



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0129309
(43) 공개일자 2016년11월09일

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

(52) CPC특허분류
C01G 39/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0061229

(22) 출원일자 2015년04월30일

심사청구일자 2015년04월30일

(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)

하수윤

경기도 수원시 영통구 웰빙타운로 20(이의동, 호반가든하임)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

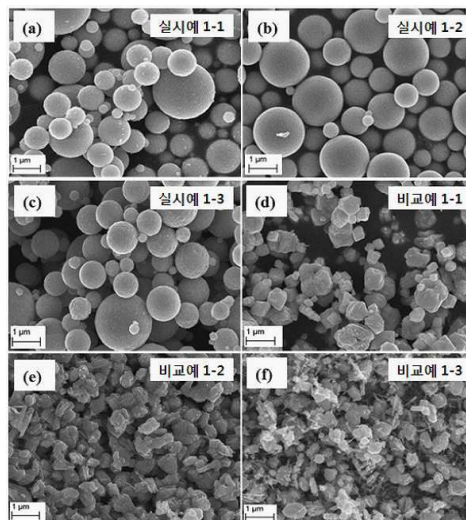
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 몰리브덴 염을 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계를 포함하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

윤성필

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

한중희

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동, 한국과학기술연구원)

최한슬

서울특별시 구로구 시흥대로163길 17-5, 601호(구로동)

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 2014.01.01 ~ 2014.12.31이 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

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 몰리브덴 염을 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및
- (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계를 포함하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 몰리브덴 염이 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 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 300°C 내지 600°C 인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 극성 용매가 증류수인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

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

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물이 삼산화몰리브덴(MoO_3)인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 극성 용매가 증류수; 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 에틸렌글리콜, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 및 디메틸 술폰으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 운반 가스가 수소; 및 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물이 이산화몰리브덴(MoO_2)인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 몰리브덴 산화물 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, 삼산화몰리브덴은 열수법과 용매열합성법으로 120℃ 내지 200℃에서 합성된다. 열수법과 용매열합성법은 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 1g/batch에 미치지 못하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 형태가 균일한 몰리브덴 산화물을 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 산화

물 입자를 단시간 내에 대량으로 생산할 수 있는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예는 (a) 몰리브덴 염을 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계를 포함하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 염이 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 전구체 용액의 농도가 0.05M 내지 0.5M일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해 온도가 300℃ 내지 600℃일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 극성 용매가 증류수일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 운반 가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 산화물이 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 극성 용매가 증류수; 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 에틸렌글리콜, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 및 디메틸술폰으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 운반 가스가 수소; 및 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 몰리브덴 산화물이 이산화몰리브덴(MoO_2)일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법은 초음파 분무 열분해 법을 이용하되, 전구체 용액의 용매와 운반 가스의 조성을 조절하여 상이한 종류의 몰리브덴 산화물을 제조할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 산화물 입자 제조방법은 입도 분포가 균일한 몰리브덴 산화물 입자를 단시간 내에 고수율로 연속 제조할 수 있다.
- [0019] 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

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 몰리브덴 염의 TGA 분석 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 XRD 패턴이다.
- 도 4는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 XRD 패턴이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액의 농도에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 크기를 도식화한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화몰리브덴 입자의 FE-SEM 이미지이다.

도 8 및 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화몰리브덴 입자의 XRD 패턴이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼산화몰리브덴 입자의 촉매 활성을 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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.
- [0022] 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.
- [0023] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법
- [0025] 본 발명의 일 실시예는 (a) 몰리브덴 염을 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 에어로졸을 열분해하여 몰리브덴 산화물 입자를 수득하는 단계를 포함하는 몰리브덴 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 (a) 단계에서, 몰리브덴 산화물의 전구체인 몰리브덴 염을 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0027] 상기 몰리브덴 염이 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.
- [0028] 상기 극성 용매가 바람직하게는 증류수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 전구체 용액의 농도는 0.05M 내지 0.5M 일 수 있고, 바람직하게는 0.1M 내지 0.5M 일 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.
- [0030] 상기 (b) 단계에서, 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 에어로졸을 생성하고, 상기 에어로졸을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무시킬 수 있다.
- [0031] 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.
- [0032] 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 및 아르곤으로 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 운반가스의 유속을 조절할 수 있다.
- [0033] 상기 (c) 단계에서, 분무된 상기 에어로졸이 일정 온도로 가열된 상기 반응기 내부를 통과하면서 건조, 축소, 용매 침전, 고체 반응, 및 소결되어 몰리브덴 산화물 입자가 합성 및 수득될 수 있다.
- [0034] 상기 열분해 온도는 300℃ 내지 600℃일 수 있는데, 그 온도가 300℃ 미만이면 전구체 용액이 완전히 열분해되

지 않아 몰리브덴 산화물 입자를 합성하기 어렵고, 600℃ 초과이면 몰리브덴 산화물 입자의 형태가 구형에서 벗어나 불균일해질 수 있다.

