



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0113095
(43) 공개일자 2019년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/00 (2006.01) C01G 31/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/001 (2013.01)
C01G 31/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0035308
(22) 출원일자 2018년03월27일
심사청구일자 2018년03월27일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
한국표준과학연구원
대전 유성구 가정로 267(가정동, 한국표준과학연구원)
(72) 발명자
김정현
세종특별자치시 새롬북로 13, 410동 603호 (새롬동, 새뜸마을4단지)
김미경
대전광역시 서구 청사로 254, 102동 604호 (둔산동, 둔지아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이산화티탄 결정상을 가지는 단일상의 수소저장용 산화물 및 이의 제조방법

(57) 요약

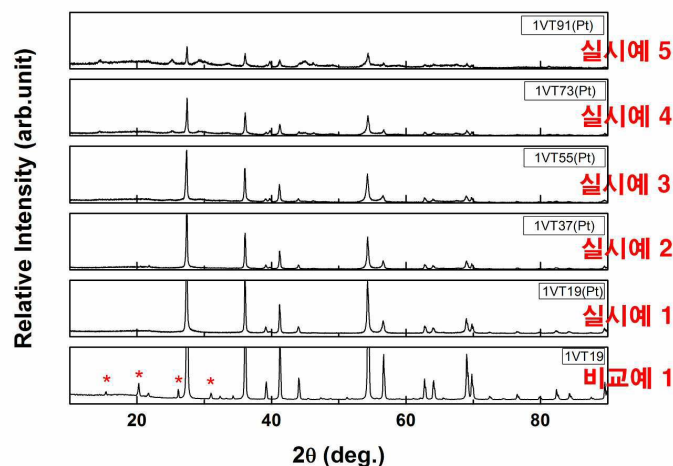
본 발명에 따른 수소저장용 산화물 제조방법은 a) 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하여 하소하는 단계; b) 귀금속 전구체 수용액을 상기 a) 단계에서 제조된 산화물에 함침하는 단계; 및 c) 상기 b) 단계 후, 환원분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 a) 단계에서 제조된 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가지며, 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

박교리

대전광역시 중구 평촌로 111, 180동 506호 (태평동, 태평아파트)

백승욱

대전시 유성구 가정로 267 한국표준과학연구원
206-202

안창호

대전시 유성구 가정로 267 한국표준과학연구원
206-202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711062923

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국표준과학연구원

연구사업명 수소융합스테이션 신뢰성 측정표준 기술 개발

연구과제명 고안전성 저압·경량 수소저장 재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국표준과학연구원

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하여 하소하는 단계;
 b) 귀금속 전구체 수용액을 상기 a) 단계에서 제조된 산화물에 함침하는 단계; 및
 c) 상기 b) 단계 후, 환원분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하며,
 상기 a) 단계에서 제조된 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가지고,
 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어진, 수소저장용 산화물 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 바나듐 산화물은,
 VO , VO_2 , V_2O_3 및 V_2O_5 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 a) 단계시,
 하소 온도는 400 내지 1300 °C인, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 b) 단계시,
 상기 귀금속 전구체 수용액은 백금, 팔라듐 및 로듐 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 수용성 염을 포함하는, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 c) 단계시,
 열처리 온도는 400 내지 700 °C인, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계후,

상기 수소저장용 산화물에 귀금속이 0.1 내지 2 중량% 담지되는, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 이산화티탄 결정상은 루타일 결정구조인, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계는,

바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하여 에어(air) 분위기에서 1차 하소하는 단계; 및

1차 하소된 산화물을 냉각한 후, 에어(air) 분위기 또는 환원 분위기에서 2차 하소하는 단계를 포함하는, 수소 저장용 산화물 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 1차 하소하는 단계는, 400 내지 700 °C에서 수행하는, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 10

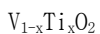
제 8항에 있어서,

상기 2차 하소하는 단계는, 400 내지 700 °C에서 수행하는, 수소저장용 산화물 제조방법.

