타늄 도판트를 첨가하지 않은 상태에서 몰리브덴 전구체를 분무 열분해할 경우, MoO_3 마이크로입자가 합성된다. 그러나, 본 구체예에서와 같이 티타늄 도판트를 첨가함에 따라 호스트인 몰리브덴 원소와 티타늄 간에 전기음성도 및 반경의 편차가 발생하게 된다. 그 결과, 분무 열분해에 의하여 1차적으로 형성된 MoO_3가 MoO_2로 전환됨으로써 타겟으로 하는 MoO_2 기반의 마이크로입자를 합성할 수 있다. 반면, 티타늄 도판트를 함유하지 않은 경우, 분무 열분해 시 MoO_2가 아닌 MoO_3 마이크로입자가 생성되며, 후속적으로 수소 처리 또는 환원제를 이용한 처리를 거쳐야 비로소 MoO_2 마이크로입자를 수득할 수 있다. 따라서, 본 구체예에서는 종래 기술에서와 달리, 수소 처리 또는 에틸렌글리콜 등의 환원제 또는 환원성 용매의 사용을 요하지 않는다.

[0038] (ii) 티타늄 도판트를 MoO_2 기반의 마이크로입자에 혼입시킴으로써 MoO_2 상(phase)을 안정시킬 수 있고, 그 결과 MoO_3로 산화되는 현상을 억제할 수 있다.

[0039] (iii) 티타늄 도판트가 혼입된 MoO_2 기반의 마이크로입자는 순수 MoO_2 마이크로입자에 비하여 화학적 반응, 특히 탄화수소의 부분 산화 반응에 있어서 향상된 촉매 활성을 나타낸다.

[0040] 일 구체예에 따르면, 분무 열분해를 위하여 몰리브덴 전구체 용액 또는 분산액을 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0041] 이때, 몰리브덴 전구체는 매질 내에 용해 가능한 종류, 특히 수용해성(water soluble)을 갖는 종류를 사용할 수 있다. 이러한 몰리브덴 전구체의 예는 몰리브덴산 리튬(Li_2MoO_4), 몰리브덴산 칼슘($CaMoO_4$), 몰리브덴산 칼륨(K_2MoO_4), 몰리브덴산 나트륨($NaMoO_4$), 몰리브덴 염화물($MoCl_5$, $MoCl_3$, 및/또는 $MoOCl_4$), 및 몰리브덴산암모늄($(NH_4)_6Mo_7O_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 이의 수화물 형태로 사용 가능하다. 보다 구체적으로는 몰리브덴산암모늄($(NH_4)_6Mo_7O_2$) 또는 이의 수화물을 사용할 수 있다.

[0042] 예시적 구체예에 따르면, 몰리브덴 전구체는 액상 매질 또는 용매 내에 용해되거나 분산된 형태로 제조되는 바, 이때 액상 매질 또는 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸설폭사이드 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 물 또는 이의 혼합물일 수 있다. 보다 구체적으로는 물을 사용할 수 있다. 이때, 몰리브덴 전구체 용액의 농도는, 예를 들면 약 0.01 내지 2 M, 구체적으로 약 0.05 내지 1 M, 보다 구체적으로 약 0.1 내지 0.5 M 범위일 수 있다. 지나치게 높은 농

도의 몰리브덴 전구체를 첨가하거나, 지나치게 낮은 농도의 몰리브덴 전구체를 첨가할 경우에는 후속 분무 과정에서 적절한 사이즈의 액적을 형성하기 곤란하거나, 불균일한 입자가 형성될 수 있는 만큼, 전술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 유리할 수 있다.

[0043] 한편, 몰리브덴 전구체 용액의 pH는 적절한 범위 내로 유지하는 것이 바람직한 바, 이는 입자의 내부 형태를 고려한 것으로 몰리브덴 전구체 용액의 pH에 따라 입자가 중공(hollow) 형태 또는 밀집된(dense) 형태가 될 수 있기 때문이다. 특히, 도판트로 첨가되는 티타늄 화합물이 몰리브덴 전구체 용액에 균일하게 용해되거나 분산되도록 몰리브덴 전구체 용액의 pH를 조절하는 것이 유리할 수 있다. 또한, 몰리브덴 전구체 용액의 pH는 사용되는 전구체의 종류, 온도 등에 따라 변화 가능하기는 하나, 지나치게 높은 경우에는 원하지 않는 침전물이 형성될 수 있는 한편, 지나치게 낮은 경우에는 금속 산화물을 형성하기 곤란할 수 있다.

[0044] 이와 관련하여, 예시적 구체예에 따르면, 몰리브덴 전구체 용액의 pH는 산성에서 염기성 영역에 걸쳐 조절될 수 있는 바, 예를 들면 약 2 내지 12 구체적으로 약 5 내지 11, 보다 구체적으로 약 7 내지 10 범위 내일 수 있다. 이를 위하여, 당업계에서 알려진 pH 조절제, 예를 들면 알칸올아민, 구체적으로 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-메틸디이소프로판올아민, 프로판올디에탄올아민, 에탄올디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 트리에탄올아민을 사용할 수 있다.

[0045] 그 다음, 몰리브덴 전구체 용액에 티타늄 화합물을 도판트로 첨가하는 단계가 수행될 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 티타늄 화합물은 수용성을 갖는 것이 바람직할 수 있는 바, 예를 들면 티타늄 테트라메톡사이드(titanium tetramethoxide), 티타늄 테트라엑톡사이드(titanium tetraethoxide), 티타늄 테트라-n-프로폭사이드(titanium tetra-n-propoxide), 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide), 티타늄 테트라-n-부톡사이드(titanium tetra-n-butoxide), 티타늄 테트라-t-부톡사이드(titanium tetra-t-butoxide), 티타늄 테트라-2-헥소사이드(titanium tetra-2-ethylhexoxide), 옥틸렌글리콜 티타네이트(octyleneglycol titanate), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트(titanium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 티타늄 비스(에틸 아세트아세테이토)디이소프로폭사이드(titanium bis(ethyl acetacetato)diisopropoxide), 비스(에틸아세토아세테이토) 비스(알카놀레이토)티타늄(bis(ethylacetoacetato) bis(alkanolato)titanium), 테트라키스(디메틸아미노)티타늄(tetrakis(dimethylamino)titanium), 테트라키스(디에틸아미노)티타늄(tetrakis(diethylamino)titanium), 테트라키스(에틸메틸아미노)티타늄(tetrakis(ethylmethylamino)titanium), 티타늄(트리에탄올아미네이토)이소프로폭사이드(titanium(triethanolaminato)isopropoxide)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로는, 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 및 티타늄 비스(에틸 아세트아세테이토)디이소프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0046] 예시적 구체예에 따르면, 티타늄 화합물은 용매 내에 함유된 상태, 즉 용액 또는 분산물 형태로 몰리브덴 전구체 용액에 첨가될 수 있다. 이때, 용매는 탄소수 1 내지 4의 알코올로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 보다 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0047] 몰리브덴 전구체에 대한 티타늄 도판트의 상대적인 량이 최종적으로 생성되는 MoO_2 기반의 마이크로입자의 성상은 물론, 촉매 활성에도 영향을 미친다. 본 구체예에 따르면, 티타늄 화합물이 첨가된 몰리브덴 전구체 용액 내 Ti/Mo의 원자 비(atomic ratio)가, 예를 들면 약 0.03 내지 0.15, 구체적으로 약 0.04 내지 0.12, 보다 구체적으로 약 0.05 내지 0.1의 범위일 수 있다. Ti/Mo의 비가 지나치게 낮은 경우에는 몰리브덴의 중간 산화물이 나타나는 문제점이 유발되는 반면, 지나치게 높은 경우에는 티타늄 산화물이 몰리브덴 산화물 표면에 석출되는 문제점이 야기된다. 따라서, 티타늄 화합물 및 몰리브덴 전구체의 종류 등을 고려하여 전술한 범위 내에서 선정할 수 있다.

[0048] 그 다음, 티타늄-함유 몰리브덴 전구체 용액을 분무 열분해하는 단계가 수행된다.

[0049] 예시적 구체예에 따르면, 티타늄-함유 몰리브덴 전구체 용액의 분무 열분해 단계는 크게 분무 영역, 열분해 반응기가 구비된 가열 영역 및 입자 수집 영역을 포함하는 분무 열분해 시스템을 이용하여 수행될 수 있다. 이러한 분무 열분해 시스템은, 예를 들면 H. Choi, *et al.*, Production of molybdenum oxide particles with high yield by ultra-sonic spray pyrolysis and their catalytic activity toward partial oxidation of n-dodecane, J. Anal. Appl. Pyrol. (2015)에 기재되어 있는 바, 상기 선행문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함

된다.

