

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0080452 (43) 공개일자 2012년07월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 3/04 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0001930 (22) 출원일자 2011년01월07일 심사청구일자 2011년01월07일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 강상욱 경기도 용인시 수지구 수지로 41, 101동 1706호 (상현동, 심곡마을 현대프리미오아파트) 남석우 서울특별시 동대문구 이문로1길 21, 신현대아파트 6동 1506호 (회기동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인이지	

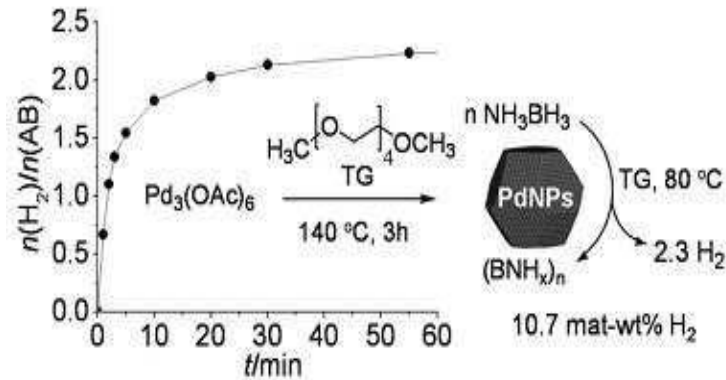
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 글라임을 이용하여 제조된 금속 나노촉매를 이용한 암모니아 보란의 수소 발생 방법

(57) 요약

본 발명은 글라임을 첨가, 교반하여 제조된 금속 나노입자를 촉매로 사용하여, 화학적 수소 저장에 이용되는 암모니아 보란으로부터 수소를 발생시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하여 금속 나노촉매를 제조하는 단계; 및 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액에 상기 금속 나노촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법이 제공될 수 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

김성관

충청남도 연기군 조치원읍 세종로 2511, 고려대학교 세종캠퍼스 과학기술대학 9동 317호

김태영

경상북도 경산시 원효로32길 57, - 102동 210호
(사동, 창신백조2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100018456

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 [3차년도] 고효율 수소저장소재 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하여 금속 나노촉매를 제조하는 단계; 및 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액에 상기 금속 나노촉매를 첨가하는 단계;

를 포함하는 수소 발생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속전구체는 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 에틸헥사노네이트(ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트(dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic acids), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘(pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트(nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 질산은(AgNO_3), 실버 2-에틸헥사노네이트($\text{AgOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$), 카파 아세테이트($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 카파 클로라이드(CuCl_2), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 징크 아세테이트($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 디메틸카드뮴(CdMe_2), 니켈 2-에틸헥사노네이트($\text{Ni}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 니켈 나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 망간 2-에틸헥사노네이트($\text{Mn}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드(WCl_6), 테트라클로로저마늄(Cl_4Ge), 세레늄 테트라클로라이드(SeCl_4), 아이언 2-에틸헥사노네이트($\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{FeO}_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($\text{AlOH}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드(AlCl_3), 티타늄 2-에틸헥사노네이트($\text{Ti}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드(TiCl_4), 팔라듐아세테이트($\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$), 팔라듐아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{acac})_2$), 소듐팔라듐테트라클로라이드(Na_2PdCl_4), 팔라듐 디클로라이드(PdCl_2), 인듐 2-에틸헥사노네이트($\text{In}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드(InCl_3)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 글라임은 모노글라임(monoglyme), 다이글라임(diglyme), 트라이글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 펜타글라임(pentaglyme), 헥사글라임(hexaglyme), 헵타글라임(heptaglyme), 옥타글라임(octaglyme), 및 폴리글라임(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 교반단계는 0 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액은 암모니아 보란계 화합물에, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄화수소계 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 시클로옥탄, 스티렌, 디시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 듀렌, 인텐, 테트라히드로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌, 및 스쿠와란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 에테르계 용매는 디에틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, p-디옥산, 테트라히드로푸란, 및 테트라글라이모로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 극성용매는 프로필렌카르보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폭시드, 염화메틸렌, 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 또는 붕소에 치환기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 치환기는 알킬기 또는 아릴기인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 치환기는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 프로필기 및 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 글라임을 이용하여 제조된 금속 나노촉매를 이용한 암모니아 보관의 수소 발생 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 글라임을 첨가, 교반하여 제조된 금속 나노입자를 촉매로 사용하여, 화학적 수소 저장에 이용되는 암모니아 보관으로부터 수소를 발생시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 나노입자의 제조방법으로는 화학적 및 전기화학적 환원, 이온교환반응, 기상증착법, 열분해법 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 높은 활성의 나노입자를 구현하기 위해서는 실제 반응하는 촉매의 표면적을 최대화하는 것이 중요하며 이를 위한 많은 나노입자 합성법이 보고되어 왔다.