[0035] 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 산화물이 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있다.

[0036] 한편, 상기 (c) 단계에서 구상의 이산화몰리브덴(MoO_2) 입자를 수득하고자 하는 경우에는 상기 (a) 및 (b) 단계에서 극성 용매와 운반 가스로 2 이상의 물질을 혼합한 혼합물을 사용할 수 있다.

[0037] 종래 이산화몰리브덴 입자의 제조방법은 삼산화몰리브덴 입자를 합성한 후 환원시키는 2단의 공정, 예를 들어, 합성된 삼산화몰리브덴 입자를 환원제인 수소 및/또는 알코올(에틸렌글리콜 등)로 후처리하는 단계가 필요하였다. 다만, 상기 (a) 및 (b) 단계에서 극성 용매와 운반 가스에 각각 환원제로 작용하는 성분을 혼합하여 사용함으로써, 1단의 분무 열분해 법만으로 구상의 이산화몰리브덴 입자를 합성 및 수득할 수 있다.

[0038] 구체적으로, 상기 (a) 단계에서 전구체 용액 제조 시 사용되는 극성 용매가 증류수; 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 에틸렌글리콜, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 및 디메틸설폭시드로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 증류수와 에틸렌글리콜의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 증류수 및 그 외 극성 용매는 각각 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0039] 또한, 상기 (b) 단계에서 에어로졸을 분무시키는 데 사용되는 운반 가스가 수소; 및 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 수소와 질소의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 수소 및 그 외 운반 가스는 각각 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0040] 상기 방법으로 제조된 삼산화몰리브덴 또는 이산화몰리브덴 입자는 탄화수소 화합물의 부분 산화반응에 대한 촉매로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 반도체 재료, 전계 방출재, 통전 변색성 재료, 광변색 재료, 가스 센서, 전지 양극재 등 그 적용 범위가 매우 넓다.

[0041] 이하 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0042] 실시예 1-1

[0043] 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.

[0044] 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 400℃가 되도록 설정하였다.

[0045] 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 삼산화몰리브덴(이하, ' MoO_3 ') 입자를 포집하였으며, 상기 테플론 필터의 외벽에 열선을 감아 수증기가 다시 응축하는 현상을 방지하여 수득률을 최대화하였다.

[0046] 실시예 1-2

[0047] 반응기 내부의 온도를 500℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO_3 입자를 수득하였다.

[0048] 실시예 1-3

[0049] 반응기 내부의 온도를 600℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO_3 입자를 수득하

였다.

[0050] 비교예 1-1

[0051] 반응기 내부의 온도를 700℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0052] 비교예 1-2

[0053] 반응기 내부의 온도를 800℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0054] 비교예 1-3

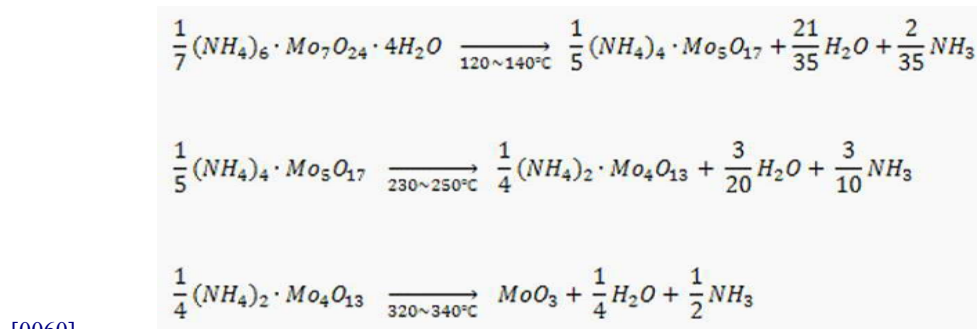
[0055] 반응기 내부의 온도를 900℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0056] 실험예 1 : 전구체 용액의 열분해 결과

[0057] 상기 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1-1 내지 1-3에서 전구체로 사용된 몰리브덴산 암모늄의 TGA(Thermogravimetric Analysis) 결과를 도 1에 나타내었다. 실험 방법은 다음과 같다.

