



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0050852
(43) 공개일자 2009년05월20일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0117503

(22) 출원일자 2007년11월16일

심사청구일자 2007년11월16일

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울 서초구 양재동 231

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자

김선재

서울 노원구 중계동 361-1 롯데우성아파트 106동 503호

이경섭

서울 용산구 동부이촌동 장미아파트 10C

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수

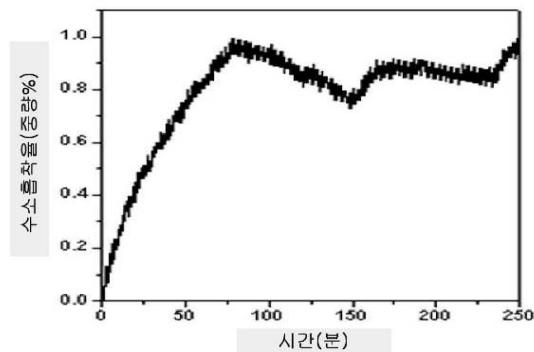
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 수소저장용 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소저장용 티타네이트(TiO_2) 나노 구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 좀더 상세하게 설명하자면, 전이금속 또는 알칼리 금속을 이용하여 티타네이트의 나노 구조의 형태를 조절하고 이를 통해서 제조된 다공성의 1차원, 2차원 또는 3차원 형태의 티타네이트 나노구조체를 수소저장재료로 이용함으로써, 기존의 수소저장 재료 보다 높은 수소 저장이 가능하도록 하는 발명에 관한 것이다. 본 발명의 수소저장용 티타네이트 나노구조체를 연료전지, 염료감응형 태양전지 등에 사용하는 경우, 화석연료를 대체하는 에너지기술의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김동현

서울 강남구 대치동 891-6 테헤란로 대우아이빌
1606호

이남희

서울 노원구 공릉3동 715번지 라이트아파트 302동
1411호

오효진

서울 광진구 자양2동 665-18호

남우현

서울 관악구 봉천동 1634-12 101

특허청구의 범위

청구항 1

루틸상(rutile), 아나타제형(Anatase) 및 브룩카이트상 중에서 선택된 1 종 이상의 이산화티타늄(TiO_2) 분말을 강알칼리 용액에서 일정시간 교반 및 용해시키는 제 1 단계;

상기 제 1 단계의 교반된 용액을 필터링(filtering)하여 여과된 용액에 금속원소를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 제 2 단계; 및

상기 제 2 단계의 제조된 혼합용액을 오토클레이브(Autoclave)를 이용하여 수열합성시켜서 티타네이트(Titanate) 나노구조체 분말을 제조하는 제 3 단계;를

포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 3 단계의 분말을 증류수로 세척하여 중화시키고 염소이온(Cl^-)을 제거하는 제 4 단계; 및

상기 제 4 단계의 염소이온이 제거된 분말의 나트륨 이온(Na^+) 제거를 위해 염산 수용액에서 세척한 후 동결·건조시키는 제 5 단계;를

더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 단계의 이산화티타늄 분말은 압력 2 ~ 30 atm, 온도 60 ~ 150 °C, 3 ~ 24 시간 조건에서 저온균일침전법으로 제조된 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 단계의 강알칼리성 수용액은 7.5 ~ 20 M 농도의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH 및 KOH 중에서 선택된 1 종이 사용되는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 단계의 필터링(filtering) 시에 0.1 ~ 0.2 μm 범위의 기공크기를 갖는 여과지가 사용되는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 단계의 금속원소는 전이금속인 니켈(Ni), 철(Fe), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 1 종 또는 알칼리 금속인 리튬(Li) 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1 종이며,

상기 금속원소는 티타늄 이온(Ti^{4+})에 대하여 금속이온의 이온몰비가 Ti^{4+} : 금속이온 = 1 : 0.1 ~ 20 가 되도록 첨가 및 혼합한 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제 3 단계의 수열합성 시 2 ~ 30 atm, 5 ~ 72 시간, 90 ~ 180 °C 조건하에서 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 수열합성시키는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 티타네이트 나노구조체는 층상구조를 갖는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 티타네이트 나노구조체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 또는 연료감응형 태양전지용 수소저장재료.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 수소저장용 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 좀더 상세하게 설명하면, 화석 연료의 대체 에너지로 각광 받고 있는 수소를 보다 안정적이고 대용량으로 저장할 수 있도록, 큰 비표면적을 가지면서, 물리적 흡착 및 화학적 흡착이 가능한 티타네이트 나노구조체를 연료전지 등에 사용되는 수소저장재료로서 이용할 수 있도록 구조가 조절된 수소저장용 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 지구환경 오염문제와 에너지 자원의 고갈 및 지역적인 편중문제를 동시에 해결할 수 있는 대안으로 수소에너지가 있으며, 수소에너지 기술확보가 21세기의 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소가 될 것으로 인식되고 있다. 수소에너지 사회로 진입하기 위해 필수적인 것은 수소저장기술이라고 할 수 있는데, 이는 수소의 제조 및 이용기술을 연결하는 기술로 효율적인 에너지체계를 구축하는 중요한 기술의 하나이기 때문이다.
- <3> 수소는 천연 자원인 물에서부터 분리 및 정제하여 무한한 사용이 가능한 재료로서 또다시 자연으로 환원시킬 수 있는 장점을 가지며 연소 시 이산화탄소, 하이드로 카본, 질소산화물 등과 같은 유해 가스를 배출하지 않는 친환경 청정에너지원으로서 그 응용 분야가 매우 크다. 현재 수소를 에너지원으로 활용하기 위한 연구가 크게 제조-저장-운반 분야로 진행되고 있으나 경제성 및 재현성이 있는 수소의 제조방법이나 저장 재료의 개발은 미미한 실정이다.
- <4> 수소 저장 방법은 크게 물리적 저장방법, 화학적 저장방법으로 구분할 수 있는데, 물리적 저장방법은 어떤 화학적인 방법을 이용한 반응 메커니즘에 의해 수소를 흡착, 탈착시키지 않고 단순히 압력과 온도를 변화 시켜서 저장을 용이하게 만드는 것으로서 산업용으로 사용되는 수소가스통과 같은 고압수소저장법과 -235°C 의 수소 액화 온도를 유지시켜 액체상태인 수소가스를 저장하는 액화수소저장법으로 구분할 수 있다. 그러나 고압수소저장법의 단점은 높은 압력(350bar ~ 700bar)에 의한 폭발의 위험성이 있고, 액화수소저장법의 단점은 극 저온의 유지에 따른 에너지 비용이 추가로 요구되는 문제점이 있다.
- <5> 화학적 저장방법은 수소와 물질간의 화학반응에 의해 새로운 물질로 변화되어 저장된 후, 온도 또는 압력변화에 의해 수소가 나와 에너지원으로 쓰이게 하는 방법이다.
- <6> 현재 수소 저장재료로서 가장 활발히 연구되고 있는 물질들은 수소저장합금, 탄소나노튜브, 유기계 고분자, 다공성 나노구조체로 구분할 수 있다. 이 중 수소저장합금은 수소저장분야에서 가장 오랜 역사를 갖는 물질로 금속계 수소화물을 매체로 하는 금속수소화물(Metal Hydride)과 알칼리계 수소화물을 매체로 하는 케미칼하이드라이드(Cheical Hydride)로 구분된다.
- <7> 금속수소화물계 수소저장합금은 주로 A_2B_6 구조의 결정질 금속간 화합물로서 수소화물의 생성열이 발열형인 것과 흡열형인 금속을 적절히 조합하여 가역적인 수소화 반응을 가능하게 하는 것들이 주류를 이루고 있으며, 1960년대 최초 발견된 이후 LaNi_5 , MnNi_5 등으로 대표되는 AB_5 형, ZrV_2 , ZrMn_2 계 AB_2 형, TiF 와 같은 AB 형, Mg_2Ni 와 같은 A_2B 형에 이르기 까지 다양한 합금계가 개발되었으나 금속의 무게비에 수소저장용량이 A_2B 형을 제외하고는 1.8 중량% 이하로 작고, 상온-상압에서 자발적인 탈리가 어려운 문제점이 있으며, 특히 상업화에 있어서 가장 큰 문제점은 반복적인 수소의 흡·탈착에 의한 금속의 퇴화현상에 따른 저장 용량의 신뢰성 확보가 어렵다는 것이다.
- <8> 탄소나노튜브는 1997년 미국 IBM의 Bethune 등에 의해 수소저장체로서의 가능성이 최초 제기된 이후 2000년대