[0003] 한편, 제조된 나노입자의 크기와 입자의 균일한 분포를 위해 다양한 계면활성제가 사용되는데, 이러한 계면활성제에는 소듐도데실설페이트, 폴리비닐피롤리돈 같은 친수성계 화합물, 및 포스핀, 알칸싸올 같은 비친수성계 화합물들이 있다. 그러나, 상기와 같은 계면활성제를 사용하여 금속 나노입자를 제조할 경우 높은 활성을 보여주지 못하는데 이는 금속 나노입자 표면에 계면활성제들이 강하게 결합하여 촉매의 활성점을 감소시키기 때문이다. 한편, 금속 나노입자 형성 시 환원반응을 유도하는 환원제로는 주로 소듐보로하이드라이드나 히드라진이 사용되는데 이들 환원제들은 빠른 속도로 금속을 환원시키기는 하지만 속도조절이 어렵고, 환원제와 금속이 결합하는 등의 문제점이 있었다. 또한, 종래 금속 나노입자의 제조에는 환원제, 계면활성제, 용매 등을 별도로 첨가하여 반응을 수행하여 공정이 복잡하다는 문제점이 존재하였다.

[0004] 한편, 최근 화석 에너지의 고갈 및 환경오염 문제로 인하여 신재생 대체 에너지에 대한 요구가 커지고 있으며, 이러한 대체 에너지의 하나로써 수소가 주목 받고 있다. 수소 연료전지와 수소 연소장치는 수소를 반응 가스로 사용하는 수소 이용 장치로서, 이들을 자동차나 전자제품 등에 응용하기 위하여는 수소의 안정적이고 지속적인 공급 내지 저장 기술이 핵심적이다.

[0005] 이러한 수소 이용장치에 수소를 공급하는 첫 번째 방법은 별도로 설치된 수소 공급소로부터 수소가 필요할 때마다 수소를 공급하는 방법이고, 두 번째 방법은 수소를 저장하고 발생시키는 물질, 즉 수소 저장체를 수소 이용장치에 탑재한 후 해당 물질의 반응을 통하여 수소를 발생시키고 이를 수소 이용장치에 공급하는 것이다. 이러한 방법에는 금속 수소화물 이용 방법, 흡착, 탈착/탄소(adsorbents/carbon) 이용 방법, 화학적 방법 등이 제안되고 있다.

[0006] 또한, 수소 이용 장치에 수소를 공급하는 저장체로 암모니아 보관은 19.6%의 높은 수소 저장 용량을 가지고 있어 주목을 받아 왔다. 이러한 암모니아 보관 수소 저장체의 효율을 높이기 위하여 높은 성능의 탈수소화 촉매를 개발하는 것이 필수적이고, 이를 위해 로듐, 이리듐, 니켈, 루테튬 등을 사용한 탈수소화 촉매가 개발되어 왔다. 그러나, 대부분의 촉매들이 수소를 생산하기 위해서는 긴 반응시간과 고온 조건이 필요하므로, 수송용 및 휴대용 연료전지 시스템에 적용시키기에는 한계가 있는 실정이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 실시예들은 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용하여 제조된 금속 나노입자를 촉매로 사용하여 암모니아 보관으로부터 수소를 발생시키는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하여 금속 나노촉매를 제조하는 단계; 및 암모니아 보관계 화합물을 포함하는 용액에 상기 금속 나노촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법이 제공될 수 있다.

[0009] 또한, 상기 금속전구체는 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 에틸헥사노네이트(ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트(dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic acids), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘(pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트(nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일

수 있다.