[0050] 상술한 시스템에 있어서, 분무 영역에서 티타늄-함유 몰리브덴 전구체 용액(또는 분산액)은 구비된 노즐로 공급되어 분무될 수 있다. 이때, 티타늄 도판트 및 몰리브덴 전구체가 균일하게 혼합되거나 분산된 상태에서 분무될 수 있도록, 예를 들면 약 0.5 내지 5 MHz, 구체적으로 약 0.7 내지 3 MHz, 보다 구체적으로 약 1 내지 1.7 MHz의 주파수를 갖는 초음파 조사를 수반할 수 있는 바, 이를 위하여 초음파 조사 장치가 구비된 네뷸라이저를 이용할 수 있다.

[0051] 택일적 구체예에 따르면, 몰리브덴 전구체 용액 및 도판트 용액이 별도로 공급되어 노즐 부위에서 분무 직전에 상호 혼합될 수도 있다. 다만, 티타늄 화합물과 몰리브덴 전구체 간의 긴밀한 접촉이 허용되는 한, 별도로 제조된 티타늄 도판트 용액 및 몰리브덴 전구체 용액이 각각 구별되는 노즐을 통하여 분무함에 따라 2종의 용액이 혼합되는 방식을 이용할 수도 있다.

[0052] 예시적 구체예에 따르면, 티타늄 화합물을 함유하는 몰리브덴 전구체 용액(경우에 따라서는 티타늄 화합물 함유 용액 및 몰리브덴 전구체 용액 각각)은 운반 가스를 이용하여 분무될 수 있다. 이때, 운반 가스는 비활성 가스로서, 질소, 헬륨, 아르곤, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적으로는 질소를 사용할 수 있다. 또한, 도판트-함유 몰리브덴 전구체 용액의 분무 속도는 예를 들면, 약 3 내지 10 ml/min, 구체적으로 약 4 내지 7 ml/min, 보다 구체적으로 약 5 내지 6 ml/min 범위일 수 있는 바, 이러한 수치 범위는 예시적 목적으로 제공된다.

[0053] 이와 같이 분무에 의하여 전구체 용액은 작은 액적을 생성하는데, 이러한 액적의 사이즈는, 예를 들면 약 0.05 내지 3 ㎛, 구체적으로 약 0.3 내지 2 ㎛, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 ㎛ 범위일 수 있는 바, 이는 노즐의 치수, 전구체 용액의 농도 등에 의하여 변화 가능한 만큼, 상술한 수치 범위로 한정되는 것은 아니다. 분무 영역에 의하여 생성된 도판트-함유 몰리브덴 전구체 용액의 액적은 가열 영역으로 이송되어 열분해됨으로써 몰리브덴 산화물 마이크로입자로 전환된다. 이때, 열분해 반응기는, 예를 들면 약 400 내지 700 ℃, 구체적으로 약 450 내지 650 ℃, 보다 구체적으로 약 500 내지 600 ℃ 범위로 유지될 수 있다. 또한, 열 분해 반응기 내에서, 액적의 체류 시간은, 예를 들면 약 1 내지 10 초, 구체적으로 약 1 내지 7 초, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 초 범위 내일 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

[0054] 본 구체예에 따르면, 분무 열분해 과정을 통하여 전구체 용액의 액적 내 몰리브덴 전구체는 1차적으로 MoO_3 입자로 전환되나, 이와 함께 소량 첨가되어 있는 티타늄 도판트에 의하여 MoO_2 입자로 전환될 수 있다. 반면, 종래 기술에서는 티타늄 도판트가 혼입되지 않은 몰리브덴 전구체 용액을 이용하여 분무 열분해를 수행하기 때문에 생성된 MoO_3 입자가 MoO_2 입자로 전환되지 않는다. 따라서, 후속 단계에서 수소 처리 또는 환원성 용매를 이용한 환원을 수행함으로써 MoO_3 입자를 MoO_2 입자로 전환시킨다. 이와 관련하여, 1단의 분무 열분해 과정을 수반하는 본 구체예는 명시적으로 구별되는 적어도 2단계의 과정을 요구하는 종래 기술과는 제조 공정의 간편성 면에서 개선된 것임을 주목할 필요가 있다. 특히, 티타늄 도판트를 몰리브덴 전구체 용액에 소량 첨가하여 분무 열분해에 의하여 합성된 MoO_2가 안정된 상(phase)을 형성하기 때문에 습윤 환경 등에서도 MoO_3로 산화되는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0055] 상술한 예시적 구체예에 따르면, 상술한 절차를 통하여 제조된 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는, 예를 들면 약 20 내지 50 ㎡/g, 구체적으로 약 23 내지 35 ㎡/g, 보다 구체적으로 약 25 내지 30 ㎡/g의 비표면적(BET)을 나타낼 수 있다. 제조된 마이크로입자의 비표면적은 티타늄 도판트의 함량(도핑 량)에 의존할 수 있는 바, 도핑 량의 증가에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 나타낼 수 있다.

[0056] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 제조된 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는, 예를 들면 약 0.05 내지 0.18 ㎤/g, 구체적으로 약 0.1 내지 0.17 ㎤/g, 보다 구체적으로 약 0.12 내지 0.16 ㎤/g 범위의 포어 체적을 나타낼 수 있는 바, 이때 포어 사이즈는, 예를 들면 약 10 내지 20 nm, 구체적으로 약 11 내지 17 nm, 보다 구체적으로 약 12 내지 15 nm 범위일 수 있다.

[0057] 예시적 구체예에 따르면, 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 결정자(crystallite) 사이즈는, 예를 들면 약 15 내지 35 nm, 보다 구체적으로 약 18 내지 32 nm, 보다 구체적으로 약 20 내지 30 nm 범위일 수 있다. 다만, MoO_2 결정 격자 내에 티타늄 도판트를 혼입함으로써 결정 성장이 억제될 수 있는 바, 티타늄의 도핑 량이 증가함에 따라 결정자의 사이즈는 감소되는 경향을 나타낼 수 있다.

[0058] 한편, 예시적 구체예에 따르면, 본 구체예에 있어서 분무 열분해 과정에서 도판트가 MoO_3 상을 효과적으로 제거할 수 있는 바, 최종 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 MoO_3 상 및 Mo_4O_{11} 상과 같은 중간 상을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 이외에도, 제조된 마이크로입자의 형상은, 예를 들면 구형, 타원형, 요크-셸, 환형 등일 수 있으나, 보다 전형적으로는 구형일 수 있다.

[0059] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 탄화수소 연료의 개질 반응, 구체적으로 탄화수소의 부분 산화 반응의 촉매로서 적용될 수 있다. 연료(구체적으로 액상 연료)의 부분 산화 반응에 의하여 전형적으로 수소 및 일산화탄소를 생성하는 바, 이때 생성된 수소를 별도로 분리 회수하여 연료 전지 등의 작동에 활용할 수 있게 된다. 큰 탄소수를 갖는 탄화수소를 공급원료로 하여 부분 산화 반응을 수행할 경우, 코크스가 형성되는 경향을 나타내므로 이러한 탄화수소의 개질 반응 중 촉매는 양호한 코킹 내성을 나타내는 것이 유리하다. 이러한 과점에서 본 구체예에 따라 제조된 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 이러한 탄화수소의 부분 산화 반응에 효과적으로 적용 가능하다.

[0060] 예시적 구체예에 따르면, 공급원료인 탄화수소는 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 불포화 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 탄화수소, 탄소수 3 내지 20의 고리형 탄화수소, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 바이오디젤 유분을 공급원료로 사용할 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 공급원료는 n-도데칸, n-운데칸, n-헥산, n-헵탄, 메틸 올리에이트 등으로부터 적어도 하나가 선택되는 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0061] 탄화수소-함유 공급원료의 부분 산화 반응은 산화 분위기, 구체적으로 산소-함유 분위기, 보다 구체적으로 공기의 공급 하에서 수행될 수 있다. 탄화수소의 부분 산화 반응에 있어서, 산소는 화학양론적 비보다 상대적으로 적은 량으로 공급될 수 있는 바, 산소(O_2)/C의 몰 비는, 예를 들면 약 0.1 내지 0.8, 구체적으로 약 0.3 내지 0.7, 보다 구체적으로 약 0.4 내지 0.6 범위일 수 있다.

[0062] 또한, 부분산화 반응의 온도는, 예를 들면 약 600 내지 900℃, 구체적으로 약 650 내지 850℃, 보다 구체적으로 약 700 내지 800℃ 범위일 수 있다. 반응 온도가 지나치게 낮거나 높은 경우에는 일산화탄소 대신 이산화탄소가 생성되거나 MoO_2의 비활성화 현상이 유발될 수 있는 만큼, 전술한 범위 내에서 조절하는 것이 유리할 수 있다.