중반까지 수소저장소재 분야에서 가장 많고 집중적인 연구가 이루어진 물질이다. 탄소나노튜브는 무게가 가볍고, 비표면적이 크고, 길이 5 ~ 100 μ m, 직경 5 ~ 100 nm 정도로 그 폭이 수소분자가 들어갈 수 있을 정도로 충분히 크지만 수소보다 더 큰 분자는 들어갈 수 없어서 수소 분자만을 선택적으로 저장할 수 있는 특징이 있다.

아직까지 탄소나노튜브의 수소 흡착 메커니즘이 정확히 규명되지는 않았지만 발표된 연구 결과에 따르면, 그 범위가 적게는 0.2 중량%에서 많게는 68 중량%에 이른다고 한다. 반면, 탄소나노튜브는 그 다양한 제조 방법에 따른 재현성 문제와 상온 및 고온에서 탄소표면과 수소분자간의 물리적 흡착이 불안정해서 탄소나노튜브에 저장된 수소가 상압에서 자발적으로 빠져나오는 탈착(desorption)현상과 수소를 물리적으로 흡착하기 때문에 극저온의 온도조건이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

<9> 유기계 고분자는 금속수소화물의 낮은 중량당 저장밀도를 보충하기 위해 금속에 고분자를 분산시키는 연구를 시작으로 시작되었다. 즉, 부피당 저장밀도가 금속과 중량당 저장 밀도가 큰 고분자를 결합시켜 수소 저장능력을 극대화 시키려 하였으나 금속수소화물의 경우, 상온에서의 수소 결합력이 약해 수소 저장을 최대화하기 위해서는 온도를 올려야 하는데, 이때 고분자의 특성상 열에 약한 단점이 있어서 그 적용이 제한적이다.

<10> 다공성 나노 구조체는 제올라이트, 실리카, 활성 탄소 등과 같이 비표면적이 큰 물질의 표면 특성을 이용한 수소 저장 재료로서 큰 비표면적에 비해 물리적 흡착이 주가 되어 수소 저장 효율이 낮다는 문제점이 있다.

<11> 반면, 티타네이트(Titanate, TiO_4^{4+}) 나노튜브는 구조적 특징이 탄소나노튜브와 비슷하고, 물리적 흡착뿐만 아니라 화학적 흡착도 가능하여 새로운 수소저장재료로서의 기대가 높아지고 있다. 이와 관련하여 San Hua Lim 등에 의하면(Inorganic Chemistry, 2005, 44, 4124-4126) 순수한 티타네이트 나노튜브를 이용하여 수소저장 특성평가를 실시한 결과 상온, 60기압에서 1.6 중량%가 저장됨을 확인하였으며, 탈착 시에도 75%의 물리적 탈착만 이루어져 화학적 흡착(Chemical adsorption)과 물리적 흡착(Physical adsorption)이 동시에 진행됨을 확인하였다. 이러한, 수소저장재료로서 우수한 특징을 갖고 있는 티타네이트 나노구조체의 분말 제조 방법 및 기존보다 수소 친화성이 높은 티타네이트 나노구조체의 구조 변경 방법 등에 대한 기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 새로운 수소저장재료에 대하여 본 발명자들이 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 티타네이트 나노구조체의 제조 시 금속원소를 첨가하여 금속이온을 도핑시킴으로서, 티타네이트 나노구조체의 형상조절이 가능함을 알게 되었는데, 이를 이용하여 기존의 수소저장재료보다 안정적이고 저장용량을 증가시킬 수 있는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법을 제공하고 나아가, 이를 수소저장재료로서 이용하는 것에 본 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명은
- <14> 루틸상(rutile), 아나타제형(Anatase) 및 브룩카이트상 중에서 선택된 1 종의 이산화티타늄 분말을 강알칼리 용액에서 일정시간 교반 및 용해시키는 제 1 단계;
- <15> 상기 제 1 단계의 분말을 용해시킨 용액을 필터링(filtering)하여 여과된 용액에 금속원소를 첨가, 혼합하는 제 2 단계; 및
- <16> 상기 제 2 단계의 혼합된 용액을 오토클레이브(Autoclave)를 이용하여 수열합성시켜서 티타네이트 나노구조체 분말을 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.
- <17> 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 수소저장용 티타네이트 나노구조체에 관한 것이다.
- <18> 또한, 상기의 제법으로 제조된 티타네이트 나노구조체를 포함한 수소저장재료로서, 연료전지 및 하이브리드 자동차용 수소저장재료, 배터리 대체용 액체형 연료전지 등에 이용될 수 있다는 것에 본 발명의 특징이 있다.