[0010] 또한, 상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 질산은(AgNO_3), 실버 2-에틸헥사노네이트 ($\text{AgOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$), 카파 아세테이트($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 카파 클로라이드 (CuCl_2), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 징크 아세테이트($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 디메틸카드뮴(CdMe_2), 니클 2-에틸헥사노네이트 ($\text{Ni}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 니클 나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 망간 2-에틸헥사노네이트 ($\text{Mn}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드(WCl_6), 테트라클로로저마늄 (Cl_4Ge), 셀레늄 테트라클로라이드 (SeCl_4), 아이언 2-에틸헥사노네이트 ($\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{FeO}_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($\text{AlOH}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드(AlCl_3), 티타늄 2-에틸헥사노네이트($\text{Ti}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드 (TiCl_4), 팔라듐아세테이트($\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$), 팔라듐아세틸아세토네이트 ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), 소듐팔라듐테트라클로라이드 (Na_2PdCl_4), 팔라듐 디클로라이드(PdCl_2), 인듐 2-에틸헥사노네이트 ($\text{In}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드(InCl_3)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 글라이머는 모노글라이머(monoglyme), 다이글라이머 (diglyme), 트라이글라이머(triglyme), 테트라글라이머 (tetraglyme), 펜타글라이머(pentaglyme), 헥사글라이머(hexaglyme), 헵타글라이머 (heptaglyme), 옥타글라이머 (octglyme), 및 폴리글라이머(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 교반단계는 0 내지 300°C에서 수행될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액은 암모니아 보란계 화합물에, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나를 첨가하여 제조할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 탄화수소계 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 시클로옥탄, 스티렌, 디시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 듀렌, 인텐, 테트라히드로나프탈렌, 테카히드로나프탈렌, 및 스쿠와란 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 에테르계 용매는 디에틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, p-디옥산, 테트라히드로푸란, 및 테트라글라이머 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 극성용매는 프로필렌카르보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폰, 염화메틸렌, 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 또는 붕소에 치환기를 가지는 화합물일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 치환기는 알킬기 또는 아릴기일 수 있고, 이들은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 프로필기 및 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시예들은 글라이머를 사용함으로써 단일화합물을 사용하여 단일반응으로 금속 나노입자를 고수율, 고용량으로 제조할 수 있는 금속 나노입자의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예들은 상기 금속 나노입자를 촉매로 사용하여 암모니아 보란계 화합물로부터 수소를 저온에서 단시간에 고효율로 발생시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 실시예 1에 따른 팔라듐 나노입자의 TEM 사진이다.

도 2는, 실시예 1에 따른 팔라듐 나노입자의 XRD pattern이다.

도 3은, 실시예 3에 따른 팔라듐 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

도 4는, 실시예 1에 따라 제조된 팔라듐 나노촉매를 사용한 경우의 암모니아 보란 탈수소화의 휘발 성분(volatile compounds)의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼(quadupole mass spectrum)이다.

도 5는, 암모니아 보란 탈수소화 실험에 있어서, 암모니아 보란 탈수소화물의 ^{11}B -NMR이다.

도 6은, 본 발명의 일실시예에 따른 수소 발생의 과정을 나타낸 모식도로, 팔라듐 아세테이트[$\text{Pd}_3(\text{OAc})_3$]가 테트라글라임에서 팔라듐 나노입자가 형성되고, 이들 나노입자를 촉매로 하여 테트라글라임 용매, 및 80 °C 조건에서 암모니아보란 (NH_3BH_3)이 2.3당량의 수소를 발생시키는 것을 나타낸 것이다.

도 7은, 실시예 4에 따른 니켈 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

도 8은, 실시예 4에 따른 니켈 나노입자를 이용한 수소 발생 생성물의 ^{11}B -NMR이다.

도 9는, 실시예 5에 따른 코발트 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

도 10은, 실시예 5에 따른 코발트 나노입자를 이용한 수소 발생 생성물의 ^{11}B -NMR이다.

도 11은, 실시예 6에 따른 철 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

도 12는, 실시예 7에 따른 백금 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0023] 본 발명의 실시예들은 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용하여 제조된 금속 나노입자를 촉매로 사용하여 암모니아 보란으로부터 수소를 발생시키는 방법을 제공하고자 한다.

[0024] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하여 금속 나노촉매를 제조하는 단계; 및 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액에 상기 금속 나노촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법이 제공될 수 있다.

[0025] 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하여 금속 나노촉매를 제조하는 방법에 대하여 상술한다.

[0026] 종래에는 금속 나노입자의 제조공정에서, 계면활성제로써 트리소디움시트레이트(trisodium citrate), 이소프로폭시넵소퀴논(isopropoxynaphthoquinone), 리보플라빈(riboflavin), 디하이드로 피리딘(dihydropyridine), 페닐피리딘(phenylpyridine), 에틸렌-디아민테트라아세트산(ethylene-diamintetraacetic acid), 하이드로벤즈아마이드(hydrobenzamide), 트리페닐메탄티올(triphenylmethanethiol), 올레일아민(oleylamine), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리비닐피롤리돈-란-비닐아세테이트(poly(vinyl pyrrolidone-ran-vinyl acetate)), 티올(Thiol), 티올에테르(Thioether) 등을 사용하였고, 환원제로는 물(water), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMF(N,N-dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 톨루엔(Toluene), THF(tetrahydrofuran), 데칸(decane), 노난(nonane), 옥탄(octane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane), 펜탄(pentane), 올레일아민(oleylamine), 올레산(oleic acid) 등을 사용하였다.