청구항 11

하기 화학식 1을 포함하며, 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어진, 수소저장용 산화물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물을 제조하기 위해 기존의 고상합성법을 개선한 수소저장용 산화물 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 수소저장기술의 개발은 수소에너지 이용을 위해 반드시 해결해야할 과제임과 동시에 향후 수소에너지의 이용에 있어 기술적 우위를 선점할 수 있는 미래지향적 유망 기술이다.
- [0003] 현재 수소저장기술 소재는 대부분이 금속계열이며 금속재료 계통의 수소화물은 수소와 금속이 화학적으로 결합하는 것으로 많은 양의 수소를 저장할 수 있으나, 저장된 수소가 100% 이용되지 않고 일부 영구적으로 결합하는 현상이 발생하여, 지속적인 사용에 어려움이 있다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 기존 금속계열의 수소저장재료를 탈피하여 산화물계열의 물질을 적용시키는 시도가 있어 왔다.
- [0005] 예를 들어, 한국공개특허 제10-2014-0141943호에는 마그네슘 수소화물에 페로브스카이트형 산화물을 첨가한 수소저장용 복합재료를 개시하고 있으나, 마그네슘 합금 자체가 갖는 한계와, 단일상이 아닌 복합 산화물로 제조되기 때문에 수소저장 특성 등에서 만족할만한 성과를 이루고 있지는 못한 상황이다. 따라서 산화물을 수소저장에 적용할 경우 단일상으로 합성하는 것이 필수적이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0141943호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 기존 금속계열의 수소저장재료의 문제점인 낮은 활성화도 및 취약한 수소 저장·방출 특성을 해결하기 위해 안출된 것으로, 바나듐 산화물을 이용한 수소저장용 산화물 제조방법을 제공함에 있다.
- [0008] 또한, 본 발명은 VO_2 를 기반으로 V를 Ti로 치환한 수소저장용 산화물의 단일상 합성을 위해, 기존 고상합성법을 개선함으로써 약 1300°C 이상의 고온의 합성 온도조건을 약 700°C 감온하여 단일상의 이산화티탄 결정상으로 제조되는 수소저장용 산화물 제조방법을 제공함에 있다.
- [0009] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법은 a) 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하여 하소하는 단계; b) 귀금속 전구체 수용액을 상기 a) 단계에서 제조된 산화물에 함침하는 단계; 및 c) 상기 b) 단계 후, 환원분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 a) 단계에서 제조된 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가지고, 상기 수소저장용 산화물은 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어진다.
- [0011] [화학식 1]
- [0012] $V_{1-x}Ti_xO_2$
- [0013] (상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 바나듐 산화물은, VO , VO_2 , V_2O_3 및 V_2O_5 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 a) 단계시, 하소 온도는 400 내지 1300°C 일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 b) 단계시, 상기 귀금속 전구체 수용액

은 백금, 팔라듐 및 로듐 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 수용성 염을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 c) 단계시, 열처리 온도는 400 내지 700 °C 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 수소저장용 산화물에 귀금속이 0.1 내지 2 중량% 담지될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 이산화티탄 결정상은 루타일 결정구조일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 a) 단계는, 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하여 에어(air) 분위기에서 1차 하소하는 단계; 및 1차 하소된 산화물을 냉각한 후, 에어(air) 분위기 또는 환원 분위기에서 2차 하소하는 단계를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 1차 하소하는 단계는, 400 내지 700 °C 에서 수행할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 2차 하소하는 단계는, 400 내지 700 °C 에서 수행할 수 있다.

[0023] 또한 본 발명은 하기 화학식 1을 포함하며, 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어진 수소저장용 산화물을 포함한다.

[0024] [화학식 1]

[0025] $V_{1-x}Ti_xO_2$

[0026] (상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

발명의 효과

[0027] 본 발명은 수소저장 산화물로서 적용이 가능한 $V_{1-x}Ti_xO_2$ 산화물 시스템의 단일상 합성에 대한 정보를 제공할 수 있다.