효 과

<19> 본 발명의 티타네이트 나노구조체를 수소저장재료로 이용할 경우, 본 발명의 티타네이트 나노구조체의 구조적 특성으로 인하여 기존의 액체수소저장 방식이나, 수소저장합금을 이용하는 기존의 수소저장방식 보다 수소를 흡

입/탈리하는 공정이 간편해지며, 단위 부피당 많은 양의 수소를 저장할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <20> 본 발명은 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 발명으로서, 좀더 상세하게 설명하자면, 하기와 같다.
- <21> 루틸상(rutile), 아나타제형(Anatase) 및 브룩카이트상 중에서 선택된 1 종의 이산화티타늄(TiO_2) 분말을 강알칼리 용액에서 일정시간 교반 및 용해시키는 제 1 단계;
- <22> 상기 제 1 단계의 분말을 용해시킨 용액을 필터링(filtering)하여 여과된 용액에 금속원소를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 제 2 단계; 및
- <23> 상기 제 2 단계의 제조된 혼합용액을 오토클레이브(Autoclave)를 이용하여 수열합성시켜서 티타네이트 나노구조체 분말을 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.
- <24> 또한 본 발명은 상기 수소저장용 티타네이트 나노구조체 제조방법에 대하여 추가적으로,
- <25> 상기 제 3 단계의 분말을 증류수로 세척하여 중화시키고 염소이온을 제거하는 제 4 단계; 및
- <26> 상기 제 4 단계의 염소이온이 제거된 분말의 나트륨 이온(Na^+) 제거를 위해 염산 수용액에서 세척한 후 동결·건조시키는 제 5 단계;를 더 포함하여 수소저장용 티타네이트 나노구조체를 제조하는 것에 그 특징이 있다.
- <27> 상기 제 1 단계의 이산화티타늄 분말은
- <28> 압력 2 ~ 30 atm, 온도 60 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 3 ~ 24 시간 조건에서 수열합성시키는 방법을 포함하는 저온균일침전법으로 제조하는 것이 바람직하다.
- <29> 여기서, 수열합성압력이 2 atm 미만이면 합성된 분말의 결정화가 이루어지지 않는 문제가 발생하며, 30 atm을 초과하면 입자사이즈가 크게 증가하는 문제가 발생한다. 또한 수열합성온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 결정화가 되지 않는 문제가 발생하며, 150 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 입자간 응집에 의해 조대한 입자가 성장하는 문제가 발생한다. 또한, 수열합성시간이 3 시간 미만이면 핵 생성 후 성장에 필요한 충분한 시간이 확보되지 않아 입자의 수율이 낮아지는 문제가 발생하며, 24 시간이 초과하면 입자간 응집이 커지는 문제가 발생한다.
- <30> 상기 제 1 단계에 사용되는 강알칼리성 수용액은 7.5 ~ 20M 농도의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH 또는 KOH 중에서 선택된 1 종을 사용할 수 있으며, 이들 중 다른 알칼리용액에 비해 NaOH 는 산업적으로 가격이 저렴하고 물에 대한 용해도가 109g/100g H_2O 로 높다. 반면 KOH 의 경우 물에 대한 용해도가 NaOH 에 비해 높지만(112g/100g H_2O) 상온에서 H_2O 또는 CO_2 의 흡수가 빨라서 보통 시판되는 상품의 경우 85 ~ 86 %로 농도가 낮기 때문에 결과적으로 NaOH 에 비해 강력한 알칼리 수용액을 만들기 어렵다. 또한 LiOH 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 물에 대한 용해도가 12.7g, 0.126g으로 낮아 용해시간이 많이 걸린다. 이러한 이유로 NaOH 를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- <31> 여기서, 강알칼리성 수용액의 농도가 7.5M 농도 미만이면 티타네이트 나노구조체의 형성량이 극히 적게 되는 문제가 발생하고 20M 농도를 초과하면 상온에서 알칼리 이온의 과포화가 일어나 균일하게 혼합된 수용액으로 변화되기 어려운 문제가 발생한다.
- <32> 또한, 제 1 단계에서 루틸상(rutile), 아나타제형(Anatase) 및 브룩카이트상의 티타네이트 분말은 응집체 크기가 200 nm 미만의 것을 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 원래 티타네이트 분말은 응집이 심하고, 응집체 크기가 200 nm 미만인 티타네이트 분말을 사용하는 것이 반응 시간이 줄이고 고품질의 티타네이트 나노구조체를 얻는데 바람직하기 때문이다.
- <33> 또한, 티타네이트 분말을 알칼리성 수용액에 용해 시에는 상온에서 24 시간 이상 충분히 교반시키는 것이 바람직하다.
- <34> 상기 제 2 단계에서,
- <35> 필터링(filtering) 시에는 차후 제품화된 티타네이트 나노구조체 분말의 품질 향상을 위해서 0.1 ~ 0.2 μm 이하의 기공크기를 갖는 여과지를 사용하는 것이 바람직하며, 여과된 용액은 수열합성을 위한 전구체로 사용된다.