[0063] 일 구체예에 따르면, 부분산화 반응은 회분식 또는 연속식 모드로 수행될 수 있는 바, 상용화에 요구되는 생산성 측면세서 연속식 모드로 수행될 수 있다. 이때, 연속식 모드의 경우, 공간속도(WHSV)는, 예를 들면 약 1 내지 50 hr^{-1}, 구체적으로 약 2 내지 30 hr^{-1}, 보다 구체적으로 약 3 내지 10 hr^{-1} 범위일 수 있다.

[0064] 상술한 부분산화 반응에 의하여 탄화수소는 수소 및 일산화탄소로 전환될 수 있는 바. 수소의 수율은, 예를 들면 적어도 약 70%, 보다 구체적으로 적어도 약 75%, 보다 구체적으로 적어도 약 80%일 수 있다. 또한, 일산화탄소의 수율은, 예를 들면 적어도 약 80%, 구체적으로 적어도 약 85%, 보다 구체적으로 적어도 약 90%일 수 있다. 또한, 탄소의 전환율은, 예를 들면 적어도 약 80%, 구체적으로 적어도 약 85%, 보다 구체적으로 적어도 약 90%일 수 있다.

[0065] 상술한 결과는 순수 MoO_2 마이크로입자를 포함하는 촉매를 사용하는 경우에 비하여 고온 반응 시 비활성화 억제, 장시간 운전, 높은 수소 및 일산화탄소 수율 등에 있어서 유의미한 개선을 제공할 수 있다. 이는 부분산화 반응 과정에서 순수 MoO_2의 경우에는 MoO_2 및 MoC_2의 혼합 상이 형성되는 반면, 티타늄-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 경우에는 MoC_2 상으로 용이하게 탄화되기 때문이다.

[0066] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0067] **실시예**

[0068] 분무 열분해에 의한 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 합성

[0069] Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 몰리브덴 및 티타늄 전구체를 함유하는 혼합 전구체 용액을 초음파 조사 하에서 분무 열분해함으로써 제조하였다. 몰리브덴산암모늄 테트라하이드레이트($(NH_4)_6Mo_7O_4 \cdot .4H_2O$, 81-83%, Aldrich)

10.765g를 100 ml의 탈이온수에 용해시킨 후에 트리에탄올아민 5 방울을 첨가하였다. 그 다음, 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)($(CH_3)_2CHO)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$) 0.728 g을 5 ml의 메탄올에 용해시켰다. Ti/Mo의 원자 비가 0.03, 0.06 및 0.12로 각각 조절되도록 2개의 용액을 혼합한 후에, 혼합된 전구체 용액을 초음파 네뷸라이저 내에 투입하였다. 이때, 분무 열분해 시스템은 분무 영역, 가열 영역 및 입자 수집 영역으로 구성되며, 혼합 전구체 용액을 1.7 MHz 초음파 네뷸라이저에 의하여 입자화함으로써 미세 액적을 형성하였고, 이를 질소 운반 가스에 의하여 600℃로 승온된 석영 반응기로 운반하였다. 분무 열분해 반응기 내 체류 시간은 질소 운반가스의 유속을 조절함으로써 2초로 유지하였다. 생성물 입자는 원통형 여과필터(thimble filter)를 이용하여 수집하였다.

[0070] 이와 별도로, T-함유 촉매에서와 유사한 방법으로 분무 열분해에 의하여 MoO_3 마이크로입자를 제조하였다. 제조된 MoO_3 마이크로입자를 500℃에서 4 시간 동안 수소 처리하여 환원시켰다. 후속 실험에서는 이러한 MoO_3 마이크로입자의 부분 환원에 의하여 수득된 MoO_2 마이크로입자를 대조군으로 사용하였다.

[0071] 특성화

[0072] Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 형태학적 특징은 HR-FESEM(MERLIN, Carl Zeiss STM, Germany)를 이용하여 분석하였다. 생성물 입자의 구조 및 결정성은 CuKα 조사 소스 (λ=11.54 nm)가 구비된 XRD (MAC-18XHF, Rigaku, Japan)에 의하여 특성화하였고, 20 내지 80° 범위의 2Θ에서 측정하였다.

[0073] Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 BET 표면적을 측정하기 위하여 가스-흡착 시스템(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., USA)을 이용하여 질소 흡착 실험을 수행하였다. Pfeiffer ThermoStar 사중극자(quadrupole) 질량 분광기와 연결되고, TCD 검출기를 갖는 Micromeritics AutoChem II 2920 화학흡착 분석기를 이용하여 NH_3-TPD(temperature-programmed desorption)를 수행하였다. 샘플을 먼저 300℃에서 1 시간 동안 10% H_2/Ar 혼합물로 환원시킨 후에 상온에서 1 시간 동안 10% NH_3/Ar를 흡착시켰다. 분당 10℃의 램핑(ramping) 속도를 이용하여 He 분위기 하에서 탈착 프로파일을 얻었다. TPRxn(Temperature-programmed reaction) 탄화 실험을 3중축 검출기가 구비된 Agilent 5975C 질량 분광기와 커플링된 석영관 반응기 내에서 수행하였다.

[0074] Ti-도핑된 MoO_2의 촉매 활성 평가

[0075] 전술한 시스템으로부터 수집된 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 석영 반응기 내에 투입하였고, 투입된 입자를 2층의 석영 울(wool) 사이에 샌드위칭시켜 베드(bed) 위치를 유지하고 촉매가 가스 상 생성물과 함께 반응기를 빠져나가는 것을 방지하였다.

[0076] K-타입 열전쌍을 촉매 베드의 중앙에 위치시켜 온도를 기록하고 제어하였다. 촉매 베드의 온도는 개질 반응 테스트를 위하여 850℃의 셋 포인트(n-도데칸의 전형적인 개질 온도임)로 유지하였다. n-도데칸 및 공기를 석영관의 상단을 통하여 도입하였고 액체가 급격히 기화되도록 하였다. 실리콘 카바이드 베드를 유입구와 촉매 베드 사이에 위치시켜 반응물의 혼합이 용이하도록 하였다. 산소/탄소(O_2/C) 비가 0.5인 혼합 가스를 3 hr^{-1}의 공간속도(WHSV)로 반응기 내에 공급하였다. 4℃에서 미반응 n-도데칸, 물 및 다른 응축 가능한 생성물로부터 가스 생성물을 분리한 후에 2개의 팩킹된 컬럼(Molecular Sieve 13X and HayeSep D) 및 열 전도도 검출기(TCD)가 구비된 SRI 가스 크로마토그래피를 이용하여 모니터링하였다. 촉매 성능은 하기 수학식 1 내지 3에 따라 산출되는 수소 수율, 일산화탄소 수율 및 탄소 전환율 면에서 평가하였다.

[0077] [수학식 1]

[0078]
$$H_2\ \text{yield} = \frac{2 \times \textit{moles of } H_2 \textit{ produced}}{26 \times \textit{moles of } n\text{-}\textit{dodecane fed}} \times 100\%$$

[0079] [수학식 2]

[0080]
$$\text{CO yield} = \frac{\textit{moles of CO produced}}{12 \times \textit{moles of } n\text{-}\textit{dodecane fed}} \times 100\%$$

[0081] [수학식 3]

[0082] $$\text{Carbon Conversion} = \frac{moles\ of\ CO,\ CO_2\ and\ CH_4\ produced}{12 \times moles\ of\ n\text{-}dodecane\ fed} \times 100\%$$

[0083] 결과 및 토의

[0084] 본 실시예에서 제조된 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 SEM 사진 및 Ti 원소의 EDX 도트 매핑(EDX dot mappings) 이미지를 도 1에 나타내었다.

[0085] 상기 도면에 따르면, 모든 입자는 구형이었고, Ti 도판트가 입자 전체에 걸쳐 균일하게 분산되어 있다. 양이온의 원자 비는 EDX 분석으로부터 결정되었고, 하기 표 1과 같이 정리하였다.

표 1

[0086]

Ti/Mo의 명목상 원자 비	원소(원자%)			Ti/Mo 비
	O	Mo	Ti	
3	82.63	16.87	0.51	0.030
6	82.77	16.26	0.96	0.059
12	81.31	1.80	16.89	0.107

[0087] 상기 표에 따르면, EDX 결과는 12 원자%의 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 제외하고는 전반적으로 명목상 도판트 농도와 잘 매칭되었다. 이러한 불일치는 MoO_2 결정 격자 내부의 Ti의 용해도 한계를 초과한 점으로부터 기인하는 것으로 판단된다. 상기 결과는, 분무 열분해를 통하여 균일한 조성을 갖는 복잡한 물질을 합성할 수 있음을 시사한다.

[0088] 또한, Ti 도핑량을 변화시키면서 제조된, Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 비교를 위하며, 순수 MoO_3 마이크로입자를 분무 열분해에 의하여 제조하였으며, 이의 대응되는 XRD 패턴을 도 2에 함께 나타내었다.