[0028] 또한 본 발명은, 단일상을 얻기 위해 실시하는 기존 고상합성법을 개선하여, 1300°C 이상의 고온의 합성 온도조건을 약 700°C 감온하여 단일상의 산화물을 합성하는 수소저장용 산화물 제조방법을 제공할 수 있고, 단일상 합성을 위한 window폭을 확대시킬 수 있다.

[0029] 또한 본 발명은, 고체산화물 연료전지의 연료극을 포함한 전극물질로서의 적용이 가능하며 특히 고체산화물 연료전지의 연료극의 기능을 배가시킬 수 있는 기술로 활용될 수 있다.

[0030] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 실시예 1 내지 5, 비교예 1에 따른 수소저장용 산화물의 XRD 그래프이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 수소저장용 산화물의 전기전도도 그래프이다.

도 3은 실시예 6 내지 9, 비교예 2에 따른 수소저장용 산화물의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 또한, 본 발명에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, "구성된다", "가지다", "이루어진다", "포함한다" 등의 용어는 발명

에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계를 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하며, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다.

[0033] 본 발명은 기존 금속계열의 수소저장재료의 문제점인 낮은 활성화 및 취약한 수소 저장·방출 특성을 해결하기 위해, 원료로서 바나듐(V) 산화물과 티타늄(Ti) 산화물을 사용함으로써 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물을 제조하였다.

[0034] 특히, 본 발명은 기존 고상합성법을 이용하는 경우 1300 °C 이상의 고온에서 단일상의 수소저장용 산화물의 제조가 가능했던 것을, 초기 적심 함침법(incipient wetness impregnation)과 같은 함침공정을 사용함으로써, 놀랍게도, 약 600°C의 열처리 공정으로도 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물을 제조할 수 있는 것이다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법은 a) 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 하소하는 단계; 귀금속 전구체 수용액을 상기 a) 단계에서 제조된 산화물에 함침하는 단계; 및 c) 상기 b) 단계에서 제조된 산화물을 환원분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 a) 단계에서 제조된 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가지고, 상기 수소저장용 산화물은 단일상의 이산화티탄 결정상과 귀금속으로 이루어진다.

[0036] [화학식 1]

[0037] $V_{1-x}Ti_xO_2$

[0038] (상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

[0039] 상세하게, 본 발명은 이 분야에서 통상적으로 사용되는 볼밀공정 등을 이용하되, 바나듐 산화물 분말과 티타늄 산화물 분말을 혼합한 후 혼합된 산화물을 하소하고, 이후 하소된 산화물에 촉매 전구체가 포함된 용액을 함침함으로써, 티타늄 자리에 바나듐 원소가 치환된 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물을 제조할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 따른 수소저장용 산화물은 단일상(single phase)으로 제조되기 때문에, 수소 저장·방출 성능에 대한 재현성이 보다 향상되는 효과가 있고, 활성화 에너지를 낮추어줌으로써 수소를 결정 격자 내부로 선택적으로 충분히 주입할 수 있는 효과가 있다. 만일, 수소저장용 산화물이 복합상(multi phase)으로 제조되면, 상기한 수소 저장·방출 성능에 대한 재현성 예측이 불가능하다는 문제점이 있다.

[0041] 상세하게, 상기 a) 단계는 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 포함하는 산화물 원료를 혼합하여 열처리하는 하소 단계로서, 예컨대 하소 온도는 바나듐 산화물의 융점이 미만인 것이 바람직하나, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 하소 온도가 바나듐 산화물의 융점 이상이 되는 경우, 바나듐 산화물이 녹기 시작하므로 원료 손실이 발생할 수 있다. 또한, 통상적으로 상기 a) 단계시 상기 산화물 원료를 도가니에 담고 하소하므로, 상기 하소 온도가 바나듐 산화물의 융점을 초과하는 경우, 용융된 바나듐 산화물에 의해 도가니가 오염되는 문제점이 있다.