- <36> 여기서, 여과지의 기공크기가 $0.1\ \mu\text{m}$ 미만으로 기공크기(pore size)가 작으면, 여과시간이 크게 증가하는 문제가 발생하며, $0.2\ \mu\text{m}$ 를 초과하면, 일부 티타네이트 분말이 여과되어 수율이 감소되는 문제점이 있다.
- <37> 또한, 첨가되는 금속화합물의 금속은 전이금속인 니켈(Ni), 철(Fe), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 1 종 이상을 또는 알칼리 금속인 리튬(Li) 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있으며, 이때, 금속화합물이 첨가, 용해된 수용액상에서 티타늄 이온(Ti^{4+})에 대하여 금속 이온의 몰비가 $\text{Ti}^{4+} : \text{금속이온} = 1 : 0.1 \sim 20$ 가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.
- <38> 여기서, 상기 이온몰비가 0.1 미만이면 전이금속 첨가에 의한 입자형상 변화 및 수소저장 특성변화를 기대하기 어려운 문제가 발생하며, 20 을 초과하면 복합상이 생성되는 문제가 발생한다.
- <39> 상기 제 3 단계에서,
- <40> 상기 혼합용액을 $2 \sim 30\ \text{atm}$ 압력하에서 $5 \sim 72$ 시간 정도 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 온도로 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 수열합성시키는 것이 바람직하다.
- <41> 여기서, 수열합성압력은 $2\ \text{atm}$ 미만이면 나노구조체가 합성되지 않는 문제가 발생하며, $30\ \text{atm}$ 을 초과하면 나노 입자간에 응집이 심해져 원하는 크기의 나노분말을 얻기 어려운 문제가 발생한다.
- <42> 수열합성시간이 5 시간 미만이면 충분한 합성반응을 기대하기 어렵고, 72 시간을 초과하면 더 이상 효과가 증가하지 않기 때문에 제조비용만 증가하는 문제가 발생한다. 또한, 수열합성온도가 90°C 미만이면 충분한 합성반응을 기대하기 어렵고 나노구조체의 수율이 현저하게 감소하게 되는 문제가 발생하며, 180°C 초과하면 나노구조체의 형상 변화 및 응집에 의한 표면적이 작아지는 문제가 발생한다.
- <43> 또한, 오토클레이브는 열에 강한 테플론(Teflon) 또는 니켈(Ni)이 라이닝이 된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <44> 수열합성시키는 제 3 단계에서의 본 발명의 특징에 관하여 설명하자면, 티타네이트 구조체의 수열합성에 있어 결정상 TiO_2 의 단위체는 TiO_6 의 육방정 구조를 유지하고 있으며, 수열합성과정을 통하여 용해-재조립의 과정이 진행되는데 이때, TiO_2 가 완전히 용해되어 수용액 중에 Ti^{4+} 이온으로 변화되는게 아니라 TiO_6 단위체로 용해되어 이 후 수열합성 과정에서 재결합되는 과정에 있어서 기존의 정방정상이 아닌 층상구조를 이루게 된다. 따라서 입자의 용해시간을 단축시킬 수 있는 것이다.
- <45> 상기 제 4 단계에서,
- <46> 불순물인 염소이온(Cl^-)제거 시 염소이온의 잔존여부를 질산은(AgNO_3)적정법을 이용하여 확인을 하면서, 염소이온을 완전히 제거하는 것이 바람직하다.
- <47> 상기 제 5 단계에서,
- <48> 염소이온이 제거된 분말의 불순물인 나트륨이온(Na^+)을 제거시키기 위해서 온도가 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 로 유지된 0.1N 의 염산(HCl) 수용액에서 $24 \sim 72$ 시간 이내로 교반시켜 주는 것이 바람직하다.
- <49> 여기서, 온도가 40°C 미만이면, 이온교환 시간이 크게 증가하는 문제가 발생하며, 60°C 초과하면 입자간 응집이 심해지는 문제가 발생한다.
- <50> 또한 교반시간이 24 시간 미만이면, 나트륨이온이 충분하게 제거되지 못하는 문제가 있으며, 72 시간을 초과하면 입자가 재용해되어 구조가 변하는 문제가 발생한다.
- <51> 상기 제 4, 5 단계에 대해서 좀 더 설명을 하자면, 출발원료로서 TiCl_4 와 NaOH 를 사용하는 경우에는 TiO_2 를 NaOH 수용액내에서 수열합성을 하면 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 구조가 형성되는데, 제 4 단계에서 출발원료로 사용되었던 TiCl_4 의 Cl^- 이온과 NaOH 의 OH^- 이온을 세척하기 위한 과정이며, 제 5 단계의 나트륨이온 제거를 위해서는 세척이 아닌 H^+ 이온과 Na^+ 이온이 서로 이온교환하여 NaCl 을 형성하고, H^+ 이온은 티타네이트 구조체의 격자로 침입하여 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 구조를 이루게 되는 것이다.
- <52> 이하에서, 본 발명인 티타네이트 나노구조체 형상 조절에 대해서 좀 더 자세하게 설명하겠다.

- <53> 상기 티타네이트 나노구조체 형상 조절은 도핑되는 전이금속의 종류와 수열합성의 온도 및 수열합성 시간에 의해 조절이 가능하다.
- <54> 우선, 티타네이트 나노구조체의 제조 시 금속원소인 전이금속 또는 알칼리 금속 원소등을 첨가함으로써, 금속 이온에 의한 도핑효과가 발생하게 되고, 이로 인하여 나노구조체의 입자형성이 억제되어서 종래의 티타네이트 나노구조체 보다 입자 크기가 현저하게 작은 나노구조체를 얻을 수 있게 되는 것이다. 금속 이온 종류에 따른 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 1, 도 2, 도 5, 도 6 및 도 7과 같다.
- <55> 다음으로, 가열에 의한 티타네이트 나노구조체의 형상 조절에 대해서 설명을 하자면, 수열합성 시 수용액에 용해된 입자들의 재배열에 의해 다층을 갖는 판상의 나노구조체를 형성하고, 이 판상의 나노구조체가 분리(Split)되면서, 벨트(belt), 또는 막대(rod) 형상으로 변화된다. 이 후 다층의 나노구조체가 알칼리 이온에 의해 동그랗게 말리면서 나노튜브를 형성하게 된다.
- <56> 또한, 본 발명에 의한 전이금속 또는 알칼리 금속 원소를 첨가한 후, 수열합성을 하게 되면, 금속원소가 첨가되지 않은 상태보다 금속 이온에 의한 변형(Strain)이 약하게 작용하여 나노벨트(Nanobelt), 나노막대(Nanorod), 나노시트(Nanosheet) 등의 형상을 갖게 되는 것이다.
- <57> 본 발명의 티타네이트 나노구조체 제조방법으로 제조된 티타네이트 나노구조체는 나노크기의 기공을 갖고 있어서, 비표면적이 크며, 티타네이트 자체가 안정적인 화합물이기 때문에 수소를 저장하기에 적합하다. 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 티타네이트 나노구조체를 연료전지 및 염료감응형 태양전지의 수소저장체의 수소저장재료로서 연료전지 및 하이브리드 자동차용 수소저장재료, 배터리 대체용 액체형 연료전지 등에 이용될 수 있으며, 특히 자동차의 연료전지용 수소저장재료로서 사용되는 것에 본 발명의 특징이 있다.
- <58> 이하에서 본 발명의 실시예를 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