[0027] 그러나, 본 발명에서 글라임은 금속 나노입자의 제조 공정 중 상기와 같이 환원제, 계면활성제, 및 용매의 3가지 역할을 할 수 있다. 글라임 내에서 금속전구체는 환원 및 안정화 과정을 거쳐서 금속 나노입자를 형성할 수 있게 된다.

[0028] 또한, 상기 금속전구체는 일반적으로 금속 나노입자의 제조에 사용되는 금속의 전구체로써 특별히 제한되지는 아니하나, 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 에틸헥사노네이트(ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트(dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic

acids), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘(pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트(nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기에서 ‘금속의, 클로라이드, 아세테이트..’ 등은 각각 금속 클로라이드, 금속 아세테이트 등 각각이 금속에 결합된 치환체를 의미한다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 질산은(AgNO_3), 실버 2-에틸헥사노네이트($\text{AgOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$), 카파 아세테이트($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 카파 클로라이드(CuCl_2), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 징크 아세테이트($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 디메틸카드뮴(CdMe_2), 니클 2-에틸헥사노네이트($\text{Ni}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 니클 나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 망간 2-에틸헥사노네이트($\text{Mn}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드(WCl_6), 테트라클로로저마늄(Cl_4Ge), 세레늄 테트라클로라이드(SeCl_4), 아이언 2-에틸헥사노네이트($\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{FeO}_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($\text{AlOH}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드(AlCl_3), 티타늄 2-에틸헥사노네이트($\text{Ti}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드(TiCl_4), 팔라듐아세테이트($\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$), 팔라듐아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{acac})_2$), 소듐팔라듐테트라클로라이드(Na_2PdCl_4), 팔라듐 디클로라이드(PdCl_2), 인듐 2-에틸헥사노네이트($\text{In}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드(InCl_3)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직 할 수 있다.

[0030] 한편, 상기 글라임은 특별히 제한되지는 아니하나, 모노글라임(monoglyme), 다이글라임(diglyme), 트라이글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 펜타글라임(pentaglyme), 헥사글라임(hexaglyme), 헵타글라임(heptaglyme), 옥타글라임(octglyme), 및 폴리글라임(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용할 수 있는 것에 본 발명의 실시예들의 일 특징이 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 글라임은 테트라글라임인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 이는 테트라글라임 사용 시 나노입자 크기 분포가 가장 좁게 나타나기 때문이다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법의 실시예에서 상기 교반단계는 0 내지 300 °C에서 수행될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 교반단계 후에 용매로 상기 글라임을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 글라임은 용해도가 우수하기 때문에 상기와 같이 금속 나노입자의 제조 후 알코올 등의 용매로 처리하여 회수가 가능하다.

[0034] 아울러, 상기 제거단계 후에 제조된 금속 나노입자를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 금속 나노입자 분리 단계는 여과, 원심분리, 및 자력분리 방법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나로 수행될 수 있다.

[0035] 다음으로, 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액에 상기 금속 나노촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법에 대하여 상술한다.

[0036] 상기 금속 나노촉매는 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응을 활성화시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 금속 나노촉매는 암모니아 보란계 화합물로부터 수소 2 당량 이상을 저온에서 90분 이내에 방출시킬 수 있다.

[0037] 또한, 금속 나노촉매는 특별히 제한되지는 아니하나, 팔라듐 나노촉매가 바람직할 수 있다.

[0038] 상기 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액은 암모니아 보란계 화합물에, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나를 첨가하여 제조할 수 있다.

[0039] 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체일 수 있다.

[0040] 또한, 상기 암모니아 보란 유도체는 일반적인 암모니아 보란 유도체라면 특별히 제한되지는 아니하나, 암모니아 보란의 질소 또는 붕소에 치환기를 가지는 화합물일 수 있다.