[0043] 보다 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 a) 단계시 하소 온도는 400 내지 1300 °C 일 수 있다. 상기 하소 온도의 범주를 만족하는 경우, 바나듐 산화물(또는 티타늄 산화물)이 하소 전 결정구조와 다른 결정구조를 포함하는 산화물 또는 복합 산화물로 제조될 수가 있고, 또한 단일상의 산화물 제조를 가능하게 한다.

[0044] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바나듐 산화물은 VO_2 산화물로 제조하기 위한 원료로 포함되는 것일 수 있다. 예컨대, VO_2 는 수소가 포함된 가스분위기 하에서 수소와 반응하여, 상기 수소가 상기 VO_2 에 최대한 덧붙임으로써 HVO_2 결정상으로 변화할 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1과 같이 VO_2 를 포함한 산화물은 새로운 수소저장소재로 이용할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바나듐 산화물은 VO , VO_2 , V_2O_3 및 V_2O_5 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있다. 예컨대, VO 의 융점은 약 1789 °C, VO_2 의 융점은 약 1967 °C, V_2O_3 의 융점은 약 1940 °C, V_2O_5 의 융점은 약 690 °C이다. 이에 따라, 상기 a) 단계시, 상기 바나듐 산화물의 종류에 따라 하소 온도를 정하는 것이 바람직하나, 상기 화학식 1로 표현되는 단일상의 산화물 제조하기 위해 반드시 상기 바나듐 산화물의 융점 이하에서 수행하는 것은 아니다.

- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티타늄 산화물은 이산화티탄(TiO_2)을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 티타늄 산화물은 아나타제(anatase) 결정구조를 가지는 이산화티탄일 수 있다. 아나타제 이산화티탄은 약 400°C 이하의 온도에서 안정한 상의 형태를 보이나, 약 500°C 이상의 온도에서는 아나타제에서 루타일(rutile)로 상전이하는 불안정한 특성을 보이기 때문에, 상전이 특성을 이용하여 단일상 합성에 추가 확산 동력원으로 작용할 수 있는 장점을 가지고 있어서, 본 발명에 따른 단일상의 이산화티탄 결정상을 가지는 수소저장용 산화물을 제조하는 데 바람직하다. 예컨대, 상기 a) 단계시 상기 아나타제 이산화티탄은 루타일 이산화티탄으로 그 결정구조가 변화할 수 있다.
- [0047] 상세하게, 상기 b) 단계는 a) 단계에서 하소된 산화물과 귀금속 촉매 물질이 포함된 용액, 예컨대 귀금속 전구체 수용액을 함침 및 건조함으로써, 상기 귀금속 전구체가 상기 a) 단계에서 하소된 산화물의 표면, 기공에 담지된 산화물을 제조하는 단계를 의미할 수 있다. 상기 함침시 온도는 반드시 한정하지는 않으나, 상온에서 수행하는 것이 좋다. 본 발명에서 상온이라 함은, 가온되거나 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서, 예를 들면, 약 10 내지 30°C , 약 15 내지 30°C , 약 20 내지 30°C , 25°C 또는 23°C 정도의 온도를 의미할 수 있다. 또한 상기 건조시 온도는 반드시 한정하지는 않으나, 수용액이 증발할 수 있는 온도이면 족하고, 예컨대 100°C 이하의 온도로 전기 오븐에서 수행할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 귀금속 전구체 수용액은 백금, 팔라듐 및 로듐 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 수용성 염을 포함할 수 있다. 상기 귀금속 전구체 수용액은 백금 수용성 염을 포함하는 것이 좋은데, 구체적인 일 예로, 상기 백금 수용성 염은, $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, H_2PtCl_6 수화물, PtCl_2 , PtBr_2 , K_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, Na_2PtCl_6 , $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, 플라티늄 아세틸아세토네이트(platinum acetylacetonate), 암모늄 테트라클로로플라티네이트(Ammonium tetrachloroplatinate) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것일 수 있고, 바람직하게는 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, 즉, 테트라아민플라티늄 질산염(Tetraammineplatinum(II) nitrate solution)일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 b) 단계시, 상기 화학식 1로 표현되는 산화물에 상기 귀금속이 0.1 내지 2 중량% 담지되도록, 상기 귀금속 전구체 수용액은 상기 a) 단계에서 제조된 산화물 100 중량부 대비 5 내지 60 중량부일 수 있다. 이때, 귀금속 전구체 수용액의 고형분 농도는 약 1 내지 10%일 수 있으나, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 이후, 상기 산화물이 함침된 귀금속 전구체 수용액을 건조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 귀금속의 함침량을 조절하기 위해 상기 b) 단계의 함침 공정과 이 분야에서 통상적으로 사용하는 건조 공정을 반복적으로 실시할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 한편, 상기 c) 단계에서 제조된 단일상의 수소저장용 산화물은 상술한 귀금속이 담지된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 c) 단계에서 제조된 단일상의 수소저장용 산화물 전체 중량에 대하여 상기 귀금속을 0.1 내지 2 중량% 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 귀금속의 함량이 0.1 중량% 미만이면 상기 c) 단계에서 제조된 산화물이 단일상의 이산화티탄 결정상으로 제조되기가 어렵고, 상기 귀금속의 함량이 2 중량% 초과이면 상기 귀금속이 상기 산화물에 균일하게 담지되지 않고 귀금속 산화물로 된 단독의 입자상이 형성될 수 있다. 또한, 상기 귀금속의 함량이 2 중량% 초과이면 귀금속 산화물로 된 결정상이 형성될 수 있으므로, 본 발명에서 목적으로 하는 효과 달성이 어렵게 된다.
- [0054] 상세하게, 상기 c) 단계는 상기 b) 단계에서 함침된 산화물을 환원 분위기, 예컨대 수소 가스가 포함된 환원 분위기에서 400 내지 700°C 의 온도로 열처리하여, 상기 화학식 1의 산화물을 포함하고 단일상의 루타일(Rutile) 결정구조를 갖는 산화물을 제조하는 단계를 의미할 수 있다. 예컨대, 상기 c) 단계시 열처리 온도가 400°C 미만이면 귀금속이 담지되어 있어도 단일상의 수소저장용 산화물의 제조가 어렵고, 700°C 를 초과하는 경우 귀금속 입자가 서로 응집되기 때문에 귀금속의 담지 효과가 반감되어 단일상의 수소저장용 산화물을 제조하기가 어렵다.
- [0055] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소저장용 산화물 제조방법에 있어, 상기 a) 단계 시, 상기 산화물 원료는 V_2O_5 을 포함할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 a) 단계는, 상기 산화물 원료를 에어(air) 분위기에서 1차 하소하는 단계; 및 1차 하소된 산화물을 냉각한 후, 에어(air) 분위기 또는 환원 분위기에서 2차 하소하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 본 발명

은 상기한 1차 하소 단계, 2차 하소 단계, 및 상술한 b) 단계를 포함함으로써, 약 600℃의 열처리 공정으로도 단일상의 수소저장용 산화물을 제조할 수 있다. 이는, 기존 고상합성법을 이용하는 경우 1300 ℃ 이상의 열처리 온도에서 단일상의 수소저장용 산화물의 제조가 가능한 것을 약 700 ℃ 이하로 낮출 수 있는 놀라운 효과가 있다. 단, 본 발명은 상기 1차 하소만 수행한 후 이어서 상술한 b) 단계를 수행하는 경우, 상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.55$ 인 것이 본 발명에서 목적으로 하는 효과달성에 좋다.