실시예

- <59> **실시예 1**
- <60> 사염화티타늄($TiCl_4$)를 가수분해하여 얻은 티타닐클로라이드($TiOCl_2$) 0.67 mol을 이용하여 이산화티탄 분말을 저온균일침전법에 의하여 합성하였다.
- <61> 상기 분말을 용해시키기 위한 용매로 800 ml의 10 mol의 수산화 나트륨(NaOH)수용액에 6.8 g의 이산화티탄 분말을 첨가한 후, 이산화티탄 분말이 혼합된 수용액을 상온에서 10 시간 교반하여 입자가 충분히 용해될 수 있도록 하였다. 이산화티탄 분말이 용해된 수용액을 0.2 μm 여과지를 이용하여 필터링한 후, 여과된 용액에 $NiCl_2$ 를 0.431 g을 첨가하여 혼합시켰다.
- <62> $NiCl_2$ 가 혼합된 용액을 400 ml의 테플론 라이너(Teflon Liner)에 주입하여 130 $^{\circ}C$ 로 유지된 오토클레이브 내에서 48 시간 동안 수열합성하여 티타네이트 나노구조체를 제조하였다.
- <63> 제조된 티타네이트 나노구조체의 또는 염소 이온(Cl^-)을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 $AgNO_3$ 적정법에 의해 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후, 40 $^{\circ}C$ 에서 0.1N의 HCl 수용액에서 24시간 동안 세척하여 나트륨 이온(Na^+)을 제거한 후, 이를 동결·건조하여 분말을 수득하여 본 발명을 실시하였고, 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 1에 나타내었다.
- <64> **실시예 2**
- <65> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 130 $^{\circ}C$ 가 아닌 150 $^{\circ}C$ 의 오토클레이브 내에서 수열합성시켜서, 본 발명을 실시하였고, 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 2에 나타내었다.
- <66> **실시예 3**
- <67> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, $NiCl_2$ 대신 $FeCl_3$ 1.038g을 첨가하여 본 발명을 실시하였고, 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 5에 나타내었다.
- <68> **실시예 4**

- <69> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, NiCl_2 대신 ZrCl_4 0.918g을 첨가하여 본 발명을 실시하였고 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 6에 나타내었다.
- <70> **실시예 5**
- <71> 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, NiCl_2 대신 LiCl 2.138g을 첨가하여 본 발명을 실시하였고 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 7, 도 8에 각각 나타내었다. 도 7, 8에서 보는 바와 같이 130°C 에서 24 시간 수열합성시킨 분말의 형상은 튜브형태와 나노시트형태의 2 가지 입자형상이 나타남을 알 수 있다.
- <72> **비교예 1**
- <73> 실시예 1 과 동일한 방법으로 실시하되, 필터링 된 여과액에 금속 원소를 첨가시키지 않은 채, 본 발명을 실시하였고, 제조된 티타네이트 나노구조체의 형상은 도 10에 나타내었다.
- <74>
- <75> **비교예 2**
- <76> 실시예 1 과 동일한 방법으로 실시하되, 80°C 의 오토클레이브에서 수열합성시켜 본 발명을 실시하였다.
- <77> **비교예 3**
- <78> 실시예 1 과 동일한 방법으로 실시하되, 200°C 의 오토클레이브에서 수열합성시켜 본 발명을 실시하였다.
- <79> **실험예**
- <80> 하기 실험예의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정에 있어서, 부피측정은 당업계에서 일반적으로 측정하는 방법으로서, 부피를 알고 있는 용기에 수소저장물질을 넣은 후, 압력변화를 측정하는 방법을 사용하였다. 또한, 질소흡착법 역시 당업계에서 일반적으로 측정하는 방법(예를 들면, Micromeritics ASAP2000, BET 법 등을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 BET법으로 실험하였다.)으로서, 수소가스 대신 질소가스를 용기에 넣은 후, 흡착-탈착과정을 거쳐 분말입자의 비표면적을 측정하였다.
- <81> **실험예 1, 2**
- <82> 실시예 1, 2 로부터 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰 결과를 도 1, 도 2 에 각각 나타내었으며, P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정 결과에 대한 그래프를 도 3, 도 4 에 각각 나타내었고 이와 관련하여 하기 표 1 에 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 나타내었다.
- <83> 실험예 1, 2 에 따른 도 1, 도 2를 살펴보건데, 150°C 온도에서 수열합성 시킨 실험예 2 가 130°C 에서 수열합성 시킨 실험예 1 보다 더 기공크기가 작은 티타네이트 나노구조체를 형성하는 것을 알 수 있으며, 이로부터 수열합성 시 가열 온도를 이용하여 티타네이트 나노구조체의 기공크기조절이 가능함을 보여준다.
- <84> **실험예 3**
- <85> 실시예 3 으로부터 제조된 티타네이트 나노구조체는 전자현미경 관찰 결과, 나노튜브 형상을 갖는다는 것을 도 5를 통해서 알 수 있으며, 하기 표 1 에 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 나타내었다.
- <86> **실험예 4**
- <87> 실시예 4 로부터 제조된 티타네이트 나노구조체는 전자현미경 관찰 결과 나노벨트 형상을 갖는다는 것을 도 6을 통해서 알 수 있으며, 하기 표 1 에 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 나타내었다.
- <88> **실험예 5**
- <89> 실시예 5 로부터 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰 결과를 도 7, 도 8 에 나타내었으며, P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정 결과에 대한 그래프를 도 9 에 나타내었고 이와 관련하여 하기 표 1 에 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 나타내었다.
- <90> 실시예 5 로부터 제조된 티타네이트 나노구조체는 도 7 과 도 8 로부터 나노튜브 형상 및 나노시트 형상을 갖는 2 가지 입자형상을 갖게 됨을 알 수 있으며, 이로부터 티타네이트의 구성은 분말상 입자가 용해 및 재배열되면서, 판상의 나노구조체를 형성하고 이 판상의 나노구조체가 분리되어 나노튜브를 형성하게 됨을 알 수 있게 되었다.