[0058] - 소량의 몰리브덴산 암모늄을 10℃/min으로 25~900℃까지 승온시킨 후 900℃에서 30분 동안 유지하며 무게의 변화를 측정하였다. Balance gas로는 질소를 사용하였고 반응 가스는 33%의 수소를 주입하였다.

[0059] 도 1을 참조하면, 몰리브덴산 암모늄은 약 120~140℃, 230~250℃, 320~340℃에서 각각 무게 감소가 나타났고, 700~750℃에서 급격한 무게 감소가 나타났다. 각 온도에서 무게 감소를 일으키는 메커니즘은 다음과 같다.



[0060]

[0061] 위와 같은 메커니즘을 통해 350℃ 이전까지의 무게 감소는 전구체와 중간체의 열분해에 의해 생성되는 H₂O와 NH₃ 때문인 것으로 예측할 수 있다. 따라서, 분무 열분해 법으로 몰리브덴 산화물(이하, 'MoO_x') 입자를 제조할 경우 약 350℃ 이상부터 MoO₃ 입자가 생성될 것으로 예상된다. 또한, 700~750℃에서는 MoO₃가 승화되면서 무게가 급격히 감소하므로, 약 800℃ 이상에서 분무 열분해 법을 통해 MoO_x 입자를 합성할 경우 최종 생성물이 존재하지 않거나 반응기 내에서 재결정을 이루어 다른 형태로 합성될 것으로 예상되는 바, 이하, 실험예 2를 통해 반응 온도가 MoO_x 입자의 형태에 미치는 영향에 대해 살펴보기로 한다.

[0062] 실험예 2 : 반응 온도에 따른 MoO_3 입자의 형태와 크기

[0063] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-3, 및 비교예 1-1 내지 비교예 1-3에서 수득된 MoO_3 입자의 물리적 성질, 및 형태와 크기를 측정, 관찰하여 그 결과를 하기 표 1 및 도 2 및 도 3에 나타내었다. 실험 방법은 다음과 같다.

[0064] - BET 비표면적, 기공 부피, 및 기공 크기 : 기상 흡, 탈착장치(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., Norcross, USA)를 사용하여 측정하였다. 비표면적은 상대압력(P/P_0)이 0.05~0.2의 범위에서 질소 흡착량을 BET(Brunauer-Emmett-Teller)를 통해 계산하였고, 기공 크기의 분포는 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 N_2 한 분자가 차지하는 단면적을 0.162nm^2 으로 계산하였다.

[0065] - 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.

[0066] - 구조 및 표면 상태 : XRD 분석을 실시하되, 분석기기로 일본 Rigaku사의 모델명 MAC-18XHF를, target source로 $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하였고, Ni-filter를 사용하였으며 40kV, 300mA, 스캔 속도 6° /min의 조건에서 2θ 를 20° ~80° 범위까지 측정하여 X-선 회절 패턴을 얻었다.

표 1

구분	BET 비표면적(m^2/g)	기공 부피(m^3/g)	기공 크기(nm)
실시예 1-1	0.98	0.0014	6.36
실시예 1-2	3.09	0.0128	17.85
실시예 1-3	1.77	0.0130	33.41
비교예 1-1	1.24	0.0027	9.54
비교예 1-2	5.80	0.0138	9.69
비교예 1-3	11.61	0.0265	9.12

[0068] 상기 표1을 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3에서 수득된 MoO_3 입자의 BET 비표면적은 모두 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이하로 매우 치밀한 것으로 나타났는데, 이는 고온에서 입자가 직접 합성되면서 소결(sintering)에 의해 입자 성장과 치밀화(densification)가 발생한 것에 기인한 것이다. 반면, 반응기 내부의 온도가 700℃ 이상인 비교예 1-1 내지 1-3에서는 MoO_3 입자들이 승화되어 작은 입자로 재결정되면서 BET 표면적이 점진적으로 증가하였다.

[0069] 도 2을 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3에서는 균일한 크기의 구형 MoO_3 입자가 생성된 반면에, 비교예 1-1 내지 1-3에서는 구형이 아닌 불균일한 형태의 MoO_3 입자가 생성되었는데, 이는 700℃ 이상의 온도에서 MoO_3 입자가 승화되고 다시 재결정을 이루기 때문인 것으로 분석된다.