[0057] 보다 상세하게, 상기 a) 단계는, 상기 바나듐 산화물 및 티타늄 산화물을 혼합하는 단계; 혼합된 산화물을 에어 (air) 분위기에서 1차 하소하는 단계; 1차 하소된 산화물을 분쇄하는 단계; 및 분쇄된 산화물을 에어(air) 분위기 또는 환원 분위기에서 2차 하소하는 단계를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 1차 하소하는 단계는, 400 내지 700 ℃에서 수행하는 것이 본 발명에서 목적으로 하는 효과 달성에 좋다. 예컨대, 상기 1차 하소 온도가 400 ℃ 미만이면 온도가 낮아서 하소 반응이 일어나기가 어렵고, 상기 1차 하소 온도가 700 ℃ 초과이면 V_2O_5 가 용융되어 원료 손실이 발생하거나 도가니가 오염될 수 있다.

[0059] 또한, 상기 2차 하소하는 단계는, 400 내지 700 ℃에서 수행하는 것이 본 발명에서 목적으로 하는 효과 달성에 좋다. 예컨대, 상기 2차 하소 온도가 400 ℃ 미만이면 온도가 낮아서 하소 반응이 일어나기가 어렵고, 상기 2차 하소 온도가 700 ℃ 초과이면 V_2O_5 가 용융되어 원료 손실이 발생하거나 도가니가 오염될 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명은 상술한 수소저장용 산화물 제조방법으로 제조된 수소저장용 산화물을 포함한다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단일상의 수소저장용 산화물은 하기 화학식 1을 포함하며, 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어질 수 있다.

[0062] [화학식 1]

[0063] $V_{1-x}Ti_xO_2$

[0064] (상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.95$)

[0065] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 하기 실시예를 설명하기에 앞서, $V_{1-x}Ti_xO_2$ 산화물 시스템의 화학 조성을 정리하여, 하기 표 1에 수록하였다.

표 1

[0067]	$V_{1-x}Ti_xO_2$ 조성	약자
실시예 1	$V_{0.9}Ti_{0.1}O_2$	VT91
실시예 2	$V_{0.7}Ti_{0.3}O_2$	VT73
실시예 3	$V_{0.5}Ti_{0.5}O_2$	VT55
실시예 4	$V_{0.3}Ti_{0.7}O_2$	VT37
실시예 5	$V_{0.1}Ti_{0.9}O_2$	VT19

[0068] 실시예 1

[0069] 상기 표 1의 화학적 조성에 맞도록 V_2O_5 18.22 g 분말과 TiO_2 1.78 g 분말을 각각 칭량한 후 습식 볼밀하여 혼합하였다. 이후, 혼합된 분말을 건조한 후, 에어(air) 분위기에서 500℃ 5시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소 후, 산화물 분말을 분쇄하여 볼밀 및 건조하였고, 다음으로 에어(air) 분위기에서 600℃ 5시간 동안 2차 하소하여, $V_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조하였다.

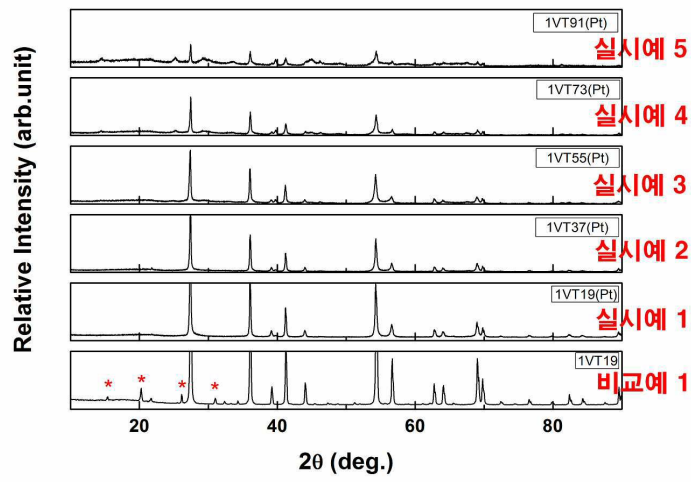
[0070] 이후, 하소가 완료된 산화물 분말을 분쇄하였고, 분쇄된 산화물 분말 0.25 g을 테트라아민플래티넘 질산염 (Tetraamineplatinum(II) nitrate solution)이 3~4% 농도로 용해된 수용액에 첨가하여 함침시키는 초기 적심 함침법(incipient wetness impregnation)을 수행하였다.