<91> **비교실험예 1**

<92> 비교예 1로부터 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰 결과를 도 10에 나타내었으며, P-C-T (Pressure-Composition-Temperature) 측정 결과에 대한 그래프를 도 11에 나타내었고 이와 관련하여 하기 표 1에 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 나타내었다.

<93> **비교실험예 2 ~ 3**

<94> 비교예 2, 3으로부터 각각 제조된 티타네이트 나노구조체에 대한 P-C-T 측정 결과에 따른 수소흡착성능 및 질소흡착법으로 측정한 비표면적을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<95> **P-C-T 측정결과(상온, 20 atm)에 따른 최대수소흡착능력 및 비표면적 측정 결과**

구 분	최대수소흡착능력 (중량%)	비표면적 (단위 m^2/g)
실험예 1	1.3	243
실험예 2	1.7	346
실험예 3	1.3	268
실험예 4	1.0	173
실험예 5	1.1	176
비교실험예 1	1.3	300
비교실험예 2	0.7	241
비교실험예 3	0.6	183

<96> 상기 표 1에 있어서, 최대수소흡착능력은 하기 화학식 1에 의해 계산된 값이다.

화학식 1

<97> 최대수소흡착능력(중량%)=회수된 수소 중량/이산화티탄분말 중량 $\times 100(\%)$

<98> 상기 실험예 5를 순수한 티타네이트 나노튜브인 비교실험예 1과 비교하여 살펴보건데, 수소저장특성이 같은 조건에서 약 0.3 중량% 정도 작은 것으로 판단되나, 액체질소흡착법을 이용한 비표면적은 리튬이온(Li^+)이 도핑된 티타네이트 나노구조체가 순수한 티타네이트 나노튜브에 비해 55% 정도(비교실험예 1은 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 실험예 5는 $176 \text{ m}^2/\text{g}$)로 작기 때문에 나노시트 형태의 다층 판 사이에 수소 분자가 흡착, 포획되어 있음을 충분히 추론할 있다.

<99> 니켈이온(Ni^{2+})으로 도핑시키고 온도를 달리하여 수열합성하여 실험한 실험예 1, 2 및 비교실험예 2, 3을 검토해보면, 수열합성 시 온도가 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 범위내인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

<100> 또한, 상기 실험예 4의 경우에도 도 5와 같은 나노벨트형상을 갖는 나노구조체를 갖음으로 인해서, 비표면적이 비교실험예 1과 비교하여 매우 낮음에도 불구하고, 그 나노구조체의 구조적 특성으로 인하여 높은 수소흡착능력을 지니고 있음을 알 수 있으며, 또한 나노벨트간 사이사이의 공간을 통하여 수소를 흡착, 포획시킬 수 있음을 알 수 있다.

<101> 상기 실험예를 통하여 현재까지는 수소 저장량이 순수한 나노튜브 형태의 분말에 비하여 전이금속을 도핑한 경우, 일부 원소에서 저장량이 감소하지만, 도핑시키는 금속이온의 종류 및 그 도핑량을 조절하여 입자의 크기 및 형태를 변화시킴으로서 수소 저장량을 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

<102> 본 발명의 수소저장용 티타네이트 나노구조체 및 그 제조방법을 연료전지, 염료감응형 태양전지 등에 사용하는 경우에 화석연료를 대체하는 에너지기술의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 매우 기대된다.

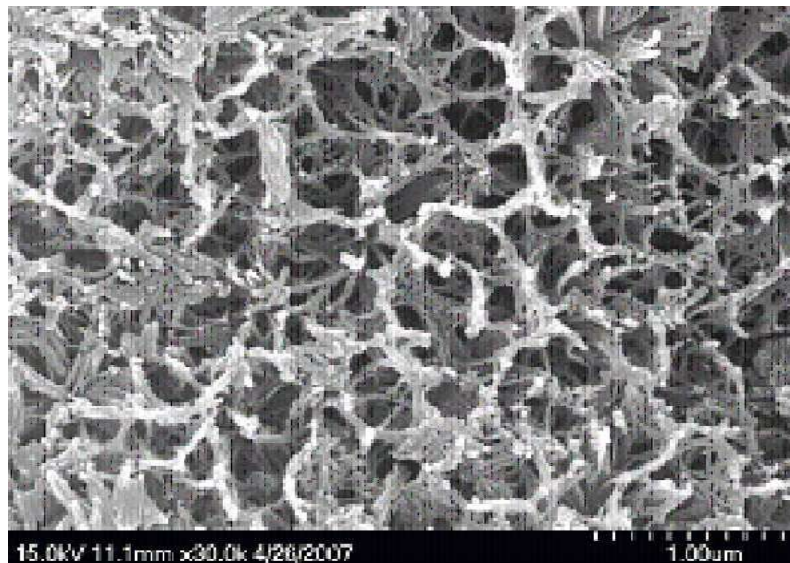
도면의 간단한 설명

<103> 도 1은 실시예 1의 니켈(Ni)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰결과이다.