[0070] 또한, 도 3을 참조하면, 실시예 1-1에서 수득된 MoO_3 입자의 결정상은 MoO_3 의 simulated pattern(JCPDS. 35-0609, orthorhombic)과 추가적으로 다른 MoO_3 의 simulated pattern(JCPDS. 21-0569, hexagonal)과 일치하는 것을 확인하였는데, 이는 사방정계(orthorhombic) 구조와 육방정계(hexagonal) 구조 두 가지의 결정상이 공존함을 나타내며, 실시예 1-2와 1-3에서 수득된 MoO_3 입자에는 순수한 사방정계 구조의 결정상만이 존재함을 알 수 있다. 반면, 비교예 1-1 내지 1-3에서 수득된 MoO_3 입자에는 MoO_3 결정상과 Mo_4O_{11} 의 결정상이 공존하는데, 이는

일정 수준의 환원이 진행되었음을 나타낸다.

[0071] 실시예 1-4

[0072] 전구체 용액의 농도를 0.05M로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0073] 실시예 1-5

[0074] 전구체 용액의 농도를 0.1M로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0075] 비교예 1-4

[0076] 전구체 용액의 농도를 1.0M로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 MoO₃ 입자를 수득하였다.

[0077] 실험예 3 : 전구체 용액 농도에 따른 MoO₃ 입자의 형태와 크기

[0078] 상기 실시예 1-2, 1-4, 1-5, 및 비교예 1-4에서 수득된 MoO₃ 입자의 형태와 크기를 XRD, FE-SEM을 통해 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 4와 도 5에 나타내었다. 실험 방법은 전술한 것과 같다.

[0079] 도 4를 참조하면, 합성된 MoO₃ 입자는 전구체 용액의 농도에 무관하게 구형을 나타내고 있다. 이러한 구형 입자는 또 다른 작은 판 형태의 입자들이 모여서 이루어진 것으로서, 핵이 형성되고 소결에 의해 성장한 후 표면적을 줄이기 위해 구형을 이룬 것이나, 비교예 1-4에서 수득된 MoO₃ 입자는 중간체인 Mo₄O₁₁가 생성되면서 다공성 형상을 나타낸 것으로 분석된다.

[0080] 도 5를 참조하면, 전구체 용액의 농도가 0.5M 이하인 실시예 1-2, 1-4에서 수득된 MoO₃ 입자는 순수한 MoO₃ 상만을 가짐을 확인하였다(JCDPS 35-0609). 이는 과량의 용매에서 충분한 산소를 얻을 수 있으므로 열역학적으로 안정한 상태인 MoO₃의 형태로 합성된 것으로 분석된다. 반면, 비교예 1-4에서 수득된 MoO₃ 입자의 경우에는 과량의 몰리브덴산 암모늄이 용해되어 Mo 이온 중 일부가 산소와 충분히 결합하지 못하므로 순수한 MoO₃ 이외에 Mo₄O₁₁상의 혼합물이 합성되었다.

[0081] 또한, 도 6을 참조하면, 전구체 용액의 농도가 0.5M인 때까지는 MoO₃ 입자의 크기가 선형적으로 증가하였으나 이를 초과하면 크기의 증가 속도가 매우 둔화된 것으로 나타났다.

[0082] 실시예 2-1

[0083] 몰리브덴산 암모늄(ammonium molybdate tetrahydrate; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 81-83%, Aldrich) 21.53g을 증류수에 400rpm으로 40분 간 용해시켜 0.1M의 용액 200ml를 제조한 후, 상기 증류수와 동일한 양의 에틸렌글리콜을 추가로 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다.

[0084] 1.7MHz의 6개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 상기 전구체 용액을 길이 1200mm, 내경 30mm, 외경 34mm의 석영관 반응기 내부에 분무시켰으며, 이 때 질소와 수소가 각각 2 : 1의 부피비로 혼합된 혼합 가스를 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.

[0085] 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 이산화몰리브덴(이하, 'MoO₂') 입자를 포집하였으며, 상

기 테플론 필터의 외벽에 열선을 감아 수증기가 다시 응축하는 현상을 방지하여 수득률을 최대화하였다.

[0086] 비교예 2-1

[0087] 전구체 용액 제조 시 에틸렌글리콜을 혼합하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 MoO₂ 입자를 수득하였다.

[0088] 비교예 2-2

[0089] 운반 가스로 질소와 수소가 각각 1 : 2의 부피비로 혼합된 혼합 가스를 사용한 것을 제외하면, 상기 비교예 2-1과 동일한 방법으로 MoO₂ 입자를 수득하였다.

[0090] 비교예 2-3

[0091] 용액의 농도를 0.5M로 조절한 것을 제외하면, 상기 비교예 2-2와 동일한 방법으로 MoO₂ 입자를 수득하였다.