[0089] 상기 도면을 참조하면, 몰리브덴 전구체 용액 내에 Ti를 첨가하지 않을 경우, 모든 패턴은 MoO_3(JCPDS: 35-0609)와 매칭되었다. 이러한 결과는 앞선 연구 결과와 부합하였다. 그러나, 분무 열분해 시스템에서 소량의 Ti를 몰리브덴 전구체 용액에 첨가함으로써 MoO_3는 MoO_2 상으로 전환되었다. 3 원자%의 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자의 XRD 패턴은 미세한 Mo_4O_{11} 피크를 제외하고는 MoO_2 모사된 패턴(JCPDS: 32-0671)과 매칭되었다. 그러나, 6 원자% 및 12 원자%의 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 미량의 중간 상(즉, Mo_4O_{11}) 없이 MoO_2 모사된 패턴과 정확히 일치하였다. 이는 Mo-O 결합과 대비하여면 강한 Ti-O 결합이 존재하기 때문으로 판단된다. 따라서, Ti 도판트는 MoO_2 상이 용이하게 유지되도록 하고, 더 나아가 MoO_3로 산화되는 것을 억제한다.

[0090] 특히, 도 2b에 따르면, 3 원자%, 6 원자% 및 12 원자% Ti-도핑된 MoO_2의 25° 에서 27° 까지의 XRD 패턴을 나타낸다. Ti 도판트가 증가함에 따라 피크는 더 넓어졌는 바, 이는 MoO_2 결정 격자 내에 Ti를 도핑함으로써 결정 성장이 억제됨을 지시한다. Scherrer식을 이용하여 산출된 결정자 사이즈를 표 2에 나타내었다.

표 2

샘플	결정자 사이즈(nm)
3 at% Ti-MoO_2	33.54
6 at% Ti-MoO_2	26.24
12 at% Ti-MoO_2	16.10

[0091]

[0092] 또한, 순수 MoO_3(Ti를 함유하지 않음) 및 Ti-도핑된 MoO_2의 텍스츄어 성상을 하기 표 3에 나타내었다.

[0093]

표 3

Ti/Mo 원자 비	표면적(m2/g)	포어 체적(cm3/g)	포어 사이즈(nm)
0	1.77	0.013	33.41
0.03	27.16	0.11	12.16
0.06	26.18	0.15	14.20
0.12	38.10	0.14	11.14

[0094]

[0095] 상기 표에 따르면, 순수 MoO_3의 BET 표면적은 1.77 ㎡/g에 불과하였다. 순수 MoO_3과 비교하면, 3원자%, 6원자% 및 12원자%의 Ti-도핑된 MoO_2의 BET 표면적은 27.16 ㎡/g, 26.18 ㎡/g 및 38.10 ㎡/g 각각으로 현저히 증가하였다. 이러한 경향은 표 2에 기재된 결정자 사이즈와 매칭되었다.

[0096] Ti-도핑된 MoO_2의 상 안정성을 평가하기 위하여, 시판 중인 MoO_2(97%, Sigma Aldrich), 그리고 6 원자% Ti-도핑된 MoO_2를 200 ml의 물(80℃)에 9일 동안 침적시켰다. 이와 관련하여, 시간 변화에 따른 2개의 샘플의 XRD 패턴을 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0097] 상기 도면에 따르면, 6 원자% Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자는 9일 동안 MoO_2 상을 보유하였다(도 3a 참조). 그러나, 상용 MoO_2 입자의 경우, 단지 5일 경과 후에는 MoO_3 상으로 상 전환되었다. 이는 Ti 도판트가 Mo-O 결합 강도를 강화시켜 MoO_2 상을 안정화하는데 기여하는 반면, 순수 MoO_2는 습윤 환경에서 MoO_3로 용이하게 산화됨을 지시한다.

[0098] Ti로 도핑된 샘플 및 Ti로 도핑되지 않은 샘플 상에서 n-도데칸의 부분 산화 반응에 대한 촉매 활성 및 안정성 테스트 결과(n-도데칸의 전환율, 수소 수율 및 일산화탄소 수율)를 도 4에 나타내었다. 이때, 반응은 850℃, 상압, 0.5의 O_2/C 비, 그리고 3 hr^{-1}의 공간속도(WHSV)의 조건 하에서 수행되었다. 촉매의 부존재 하에서, 10% 수소 수율, 36% 일산화탄소 수율 및 57% 탄소 전환율이 측정되었다. 상기 도면에 나타낸 바와 같이, Ti-도핑된 샘플은 도핑되지 않은 샘플과 비교하면 보다 높은 활성 및 안정성을 나타내었는 바, 도핑되지 않은 샘플은 6시간의 조업 후에 급격히 비활성화되었다.

[0099] 이러한 결과는 6원자%의 Ti를 함유하는 MoO_2 촉매가 스트림 상에서 24 시간 경과 후, 94.4%의 전환율, 76.1%의 수소 수율, 그리고 86.3%의 일산화탄소 수율을 갖는 높은 개질 활성 및 안정성을 보유하고 있음을 보여준다. 12원자% Ti를 함유하는 촉매는 6원자% Ti를 갖는 촉매에 비하여 촉매 활성 면에서 다소 낮았는 바, 이는 전술한 바와 같이 MoO_2 결정 격자 내 Ti 도판트의 용해도 한계로부터 기인할 것일 수 있다. Ti의 낮은 용해도는 응집된 상의 루타일 TiO_2를 형성하여 촉매 활성을 저하시키는 것으로 판단된다.

[0100] 도 5는 사용된 촉매 샘플의 XRD 패턴을 보여준다. Ti-도핑된 샘플의 경우, XRD 패턴은 낮은 Ti 강도 피크를 갖는 사방정계(orthorhombic)의 카바이드 상(β-Mo_2C)과 연관된 피크만을 나타낸다. 반면, n-도데칸/공기 혼합물 내에서 사용된 MoO_2 샘플은 MoO_2 상 및 이의 카바이드 상의 혼합 상을 나타내었다. 이러한 결과는 도핑되지 않은 MoO_2 샘플이 n-도데칸/공기 환경 하에서 용이하게 인-시튜(in-situ)로 Mo_2C로 탄화물화될 수 없음을 지시한다. Mo 혼합 상의 존재로 인하여 고온에서의 개질 반응 과정에서 Mo-기반의 촉매는 비활성화된다. 반면, Ti-도핑된 MoO_2는 용이하게 인-시튜로 탄화물화(carburization)되어 n-도데칸의 부분산화 반응 과정에서 Mo_2C 상으로 완전히 전환된다. 또한, 부분산화 반응이 800℃ 및 750℃에서 수행될 때 Mo_2C의 형성이 관찰된다.

[0101] 이와 관련하여, Ti는 MoO_2가 완전히 탄화물화하는데 중요한 역할을 담당하고, 또한 부분산화 반응 중 카바이드 상이 안정화되도록 유지하는 점은 명백하다. 일반적으로, Mo_2C는 CH_4 및 H_2의 가스 흐름 내에서 Mo 산화물의 온도-프로그램화된 반응을 이용하여 형성될 수 있다. 이와 관련하여, 연구자들은 촉매화되지 않은 Mo_2C 촉매가 메탄 개질 반응 과정에서 카바이드 상을 안정화하기 위하여 고압(8 bar) 및/또는 고온(> 950℃)에서 조업될 필요가 있다는 점을 발견한 바 있고, 도핑되지 않은 Mo_2C 상에서 큰 탄화수소에 대한 개질 반응을 수행한 연구는 극소수이다. 그러나, 이들 모두는 스팀 개질 반응에 관한 것으로 부분산화 반응에 대한 연구는 보고된 바 없다. 따라서, 도핑되지 않은 Mo_2C 촉매가 n-도데칸의 부분산화 반응 중 안정하지 않다는 점을 확인하고, 카바이드 상을 안정화하기 위하여 Ti 도판트가 요구된다는 점을 확인하는 것이 중요하다.

[0102] 본 실시예에서는 MoO_2가 온도-프로그램화된 반응을 통하여 탄화물화되었다. MoO_2는 먼저 20% CH_4/H_2의 공급원료 내에서 1 시간에 걸쳐 상온에서 300℃로 승은된 다음, 2 시간의 피크 온도에서의 체류 시간 동안 1 ℃/분의 속도로 300℃에서 700℃로 승온되었다. 이와 같이 수득된 물질을 유동하는 20% CH_4/H_2에서 상온으로 냉각하였고 2 시간 동안 2% O_2/Ar 혼합물 내에서 부동태화(passivation)하였다. 제조된 Mo_2C 촉매 성능은 MoO_2 및 Ti-도핑된 MoO_2 샘플과 동일한 조업 조건에서 평가하였다. CH_4/H_2 가스 혼합물 내에서 제조된 MoO_2의 XED 패턴을 도 6에 나타내었다.