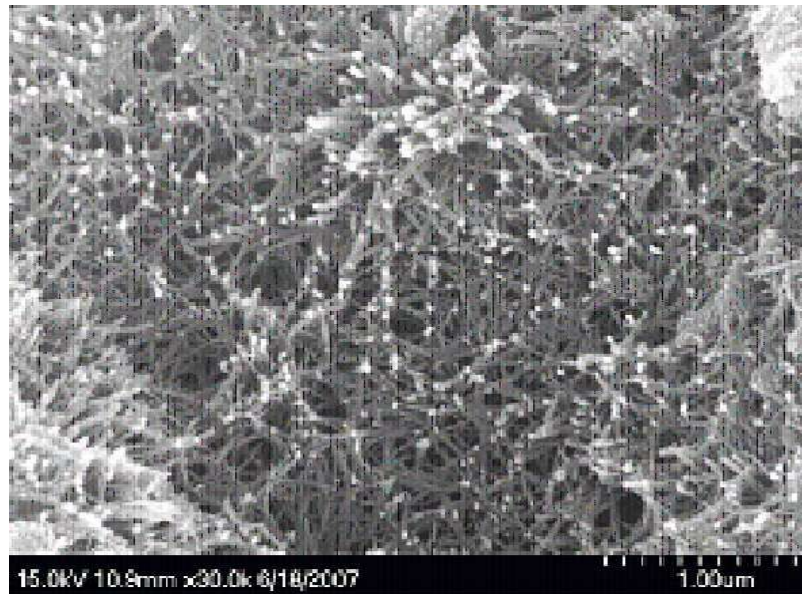
- <104> 도 2 는 실시예 2의 니켈(Ni)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰결과이다.
- <105> 도 3 은 실험예 1의 니켈(Ni)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정결과이다.
- <106> 도 4 는 실험예 2의 니켈(Ni)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정결과이다.
- <107> 도 5 는 실시예 3에 의한 철(Fe)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰결과이다.
- <108> 도 6 은 실시예 4에 의한 지르코늄(Zr)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰결과이다.
- <109> 도 7,8 은 실시예 5에 의한 리튬(Li)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 전자현미경 관찰결과이다.
- <110> 도 9 는 실험예 5에 의한 리튬(Li)이 첨가되어 제조된 티타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정결과이다.
- <111> 도 10 은 비교예 1에서 제조된 티타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정결과이다.
- <112> 도 11 은 비교실험예 1에 의한 티타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Composition-Temperature) 측정결과이다.