[0092] 실험예 4 : MoO₂ 입자의 형태와 크기

[0093] 상기 실시예 2-1, 및 비교예 2-1 내지 2-3에서 수득된 MoO₂ 입자와 상용 MoO₂ 입자의 형태와 크기를 측정, 관찰하여 그 결과를 하기 표 2, 및 도 7 내지 도 9에 나타내었다. 실험 방법은 전술한 것과 같다.

표 2

구분	BET 비표면적(m ² /g)	기공 부피(m ³ /g)	기공 크기(nm)
실시예 2-1	2.3	0.0094	52.6
상용 MoO ₂	0.29	0.0007	12.5

[0095] 상기 표 2을 참조하면, BET 비표면적의 경우 실시예 2-1에서 수득된 MoO₂ 입자의 비표면적은 2.3m²/g으로 상용 MoO₂ 입자에 비해 약 8배 큰 비표면적을 가지는 것으로 나타났다. 또한, 기공 부피, 기공 크기를 비교해보면 실시예 2-1에서 수득된 MoO₂ 입자가 상용 MoO₂ 입자에 비해 큰 기공 부피와 기공 크기를 가지므로 기상 촉매 반응에서 더 높은 활성을 나타낼 것으로 예상된다. 또한, 도 7을 참조하면, 상용 MoO₂ 입자는 형태가 불균일하나 실시예 2-1에서 수득된 MoO₂ 입자는 균일한 구형임을 알 수 있다.

[0096] 한편, 도 8과 도 9를 참조하면, 실시예 2-1에서 수득된 MoO₂ 입자의 XRD 패턴에서는 모든 피크가 MoO₂와 일치하지만, 비교예 2-3에서 수득된 MoO₂ 입자는 MoO₃ 상과 Mo₄O₁₁ 상이 함께 존재하는 것으로 확인되었는데, 이는 MoO₃ 입자를 먼저 형성하고 고온의 반응기 안에서 수소와 반응하여 Mo₄O₁₁의 중간체로 환원된 데 기인한 것이다. 즉, 0.5M의 전구체 용액은 과량의 Mo 이온으로 인해 생성되는 MoO₃ 입자가 많아 수소와 모두 반응하지 못하고, 그 결과 순수한 MoO₂로 환원되지 못하는 것으로 분석된다.

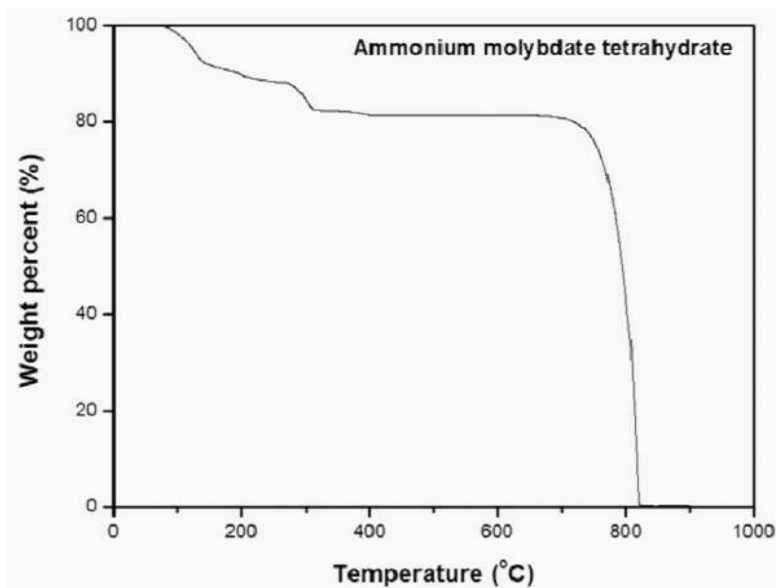
[0097] 또한, 비교예 2-1에서 수득된 MoO₂ 입자는 대부분의 피크에서 MoO₂의 결정상을 보이지만 2θ가 23.3, 27.3에서 MoO₃의 결정도 함께 가짐을 확인하였고, 비교예 2-2에서도 순수한 MoO₂ 입자만 합성되지는 않았다.