[0103] 도 6에 나타낸 바와 같이, CH_4/H_2 가스 혼합물 내에서 MoO_2를 탄화 열처리(carbothermal treatment)하여 Mo_2C를 형성하도록 하였다.

[0104] 또한, n-도데칸의 부분산화 반응과 관련한 Mo_2C 촉매의 성능을 평가하였는 바, 이를 도 7에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, Mo_2C 촉매는 낮은 활성을 나타내었는 바, n-도데칸 전환율, 수소 수율 및 일산화탄소 수율은 각각 55%, 9% 및 35%이었다. 도 6에 따른 폐샘플로부터의 회절도(diffractogram)는 MoO_2 상 및 Mo_2C 상이 함께 존재함으로 지시한다. Mo_2C/MoO_2 상에서의 n-도데칸의 부분산화 반응은 하기의 반응식 3 및 4에 따라 일어난다.

[0105] [반응식 3]

[0106] $$Mo_2C + 2.5O_2 \leftrightarrows 2MoO_2 + CO$$

[0107] [반응식 4]

[0108] $$2MoO_2 + 0.31C_{12}H_{26} \leftrightarrows Mo_2C + 3.97H_2 + 1.33CO + 1.33CO_2$$

[0109] 반응식 3은 개질 프로세스 과정에서 Mo_2C 촉매의 산화를 야기하는 것으로 고려되는 바, 하기의 반응식 5 내지 7에 나타난 2단계 메커니즘의 결과로 표현될 수 있다.

[0110] [반응식 5]

[0111] $$Mo_2C \leftrightarrows 2Mo + C$$

[0112] [반응식 6]

[0113] $$2Mo + 2O_{2(g)} \leftrightarrows 2MoO_2$$

[0114] [반응식 7]

[0115] $$C + 0.5O_{2(g)} \leftrightarrows CO$$

[0116] 반응식 5 및 6은 카바이드 상의 열 분해 및 산소에 의한 Mo 금속의 산화를 각각 의미한다.

[0117] 탄화수소 연료의 존재 하에서 MoO_2가 Mo_2C로 탄화물화되는 것(반응식 5)은 하기의 메커니즘에 의하여 일어나는 것으로 판단된다. 제1 단계에서 탄화수소는 MoO_2의 표면 상에서 활성화되어 탄소 단편(fragments)을 형성한다. MoO_2의 금속 특성으로 인하여 탄화수소는 이의 표면 상에서 활성화될 수 있다. 그 다음 단계에서는 MoO_2로부터의 격자 산소의 삽입에 의하여 탄소 단편을 산화시키는 것을 수반한다.

[0118] 격자 산소가 소비되는 동안, MoO_2는 환원되어 산소 결핍 자리(vacancies)를 생성한다. 낮은 O_2/C 비율을 갖는 개질 반응 조건 하에서 다수의 탄소 단편 역시 열 분해되어 격자 산소와 반응하기에 앞서 MoO_2 표면 상에 원소 탄소를 형성한다. 이러한 탄소 단편은 산소 결핍 자리를 채워 카바이드를 형성한다. 그러나, XRD 데이터에 따르면, 도핑되지 않은 MoO_2는 이러한 탄소 단편의 분해에 대하여는 불충분한 활성을 나타낸다. 이는 낮은 농도의 원소 탄소를 유발하고, 이는 Mo_2C로의 전환을 방해한다. 이처럼, 도핑되지 않은 MoO_2는 개질 반응 테스트 이후의 MoO_2와 Mo_2C 사이의 혼합 상을 보여준다. Ti-도핑된 MoO_2의 경우, Ti는 MoO_2의 표면 화학을 개질하여 탄소 단편의 분해 활성을 증가시킴으로써 탄화물화 프로세스를 개선한다.

[0119] 메탄과 같은 탄화수소는 인접하는 금속 양이온 및 산소 음이온에 의하여 구성되는 루이스 산-염기 쌍 상에서 활성화되어 분해되는 것으로 고려된다. 루이스 산-염기 쌍에서 탄화수소의 흡착은 양으로 하전된 단편(염기성 격자 산소와 배위됨) 및 음으로 하전된 단편(금속 양이온과 배위됨)을 형성하도록 한다. 강한 산-염기 쌍의 형성은 탄화수소의 해리적 흡착 에너지를 낮추는 것으로 기대된다. 금속 산화물의 루이스 산성 세기는 양이온 전기음성도(전자-수용능)와 강한 상관관계가 있다. 전자는 대부분의 금속에 대한 산소의 보다 큰 전기음성도로 인하여 금속으로부터 산소로 전달된다. 전자-결핍된 금속 양이온은 산성을 나타내는 것으로 기대되는 반면, 전자-풍부한 산소 음이온은 염기성(전자-공여 특성)을 나타내는 것으로 기대된다. 불포화된 Mo 양이온과 산소 음이온 간의 전기음성도 차를 증가시킬 경우, 보다 강한 루이스 산-염기 쌍이 형성된다. Ti의 전기음성도는 Mo에 비하여 낮다(Mo의 경우 2.16, 그리고 Ti의 경우 1.54임). 이처럼, Ti를 MoO_2 매트릭스 내로 도핑하는 것은 금속과 산소 간 전기음성도 차를 증가시킬 것으로 예상된다. 결국, Ti-도핑된 MoO_2 샘플은 보다 강한 루이스 쌍의 형성을 개선한다.

[0120] 본 실시예에 있어서, 루이스 쌍의 세기에 대한 Ti의 영향을 규명하기 위하여, 순수 MoO_2(수소 처리에 의하여 MoO_3를 환원시켜 제조된 샘플) 및 Ti-도핑된 MoO_2 상에서의 NH_3-TPD 실험을 수행하였다. 열 처리 후 MoO_2 및 Ti-도핑된 MoO_2에 대한 규준화된 표면적 NH_3-TPD 프로파일을 도 8a에 나타내었다. Ti-도핑된 MoO_2 샘플이 보다 높은 온도로 피크가 시프트될 뿐만 아니라, 보다 높은 피크 세기를 나타냄이 명백한 바, 이는 강한 산점(acidic sites) 상에서 NH_3의 흡착으로부터 기인할 수 있다.

[0121] MoO_2 및 Ti-도핑된 MoO_2 상에 흡착된 피리딘에 대한 DRIFTS 분석을 수행하여 표면 산점의 특성을 결정하였는 바, 그 결과를 도 8b에 나타내었다. 브뢴스테스 산점은 2개의 샘플 상에서 검출되지 않았다는 것(1540 cm^{-1}에서의 밴드)은 주목할 만하다. 피리딘 흡착 전 모든 샘플은 1440 cm^{-1} 주변의 밴드를 나타내었는 바, 이는 루이스 산점때문일 수 있다.

[0122] 그러나, Ti-도핑된 MoO_2의 경우, 피크 강도는 더 강해졌다. 피리딘 탈착 후, Ti-도핑된 샘플 내 피크는 더 강한 상태로 남아 있는 반면, 도핑되지 않은 샘플의 피크는 사라졌다. 이러한 결과는 MoO_2 구조 내로 Ti가 첨가되어 루이스 산점의 밀도 및 세기를 개선하고, 따라서 탄화수소의 분해 및 탄화물화를 증가시킨다는 점을 지시한다.

[0123] Ti-도핑이 n-도데칸의 개질 반응에 대한 MoO_2의 성능에 미치는 영향을 명확히 하기 위하여, 프로브 탄화수소 분자로서 CH_4를 사용하여 TPRxn 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 9a 및 도 9b에 나타내었다. 상기 도면에서는 10% CH_4/Ar의 가스 흐름 내 6원자% Ti-MoO_2 및 도핑되지 않은 MoO_2 상에서 얻어진 CH_4-TPRxn의 결과를 나타낸다. 수소, 일산화탄소 및 물의 형성이 수반되는 CH_4의 소비 피크는 MoO_2 및 Ti-MoO_2 각각에 대하여 810℃ 및 760℃에서 관찰되었다. 수소의 생성은 촉매 상에서 CH_4의 분해로부터 기인한 것이다. CO 및 H_2O 피크는 MoO_2 내에 존재하는 격자 산소와 상호작용하는 CH_4 단편의 결과일 수 있다. 이러한 가스 상 생성물의 발생은 시스템 내에서 더 이상 격자 산소가 존재하지 않을 때까지 계속 일어난다. 이러한 포인트에서 MoO_2 상은 Mo_2C로 완전히 전환된다. 상기 결과는 Ti의 존재가 탄화수소의 분해 활성을 개선함을 시사한다.