- [0071] 함침이 완료된 산화물 분말을 수소가스가 4% 함유된 환원분위기에서 600℃ 1 시간 동안 열처리하여, 단일상의 이산화티탄 결정상으로 이루어진 수소저장용 산화물을 제조하였다.
- [0072] 실시예 2
- [0073] V_2O_5 14.53 g과 TiO_2 5.47 g을 사용하고, $V_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0074] 실시예 3
- [0075] V_2O_5 10.65 g과 TiO_2 9.35 g을 사용하고, $V_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0076] 실시예 4
- [0077] V_2O_5 6.56 g과 TiO_2 13.44 g을 사용하고, $V_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0078] 실시예 5
- [0079] V_2O_5 2.25 g과 TiO_2 17.75 g을 사용하고, $V_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0080] 비교예 1
- [0081] 초기 적심 함침법을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0082] 상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1에서 제조된 수소저장용 산화물을 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다.
- [0083] 도 1은 실시예 1 내지 5, 비교예 1에 따른 수소저장용 산화물의 XRD 그래프이다. 도 1에 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 수소저장용 산화물은 단일상의 산화물을 형성하는 것을 알 수 있다. 이때, 단일상의 산화물은 TiO_2 루타일(rutile) 결정구조인 것을 알 수 있다.
- [0084] 그러나, 비교예 1에 따른 수소저장용 산화물은 * 로 도시한 바와 같이, V_2O_5 결정 피크가 잔존하는 것을 알 수 있으므로, 단일상 산화물이 제조되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0085] 상기 실시예 1에서 제조된 수소저장용 산화물을 이용하여 제조한 수소저장재료의 전기전도도를 측정하였다. 상세하게, 상기 실시예 1에서 제조된 수소저장용 산화물 분말을 몰드에 넣고 성형한 후, 에어 분위기에서 1100℃에서 열처리하여 전기전도도 측정용 시편을 제작하였다. 제작한 전기전도도 측정용 시편은 DC 4단자법을 이용하여 전기전도도를 측정하였다. 측정 온도범위는 에어(Air) 분위기에서 상온에서 900℃까지 측정하였고, 환원(H_2) 분위기에서는 상온에서 900℃까지 측정을 실시하였다.
- [0086] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 수소저장용 산화물의 전기전도도 그래프이다. 도 2에 보는 바와 같이, 에어 분위기에서 보다 환원 분위기에서의 전기전도도가 100℃ 이하의 저온에서는 약 10^5 배, 700℃ 이상의 고온에서는 약 10^2 배 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 실시예 1에 따른 단일상의 수소저장용 산화물은 온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 반도체(semiconductor) 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 예컨대, 상기 실시예 1에 따른 수소저장용 산화물은 600℃ 수소분위기에서 측정한 전기전도도는 약 3.025 S/cm 이었다.
- [0087] 또한, 도 2에 도시한 전기전도도 결과와 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. 상기 실시예 1에 따른 단일상의 수소저장용 산화물은 에어 분위기에서 약 0.404 eV의 활성화 에너지와, 수소분위기에서 약 0.102 eV의 활성화 에너지를 각각 나타내었다.
- [0088] 실시예 6
- [0089] 상기 표 1의 화학적 조성에 맞도록 V_2O_5 18.22 g 분말과 TiO_2 1.78 g 분말을 각각 칭량한 후 습식 볼밀하여 혼합하였다. 이후, 혼합된 분말을 건조한 후, 에어(air) 분위기에서 900℃ 5시간 동안 하소하여, $V_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조하였다.