[0098] 실험예 5 : MoO₃ 입자의 촉매 활성

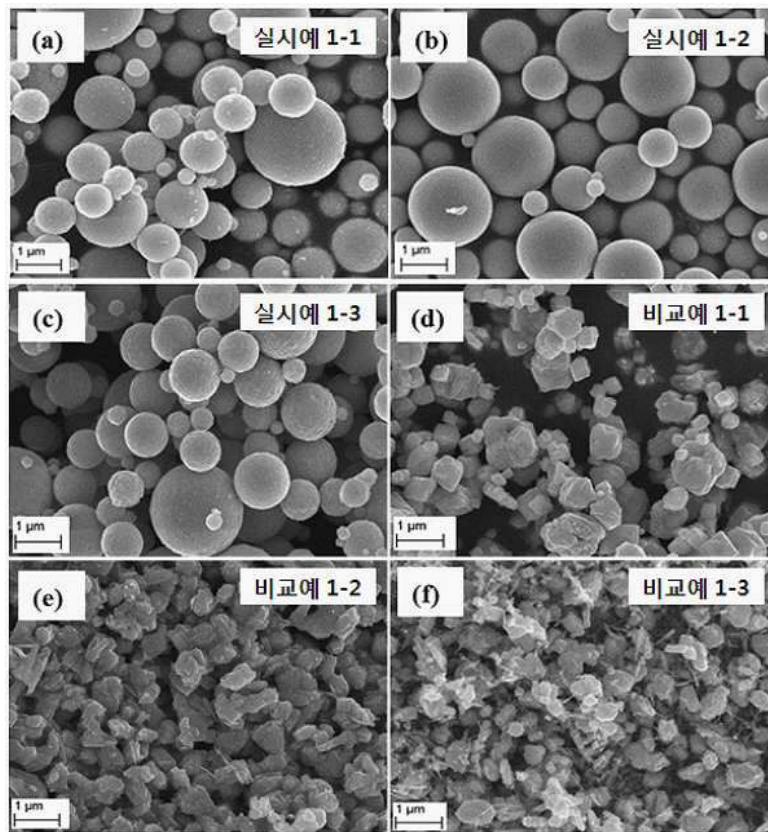
- [0099] 상기 실시예 1-2에서 수득된 MoO_3 입자를 n-도데칸($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$)의 부분 산화반응에 대한 촉매로 사용하였고, 그 활성을 C의 전환율과 H_2 의 수율로 평가하여 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0100] 도 10을 참조하면, 어떠한 촉매도 사용하지 않은 경우와 MoO_3 입자를 촉매로 사용한 경우 모두 약 700°C 의 온도까지는 C의 전환율과 H_2 의 수율이 선형적으로 증가하는 경향을 보인 반면에, 약 700°C 이상의 온도에서는 MoO_3 입자를 촉매로 사용한 경우에만 C의 전환율이 지속적으로 증가하였으며 H_2 의 수득물의 증가율 또한 더욱 현저하게 나타났다. 이로부터 약 700°C 이상의 온도에서 생성된 H_2 에 의해 MoO_3 이 더 높은 촉매 활성을 가지는 MoO_2 으로 환원되었음을 알 수 있다.
- [0101] 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.
- [0102] 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