도면

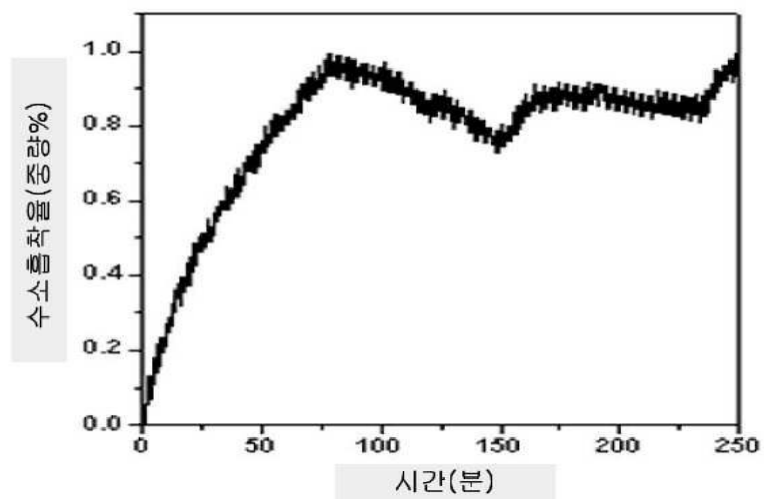
도면1



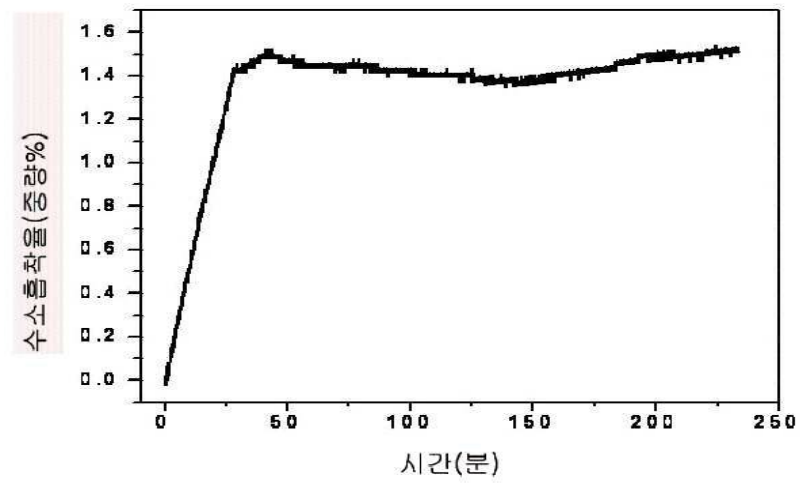
도면2



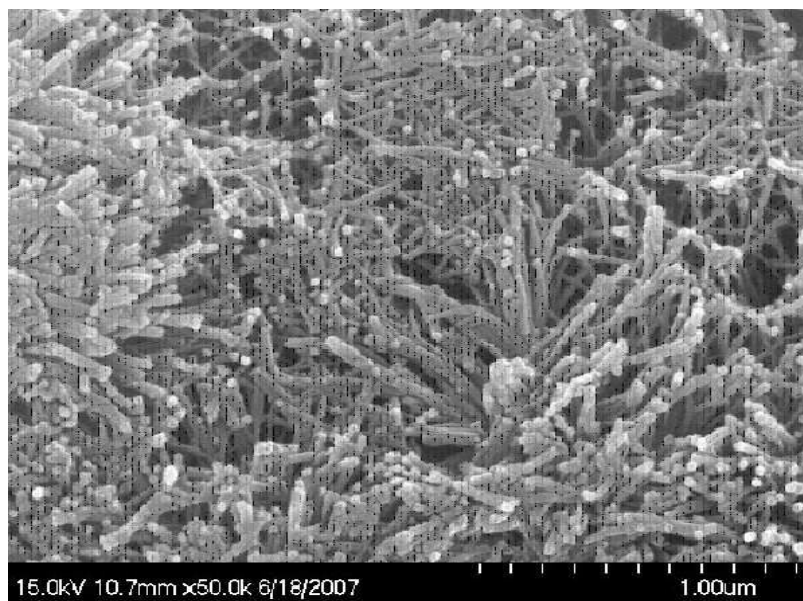
도면3



도면4



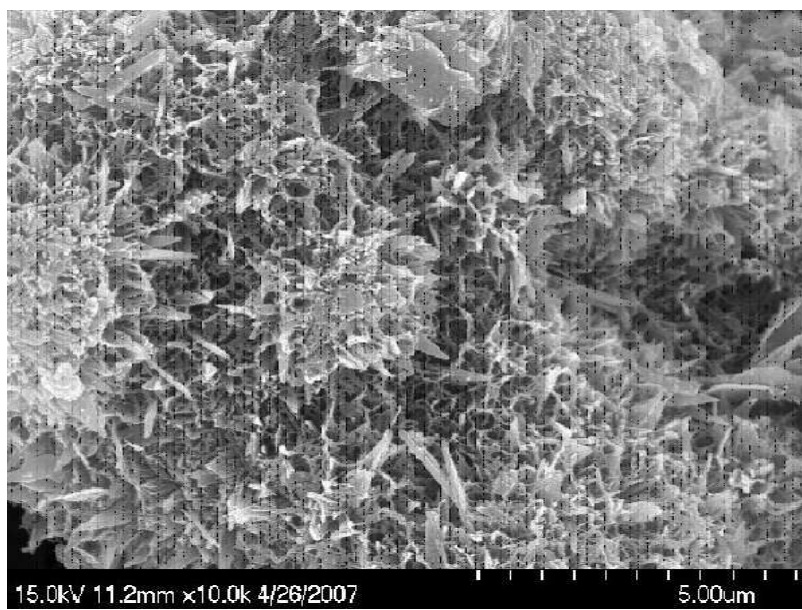
도면5



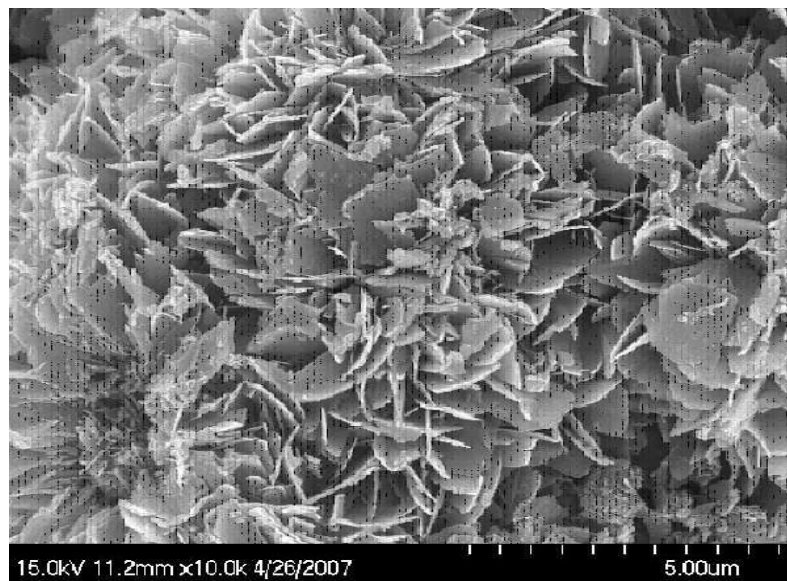
도면6



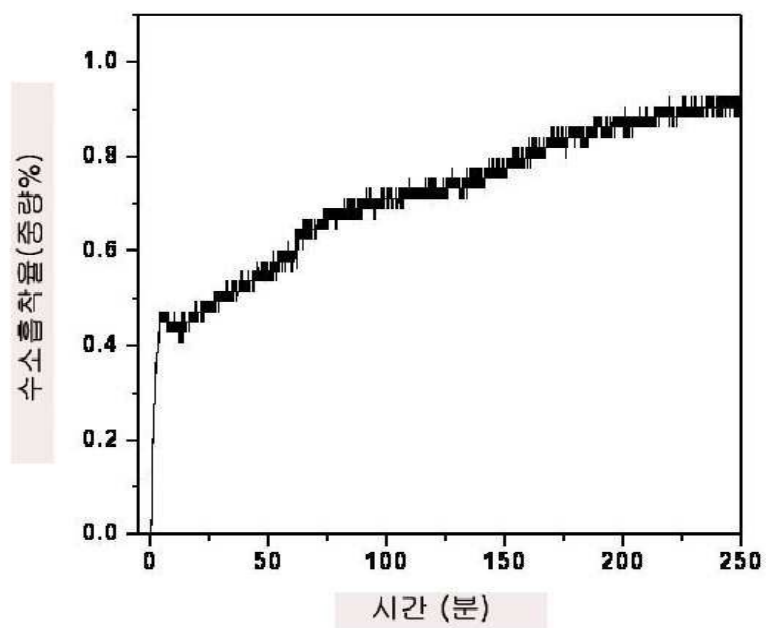
도면7



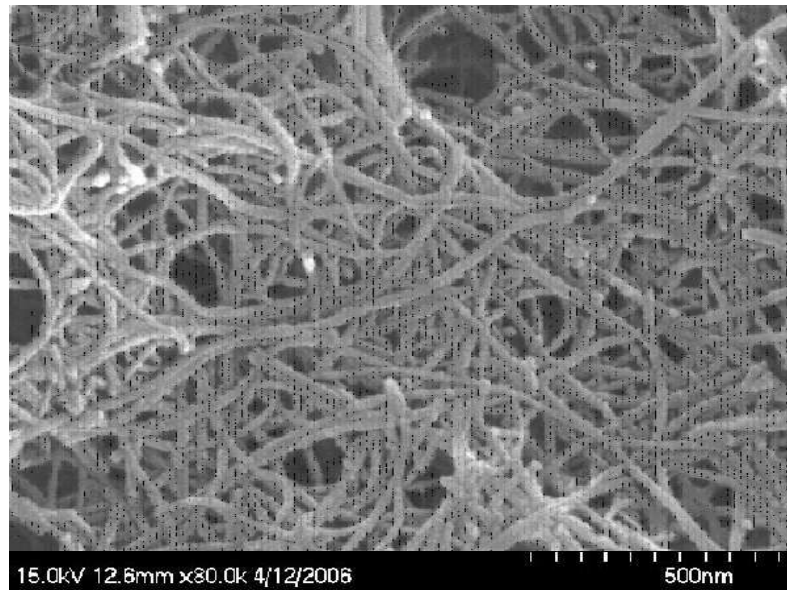
도면8



도면9



도면10



도면11