- [0041] 또한, 상기 치환기는 특별히 제한되지는 아니하나, 알킬기 또는 아릴기일 수 있고, 이들은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 프로필기 및 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다. 치환기가 너무 커지는 경우 발생하는 수소 대비 유도체의 무게가 커지는 문제가 있기 때문에 크기와 유기용매에 대한 용해도면에서 상기 치환기들이 바람직할 수 있다.
- [0042] 상기 암모니아 보란계 화합물을 포함하는 용액의 용매로는 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 탄화수소계 용매는 특별히 제한되지는 아니하나, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 시클로옥탄, 스티렌, 디시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 듀렌, 인덴, 테트라히드로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌, 및 스쿠와란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 에테르계 용매는 특별히 제한되지는 아니하나, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, p-디옥산, 테트라히드로푸란, 및 테트라글라임 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 극성용매는 특별히 제한되지는 아니하나, 프로필렌카르보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폭시드, 염화메틸렌, 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0046] 상기 용매들 중 용액의 안정성 면에서 에테르계 용매가 바람직하며, 특히 테트라글라임(tetraglyme)이 바람직할 수 있다.
- [0047] 도 6은, 본 발명의 일실시예에 따른 수소 발생의 과정을 나타낸 모식도로, 팔라듐 아세테이트($\text{Pd}_3(\text{OAc})_3$)가 테트라글라임에서 팔라듐 나노입자가 형성되고, 이들 나노입자를 촉매로 하여 테트라글라임 용매, 및 80 °C 조건에서 암모니아보란 (NH_3BH_3)이 2.3당량의 수소를 발생시키는 것을 나타낸 것이다.
- [0048] 상술한 본 발명에 따른 수소 발생 방법에 의하여 생성된 수소는 수소 이용 장치에 사용될 수 있다. 수소 이용장치란 수소를 공급받아 연소를 시키거나 전력을 생산하는 장치이거나 상기 전력 생산 장치로부터 전력을 공급받아 구동되는 장치를 포함하는 것으로, 상기 수소 이용장치의 비제한적인 예시는 연료전지를 포함하며, 상기 연료전지는 바람직하게는 고분자 전해질 연료전지일 수 있다. 또한, 상기 수소 이용장치는 상기 연료전지로부터 전력을 공급받아 구동하는 자동차 또는 핸드폰, 노트북, 로봇 등과 같은 전원을 필요로 하는 제반 전자 제품일 수 있다.
- [0049] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0050] **실시예 1 : 4 nm 팔라듐 나노촉매의 제조**

- [0051] $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ 0.2 g과 테트라글라임 20ml를 플라스크에 넣고 3시간 동안 140~ 220^oC에서 교반하고 상온으로 온도를 낮춘 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어서 테트라 글라임을 제거하였다. 도 1은 실시예 1에 따른 팔라듐 나노입자의 TEM 사진이고, 도 2는 실시예 1에 따른 팔라듐 나노입자의 XRD pattern이다. 도 1에서 볼 수 있듯이 나노입자 크기가 4nm이고 크기 분포가 균일함을 알 수 있었고, 도 2에서는 fcc(face-centered cubic) 팔라듐을 볼 수 있었다.

[0052] **실시예 2 : 6 nm 팔라듐 나노촉매의 제조**

- [0053] $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ 0.2 g과 테트라글라임 20 ml를 플라스크에 넣고 3시간 동안 25~ 80^oC에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어서 테트라글라임을 제거하였다.

[0054] **실험 조건**

[0055] 실험은 슈렌크(Schlenk) 테크닉을 사용하여 질소 분위기 하에서 수행하거나 질소 분위기의 HE-493 드라이박스에서 수행하였다. 용매로서 반복 건조한 테트라글라이름은 감압증류되었다. $\text{NH}_3\text{BH}_3, \text{R}^1_n\text{NH}_3-n\text{BH}_3$ ($n=1; \text{R}^1=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}, n=2; \text{R}^1=\text{Et}$)는 문헌의 방법에 따라 제조하였다(Framery, E.; Vaultier, M. *Heteroatom Chemistry* 2000, 11, 218. (b) Jaska, C.A.; Temple, K.; Lough, A.J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9424.). $\text{NH}_3\text{?BRH}_2$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Ph}$)는 THF에서 40℃에서 12시간 동안 교반하여 LiBRH_3 ³ (Singaram, B.; Cole, T. E.; Brown, H. C. *Organometallics* 1984, 3, 774.) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로부터 제조되었다.

[0056] **실시예 3 : 팔라듐 나노촉매에 의한 수소 발생 실험**

[0057] 암모니아 보란 0.123g(4 mmol)을 함유하는 0.5 ml 테트라글라이름 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 80℃에서 암모니아 보란 대비 1 mol%의 팔라듐 나노촉매(실시예 1 및 2에서 제조)를 각각 첨가하였다. 팔라듐 나노촉매 적가와 동시에 가스가 급격히 발생함을 볼 수 있었다. 수소 순도 및 양은 각각 사극 질량 분광 분석(quadupole mass spectroscopy : QMS) 및 질량 유량계(mass flow meter : MFM)에 의하여 확인하였다.

[0058] 도 3는 본 탈수소화 실험에서 실시예 1 및 2의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프로서, 탈수소화 동역학(dehydrogenation kinetics)을 보여주는 그래프이다(X축은 시간(초: seconds)이고, Y 축은 수소발생당량수($n(\text{H}_2)/n(\text{AB})$)를 나타낸다. 즉 equiv. of H_2 를 나타낸다). 촉매로써 4 nm 팔라듐 나노입자를 사용할 경우 6 nm 팔라듐 나노입자를 사용할 경우에 비해 활성(수소발생량과 속도)이 향상됨을 알 수 있었는데 이는 크기효과에 의한 활성증대라고 볼 수 있다.