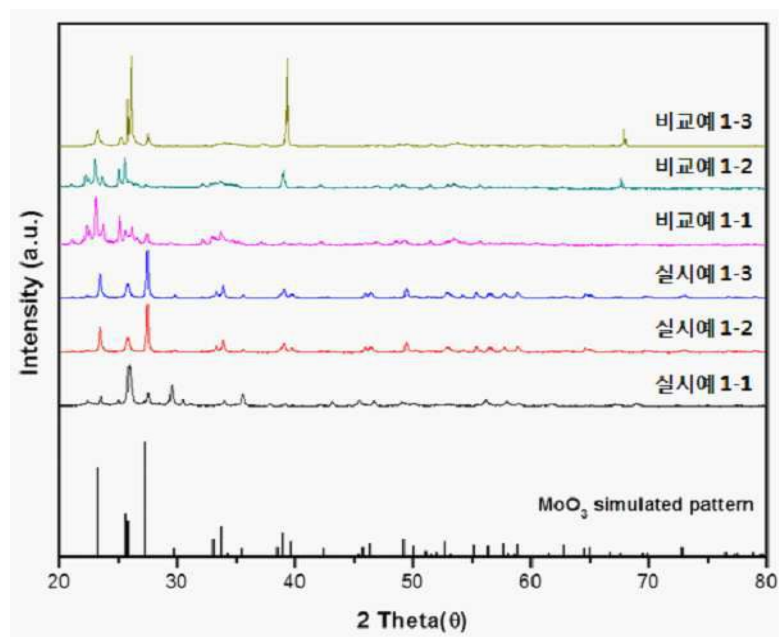
도면1



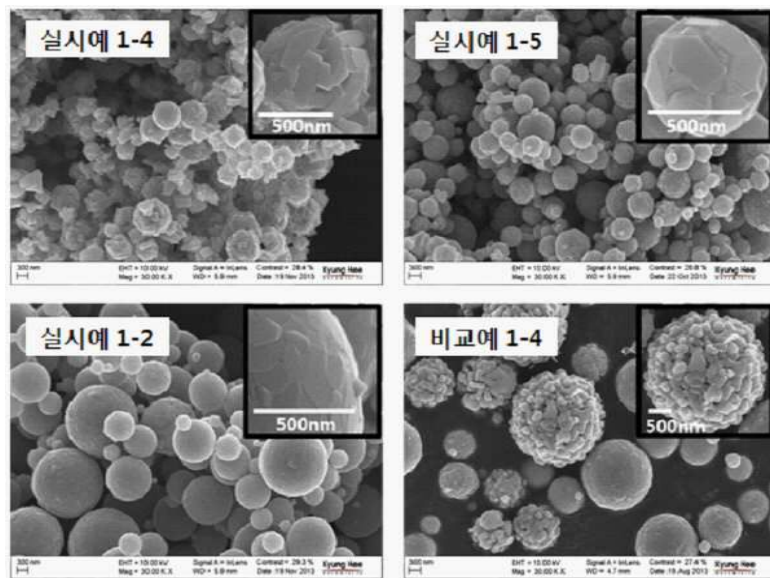
도면2



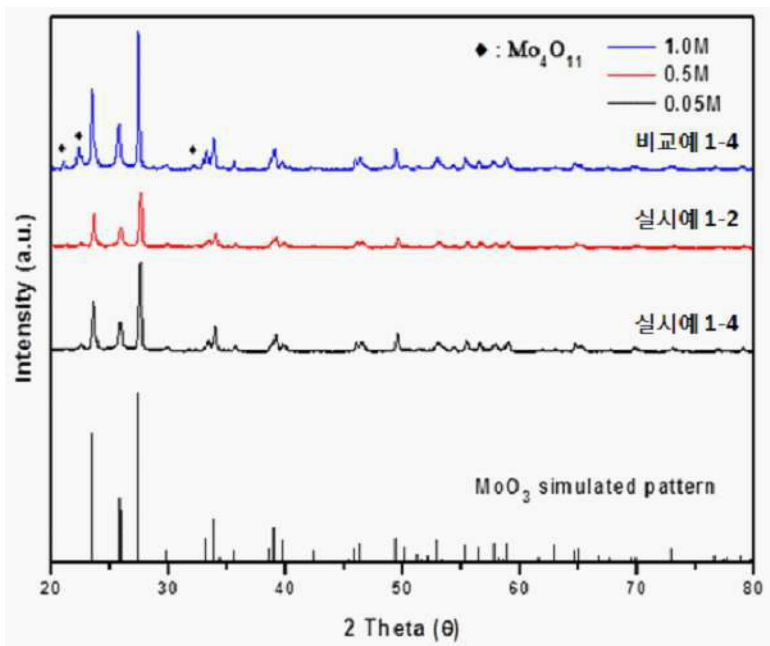
도면3



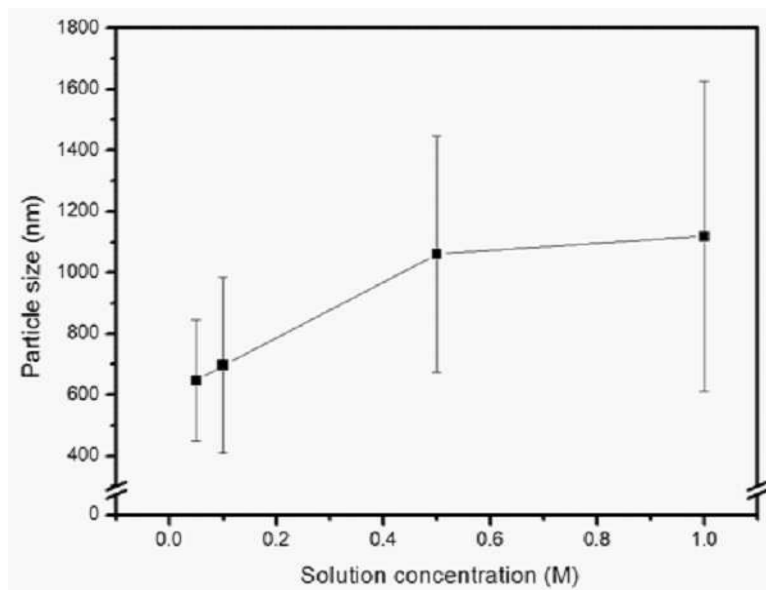