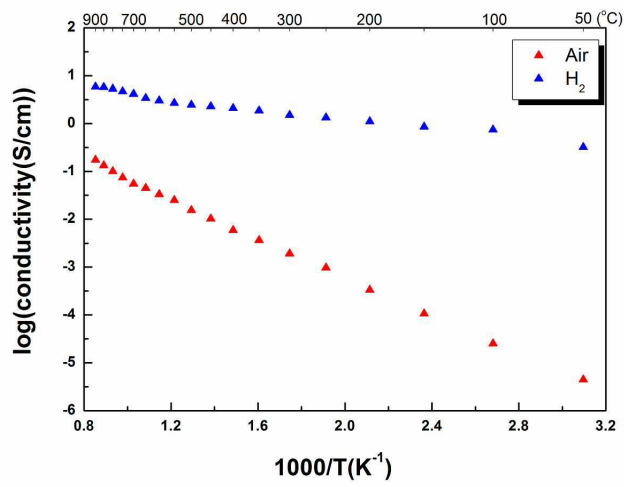
- [0090] 이후, 하소가 완료된 산화물 분말을 분쇄하였고, 분쇄된 산화물 분말 0.25 g을 테트라아민플래티넘 질산염 (Tetraamineplatinum(II) nitrate solution)이 3.5% 농도로 용해된 수용액에 첨가하여 함침시키는 초기 적심 함침법(incipient wetness impregnation)을 수행하였다.
- [0091] 함침이 완료된 산화물 분말을 수소가스가 4% 함유된 환원분위기에서 600℃ 1 시간동안 열처리하여, 단일상 산화물을 제조하였다.
- [0092] 실시예 7
- [0093] V_2O_5 14.53 g과 TiO_2 5.47 g을 사용하고, $V_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0094] 실시예 8
- [0095] V_2O_5 10.65 g과 TiO_2 9.35 g을 사용하고, $V_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0096] 실시예 9
- [0097] 상기 표 1의 화학적 조성에 맞도록 V_2O_5 분말과 TiO_2 분말을 각각 칭량한 후 습식 볼밀하여 혼합하였다. 이후, 혼합된 분말을 건조한 후, 에어(air) 분위기에서 1000℃ 5시간 동안 하소하여, $V_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조하였다.
- [0098] 이후, 하소가 완료된 산화물 분말을 분쇄하였고, 분쇄된 산화물 분말 0.25 g을 테트라아민플래티넘 질산염 (Tetraamineplatinum(II) nitrate solution)이 3.5% 농도로 용해된 수용액에 첨가하여 함침시키는 초기 적심 함침법(incipient wetness impregnation)을 수행하였다.
- [0099] 함침이 완료된 산화물 분말을 수소가스가 4% 함유된 환원분위기에서 600℃ 1 시간동안 열처리하여, 단일상 산화물을 제조하였다.
- [0100] 비교예 2
- [0101] V_2O_5 6.56 g과 TiO_2 13.44 g을 사용하고, $V_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 의 조성을 가지는 산화물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0102] 상기 실시예 6 내지 9, 비교예 2에서 제조된 수소저장용 산화물을 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다.
- [0103] 도 3은 실시예 6 내지 9, 비교예 2에 따른 수소저장용 산화물의 XRD 그래프이다. 도 3에 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 6 내지 9에 따른 수소저장용 산화물은 단일상의 산화물을 형성하는 것을 알 수 있다. 이때, 단일상의 산화물은 TiO_2 루타일(rutile) 결정구조인 것을 알 수 있다.
- [0104] 그러나, 비교예 2에 따른 수소저장용 산화물은 * 로 도시한 바와 같이, V_2O_5 결정 피크가 잔존하는 것을 알 수 있으므로, 단일상 산화물이 제조되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0105] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