[0059] 도 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1에 따라 제조된 촉매를 사용 시에 수소 발생 효율이 높았고, 90분 내에 2.3 당량의 수소가 발생되었다.

[0060] 본 발명에 따른 방법으로 발생시킨 수소의 순도를 확인하기 위해, 실시예 1에 따라 제조된 금속 나노촉매에 대해, 탈수소화 휘발 성분을 검사하였다. 도 4는 본 탈수소화 실험에서 실시예 3의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 AB 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다. 질량 수(mass number)는 $m/z=2$ (수소)이 검출되었고, 암모니아(NH_3 , $m/z=17$)나 보라진(Borazine, $m/z=80$)은 검출되지 않음을 알 수 있었다.

[0061] 도 5는 본 탈수소화 실험에 있어서, 암모니아 보란이 사라지고 보라진 및 폴리 보라진 등의 암모니아 보란 탈수소화물의 ¹¹B-NMR 스펙트럼이다.

[0062] ◆는 borazine(보라진); ●는 PB(polyborazylene, 폴리보라질렌); * 는 B-(cyclodiborazanyl)aminoborohydride(BCDB); △는 μ -aminodiborane; #는 cyclotriborazane(CTB)을 나타낸다. 반응 시간이 5분 경과 시에는 보라진이나 PB 외에도 수소가 1당량 발생한 BCDB나 CTB가 존재하지만, 30분경과 후에는 이들이 보라진이나 PB로 대부분 변환되고 수소 발생반응이 완결됨을 보여준다.

[0063] **실시예 4 : 니켈 나노촉매에 의한 수소 발생 실험**

[0064] $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 0.3 g과 테트라글라이름 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200℃에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 mL를 적가하였다. 생성된 니켈 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라이름을 제거하였다.

[0065] 암모니아 보란 0.123 g (4 mmol)을 함유하는 0.5 mL 테트라글라이름 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 80℃에서 암모니아 보란 대비 1 mol%의 니켈 나노촉매를 첨가하였다. 나노촉매 적가와 동시에 가스가 급격히 발생함을 볼 수 있었다. 실험 결과, 약 2 당량의 수소가 발생하였다. 반응 후 수소발생생성물은 ¹¹B-NMR로 확인하였다. 도 7은 실시예 4에 따른 니켈 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이며, 수소가 2 당량 발생함을 보여준다. 니켈 나노입자는 나노입자와 용매를 분리 후에 침전현상이 일어나는데, 분리하지 않은 용액

을 사용하여 수소를 발생시킬 경우 뭉침 현상이 적어 분리한 경우에 비해 활성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0066] 도 8은 실시예 4에 따른 니켈 나노입자를 이용한 수소 발생 생성물의 ^{11}B -NMR로, 관측된 피크는 보라진을 나타낸다.

[0067] **실시예 5 : 코발트 나노촉매에 의한 수소 발생 실험**

[0068] $\text{Co}(\text{acac})_2$ 0.3 g과 테트라글라이름 30 ml를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200°C 에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 코발트 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라이름을 제거하였다.

[0069] 암모니아 보란 0.123g(4 mmol)을 함유하는 0.5ml 테트라글라이름 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 80°C 에서 암모니아 보란 대비 1 mol%의 코발트 나노촉매를 첨가하였다. 나노촉매 적가와 동시에 가스가 급격히 발생함을 볼 수 있었다. 실험 결과, 약 2당량의 수소가 발생하였다. 반응 후 수소발생생성물은 ^{11}B -NMR로 확인하였다. 도 9는, 실시예 5에 따른 코발트 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이고, 수소 2당량 발생을 보여준다. 도 10은, 실시예 5에 따른 코발트 나노입자를 이용한 수소 발생 생성물의 ^{11}B -NMR로, 보라진 외에 BCDB, CTB 등의 피크가 관측되었다.

[0070] **실시예 6 : 철 나노촉매에 의한 수소 발생 실험**

[0071] $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 0.3 g과 테트라글라이름 30ml를 플라스크에 넣고 3 시간 동안 200°C 에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 철 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라이름을 제거하였다.