도면4



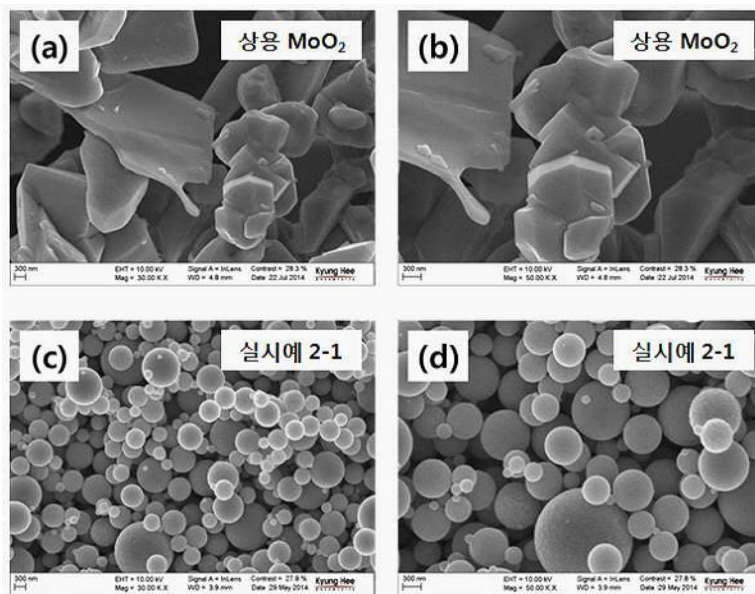
도면5



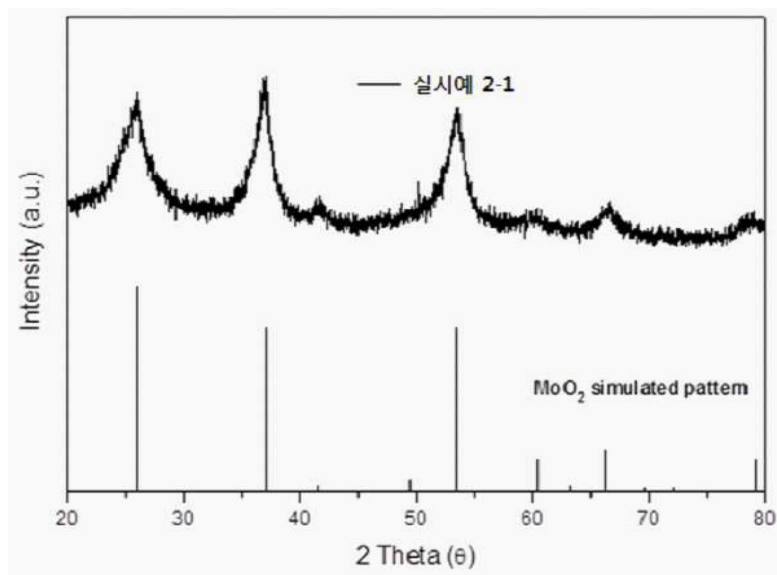
도면6



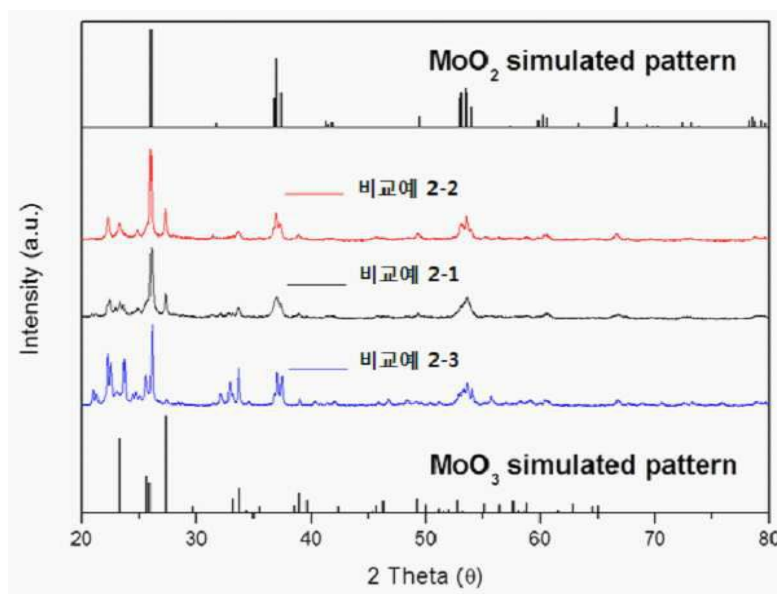
도면7



도면8



도면9



도면10