[0124] 결론

[0125] 본 실시예에서는 몰리브덴 및 티타늄 전구체를 함유하는 혼합 용액을 초음파 조사 하에서 분무 열분해함으로써 상이한 Ti 함량을 갖는 Ti-도핑된 MoO_2 마이크로입자를 합성하였다. BET 분석 결과, Ti-도핑된 MoO_2의 표면적은 Ti 도판트를 함유하지 않은 샘플과 대비하면 현저히 증가하였다.

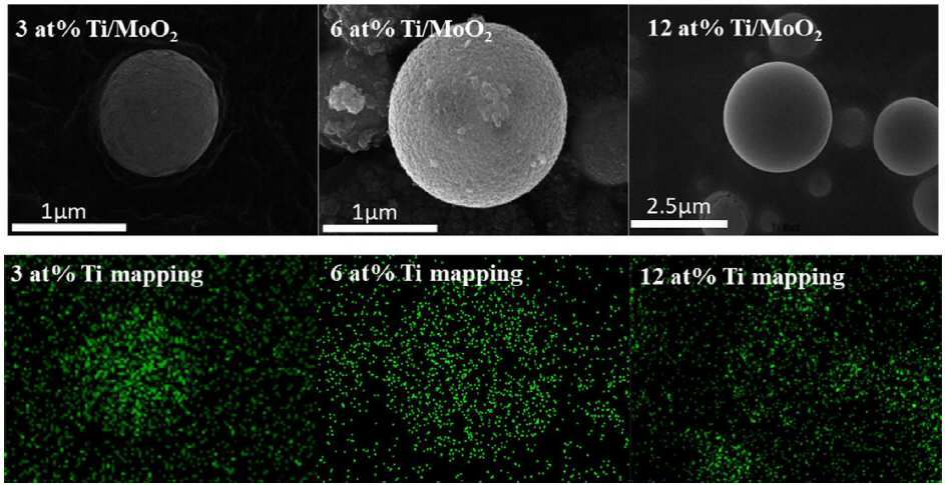
[0126] Ti-도핑된 MoO_2 및 도핑되지 않은 MoO_2 나노입자를 n-도데칸의 부분산화 반응(반응온도: 850℃ 및 O_2/C: 0.5)을 위한 개질 촉매로 사용하였다. 6원자% Ti-도핑된 MoO_2는 높은 촉매 활성 및 안정성을 나타내었는 바, 스트림 상에서 24 시간 후에 전환율 및 수소 수율은 각각 94.4% 및 86.3%이었다. 폐촉매 샘플의 XRD 패턴은 Ti의 존재 하에서 MoO_2가 β-Mo_2C로 완전히 전환되는 반면, 도핑되지 않은 샘플은 산화물 및 탄화물의 혼합물로서 개질 반응 과정에서 급격한 비활성을 나타내었다.

[0127] 이러한 결과를 고려하면, Ti-도핑된 MoO_2는 액상 연료/공기의 흐름 내에서 완전히 인-시튜로 탄화물화되는 한편, 도핑되지 않은 MoO_2는 완전히 인-시튜로 탄화물화될 수 없다. Ti-도핑은 MoO_2의 탄화물화에 중요한 역할을 수행하고, 개질 반응 과정에서 β-Mo_2C 상을 유지한다. 표면 산도 분석 결과는 Ti를 MoO_2 구조 내로 첨가함으로써 이의 표면 화학의 변화, 주로 루이스 산점의 밀도 및 세기의 변화를 촉진함을 뒷받침한다. 온도-프로그램화된 반응 실험은 보다 강한 루이스 산도를 갖는 샘플이 메탄(모델 탄화수소) 활성화 및 탄화물화 프로세스를 개선함을 뒷받침한다.

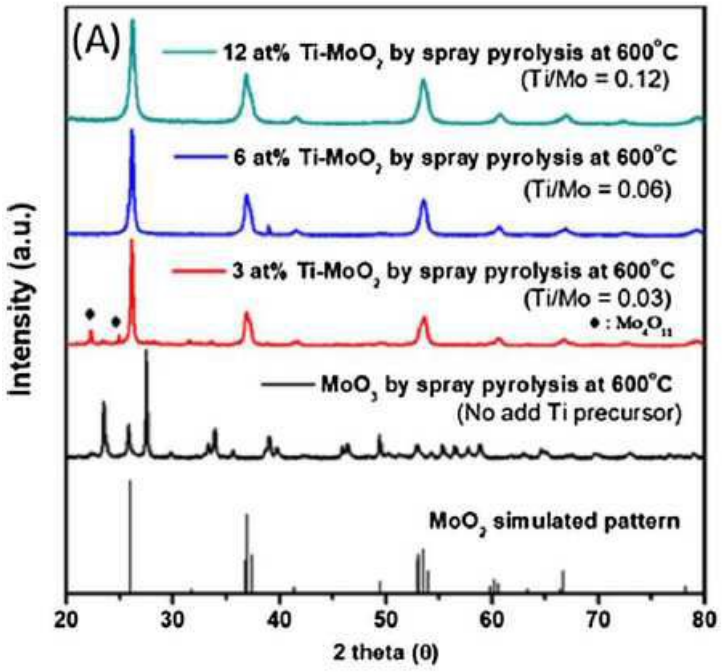
[0128] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

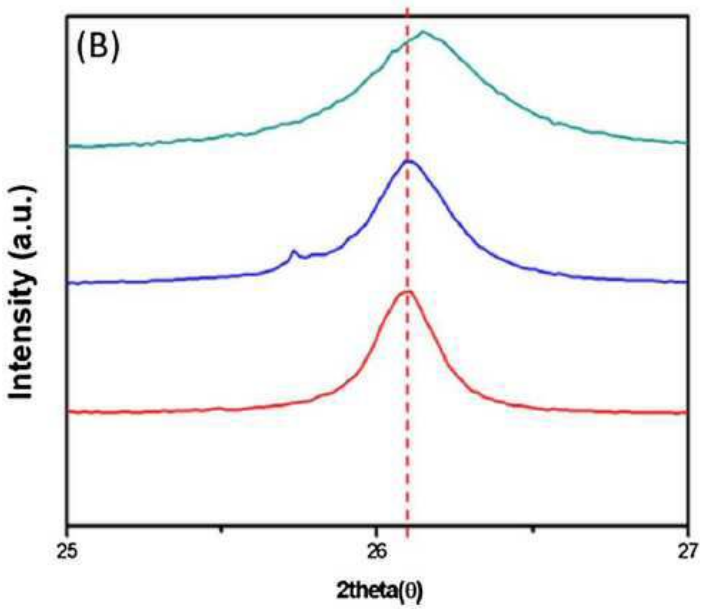
도면1



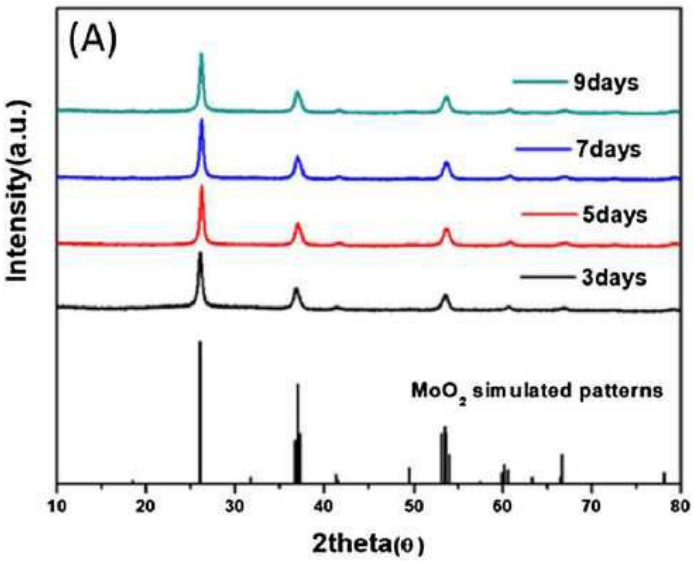
도면2a


(A)
12 at% Ti-MoO2 by spray pyrolysis at 600°C
(Ti/Mo = 0.12)
6 at% Ti-MoO2 by spray pyrolysis at 600°C
(Ti/Mo = 0.06)
3 at% Ti-MoO2 by spray pyrolysis at 600°C
(Ti/Mo = 0.03)
♦ : Mo4O11
MoO2 by spray pyrolysis at 600°C
(No add Ti precursor)
MoO2 simulated pattern
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (θ)