[0072] 암모니아 보란 0.123 g (4 mmol)을 함유하는 0.5 mL 테트라글라이름 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 80°C 에서 암모니아 보란 대비 1 mol%의 철 나노촉매를 첨가하였다. 나노촉매 적가와 동시에 가스가 발생함을 볼 수 있었다. 실험 결과, 약 2당량의 수소가 발생하였다. 도 11은, 실시예 6에 따른 철 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

[0073] **실시예 7 : 백금 나노촉매에 의한 수소 발생 실험**

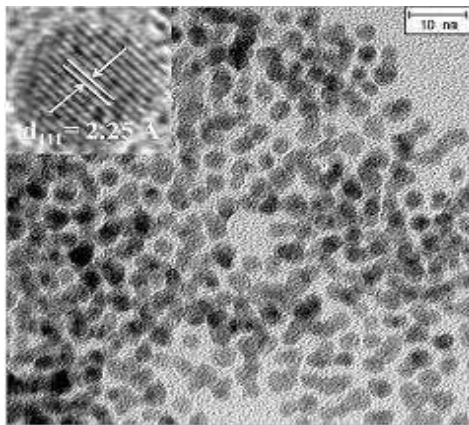
[0074] $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 0.3 g과 테트라글라이름 30 ml를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200°C 에서 교반하고 식힌 후에 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 백금 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라이름을 제거하였다.

[0075] 암모니아 보란 0.123 g (4 mmol)을 함유하는 0.5 mL 테트라글라이름 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 80°C 에서 암모니아 보란 대비 1 mol%의 백금 나노촉매를 첨가하였다. 나노촉매 적가와 동시에 가스가 발생함을 볼 수 있었다. 실험 결과, 약 2당량의 수소가 발생하였다. 도 12는, 실시예 7에 따른 백금 나노입자를 이용한 수소발생 그래프이다.

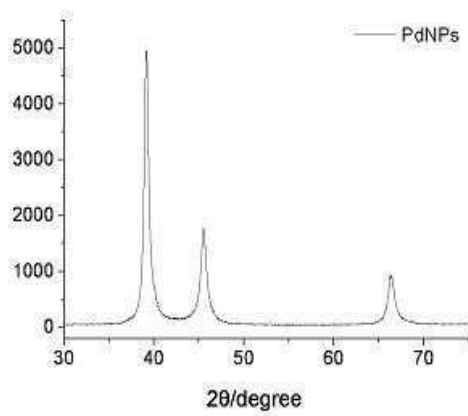
[0076] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예들은 글라이름 사용함으로써 단일화합물을 사용하여 단일반응으로 금속 나노입자를 고수율, 고용량으로 제조할 수 있는 금속 나노입자의 제조방법을 제공할 수 있음을 알 수 있으며, 상기 금속 나노입자를 촉매로 사용하여 암모니아 보란계 화합물로부터 수소를 저온에서 단시간에 고효율로 발생시킬 수 있는 효과를 가진다.

[0077] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

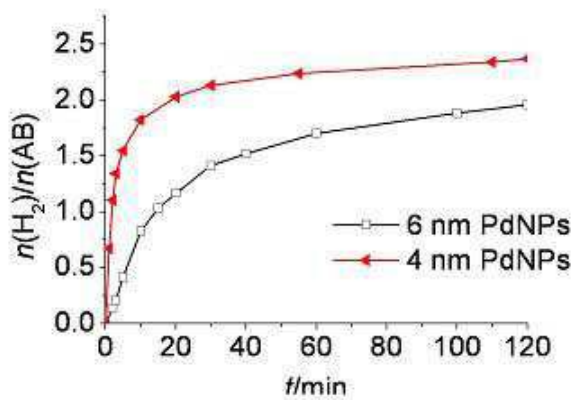
도면1



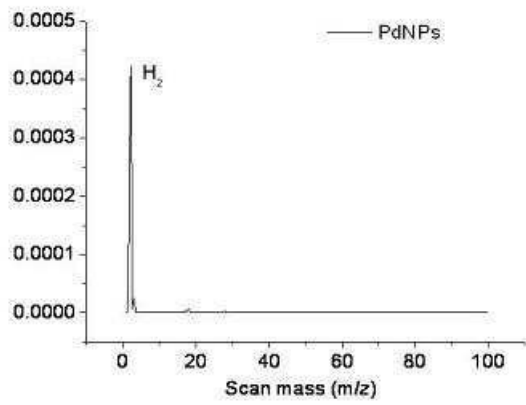
도면2



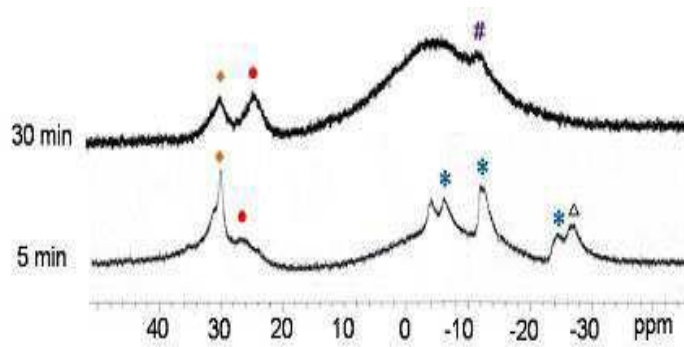
도면3



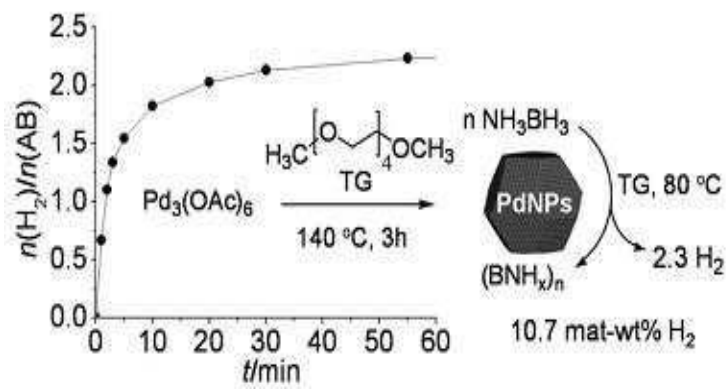
도면4



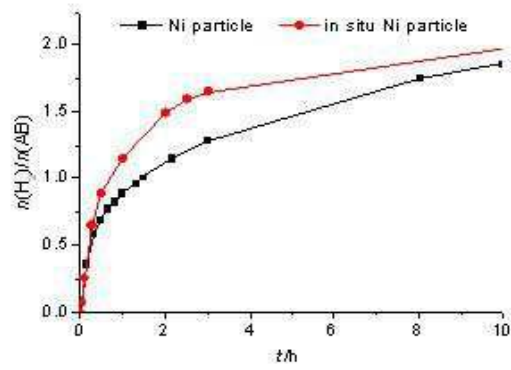
도면5



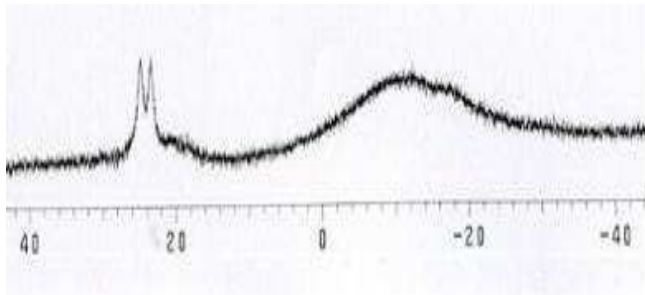
도면6



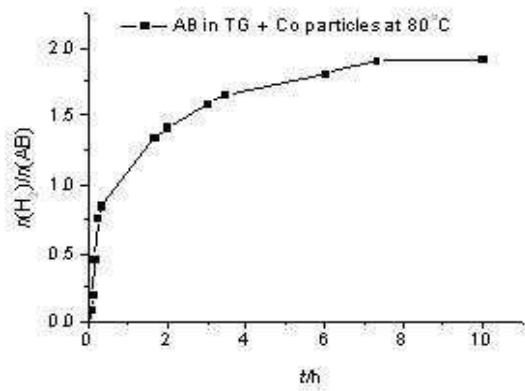
도면7



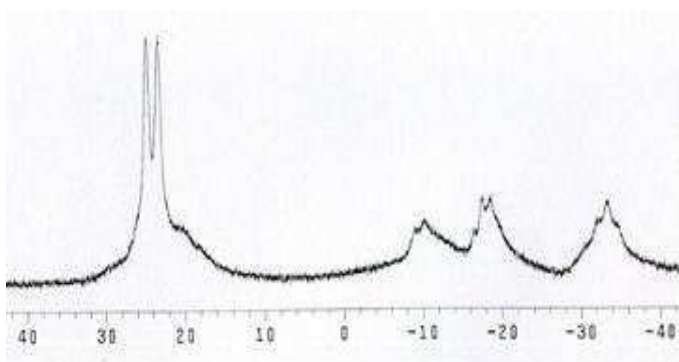
도면8



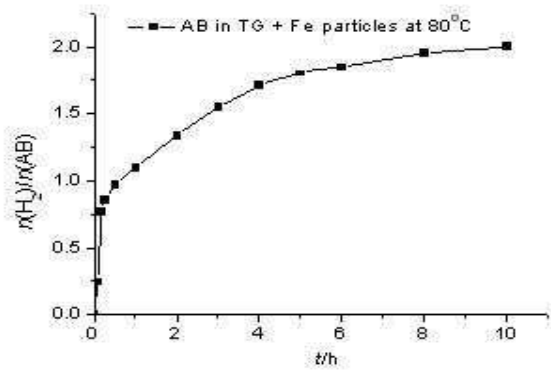
도면9



도면10



도면11



도면12