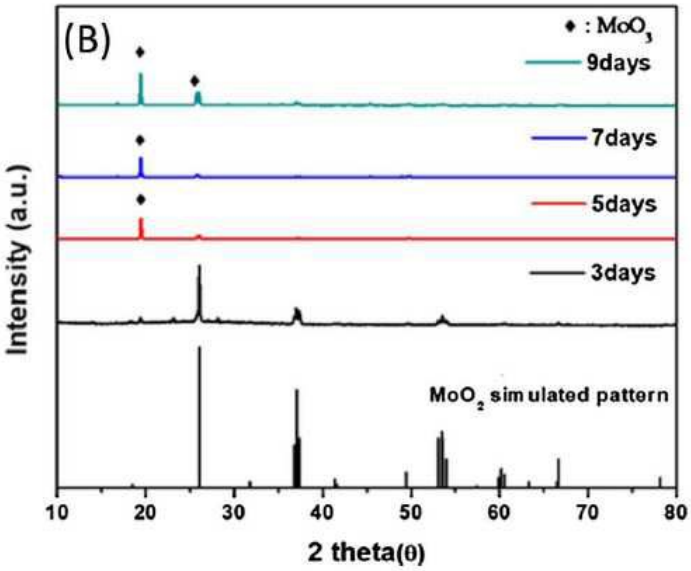
도면2b


(B)
Intensity (a.u.)
25
26
27
2theta(θ)

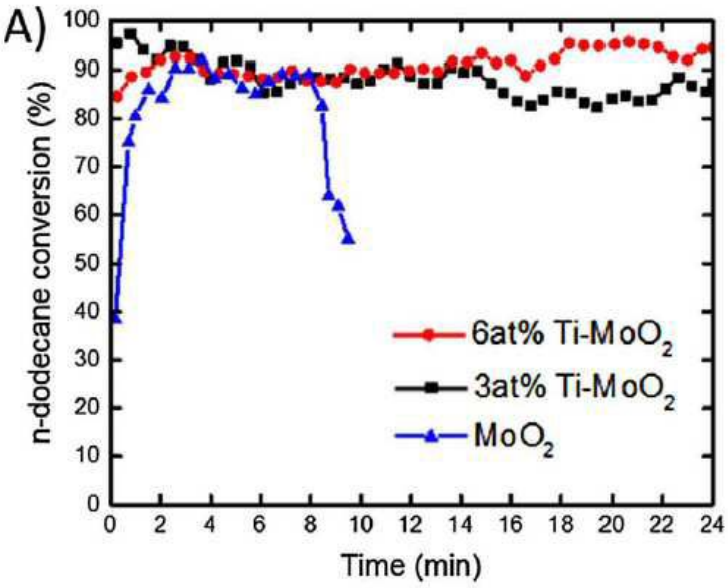
도면3a


(A)
9days
7days
5days
3days
MoO2 simulated patterns
Intensity(a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta(θ)

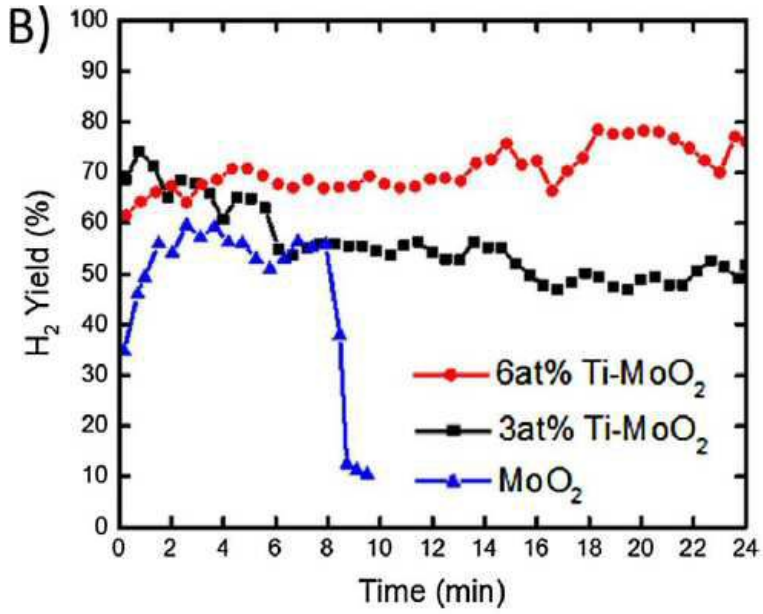
도면3b


(B)
♦ : MoO3
9days
7days
5days
3days
MoO2 simulated pattern
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 theta(θ)

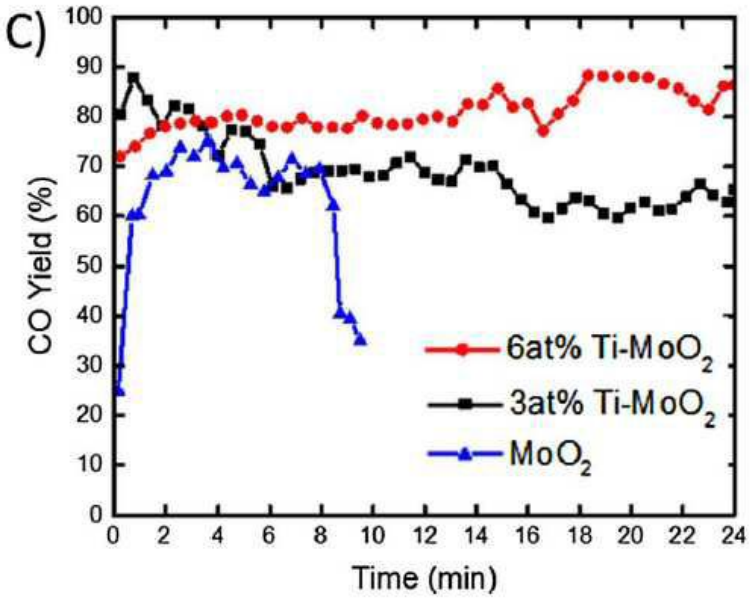
도면4a


A)
n-dodecane conversion (%)
Time (min)
6at% Ti-MoO2
3at% Ti-MoO2
MoO2

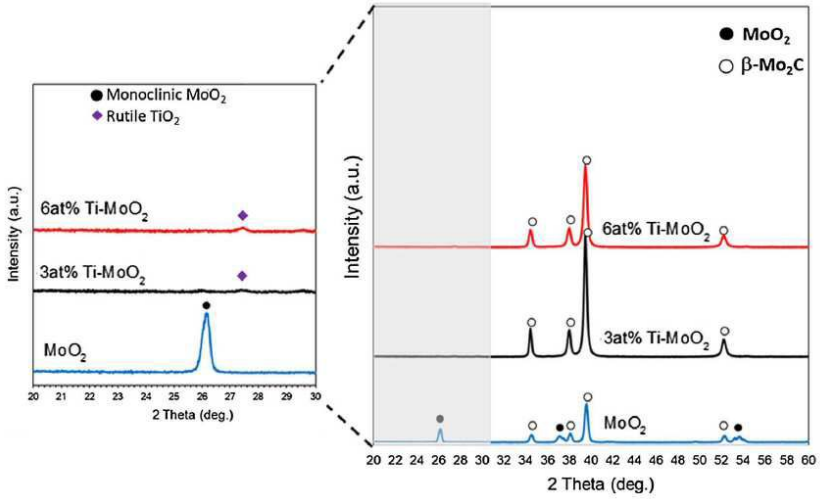
도면4b


B)
H2 Yield (%)
Time (min)
6at% Ti-MoO2
3at% Ti-MoO2
MoO2

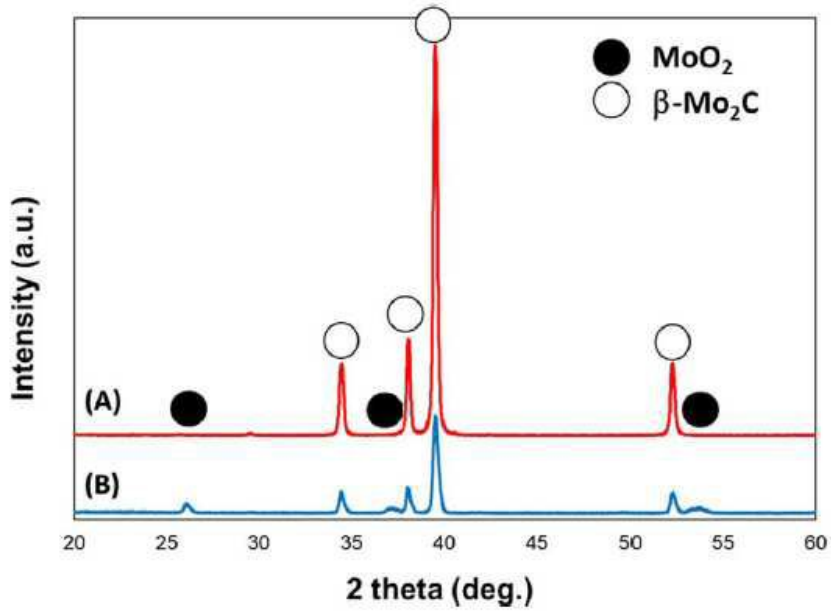
도면4c


C)
CO Yield (%)
Time (min)
6at% Ti-MoO2
3at% Ti-MoO2
MoO2

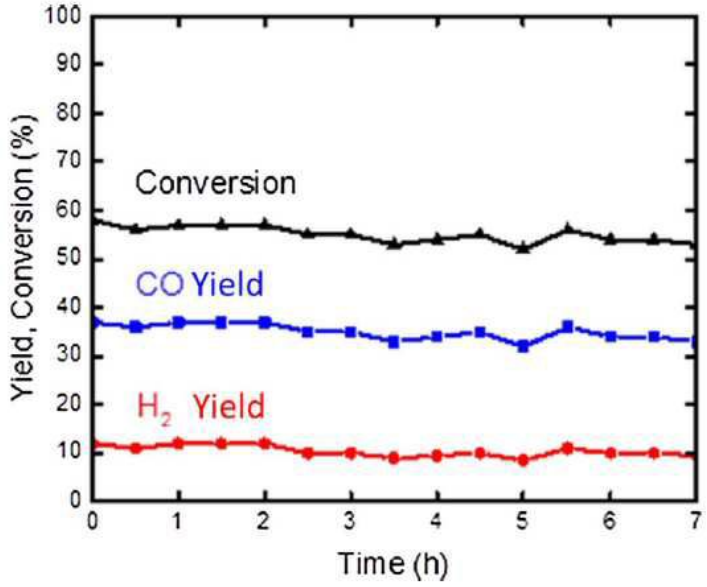
도면5


Monoclinic MoO2
Rutile TiO2
6at% Ti-MoO2
3at% Ti-MoO2
MoO2
Intensity (a.u.)
2 Theta (deg.)
MoO2
β-Mo2C

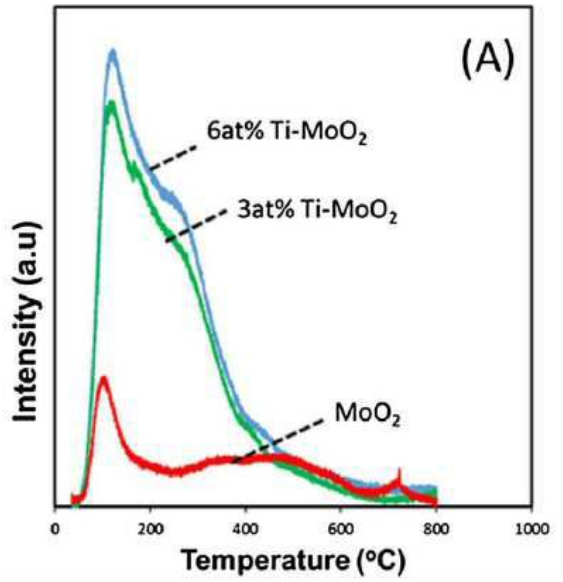
도면6


MoO2
β-Mo2C
Intensity (a.u.)
(A)
(B)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2 theta (deg.)

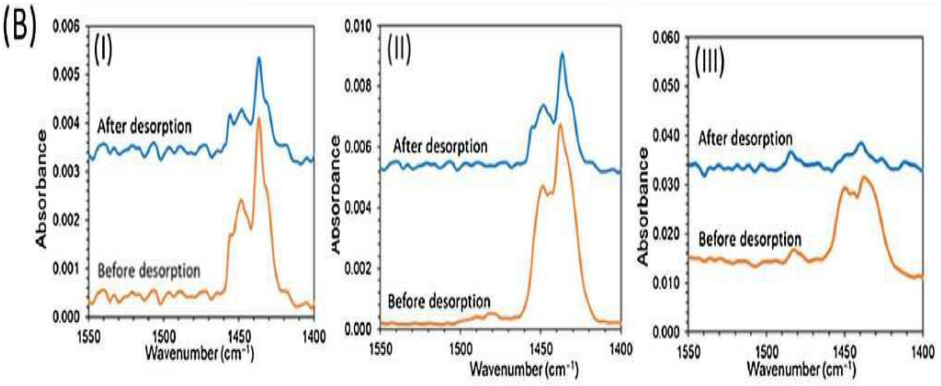
도면7


Conversion
CO Yield
H2 Yield
Yield, Conversion (%)
Time (h)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
1
2
3
4
5
6
7

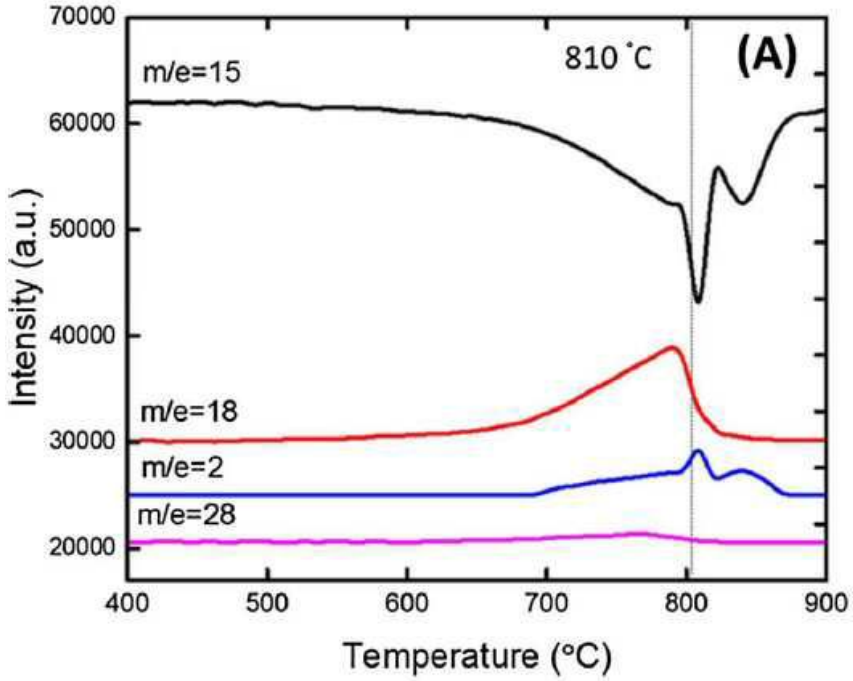
도면8a


(A)
6at% Ti-MoO2
3at% Ti-MoO2
MoO2
Intensity (a.u)
0
200
400
600
800
1000
Temperature (°C)

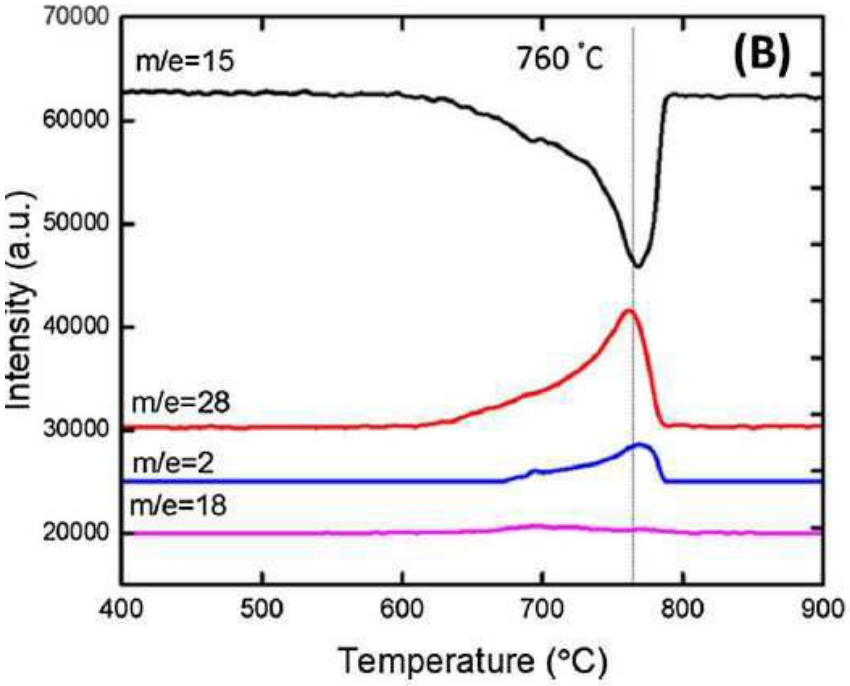
도면8b


(B)
(I)
(II)
(III)
After desorption
Before desorption
Absorbance
Wavenumber (cm-1)
1550
1500
1450
1400

도면9a


70000
60000
50000
40000
30000
20000
Intensity (a.u.)
m/e=15
810 ˚C
(A)
m/e=18
m/e=2
m/e=28
400
500
600
700
800
900
Temperature (°C)

도면9b


70000
60000
50000
40000
30000
20000
Intensity (a.u.)
m/e=15
760 ˚C
(B)
m/e=28
m/e=2
m/e=18
400
500
600
700
800
900
Temperature (°C)