



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월17일  
(11) 등록번호 10-0975657  
(24) 등록일자 2010년08월06일

(51) Int. Cl.

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

C01G 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0062279

(22) 출원일자 2009년07월08일

심사청구일자 2009년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090050852 A\*

KR1020090070058 A

US20090117028 A1

US6838160 B2

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자

강정구

대전 유성구 구성동 한국과학기술원

이정우

대전 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재공학과 3317호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

황이남

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 박종철

(54) 타이타네이트 나노구조체 및 그의 제조방법

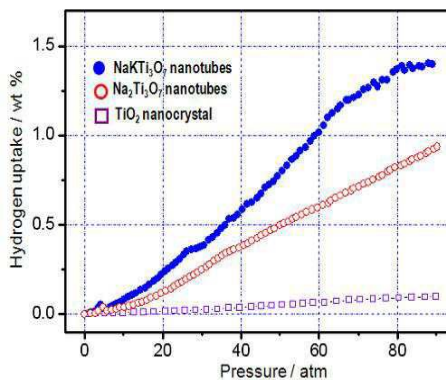
(57) 요약

본원발명은 타이타네이트 나노구조체에 관한 것으로서, 상기 타이타네이트 나노구조체의 화학식은  $AaBbTi_xO_y$ 이며, 상기 A, B는 알칼리 금속이며,  $0 \leq a \leq 9$ ,  $0 \leq b \leq 9$ ,  $1 \leq a+b \leq 18$ ,  $1 \leq x \leq 10$ ,  $2 \leq y \leq 20$  이며, 상기 a, b, x, y는 정수인 것이 바람직하다.

또한, 본원발명은 타이타네이트 나노구조체의 제조방법에 관한 것으로서, 이산화티타늄 분말과 알칼리 용액을 혼합하여 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계 및 상기 이산화티타늄 용액을 120 ~ 180°C의 온도범위에서 12 ~ 72시간동안 수열합성하는 단계를 포함한다.

본원발명의 타이타네이트 나노구조체는 상온에서 수소 흡착 용량이 매우 크기 때문에, 고용량 수소 저장 매체를 제조하는데 있어서 유용한 물질로 사용될 수 있다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

**한규성**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재  
공학과 3317호

**이엽**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 교육지  
원동 2303호

**이동기**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재  
공학과 3317호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

이산화티타늄 분말과 NaOH 및 KOH의 2종의 알칼리 용액을 혼합하여 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계; 및 상기 이산화티타늄 용액을 120~180℃의 온도범위에서 12~72시간 동안 수열합성하여 NaKTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>의 타이타네이트 나노구조체를 얻는 단계를 포함하는 타이타네이트 나노구조체의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본원발명은 타이타네이트 나노구조체 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 상기 타이타네이트 나노구조체는 수소 흡착 용량이 크기 때문에, 고용량 수소 저장 매체를 제조하는데 있어서 유용한 물질로 사용될 수 있다.

**배경기술**

[0002] 현재 사용되는 에너지 수요의 90% 이상을 차지하는 것은 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료이다. 상기 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하기 때문에, 현재의 추세로 에너지를 소모할 경우 50~100년 이내에 화석연료의 매장량이 고갈될 것이다. 그 뿐만 아니라 화석연료의 연소 시 발생하는 각종 공해물질은 지구 온난화, 오존층 파괴, 산성비와 같은 심각한 환경오염 문제를 야기시켜 인류의 생존을 위협하고 있다. 따라서 고갈되지 않으며, 깨끗하고 안전한 대체에너지의 개발이 필요하며, 궁극적으로는 석유와 같은 화석에너지의 의존에서 벗어나 새로운 에너지 시스템을 개발할 필요성이 절실하다.

[0003] 새로운 에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것이 수소 에너지이며, 상기 수소 에너지를 이용한 연료전지 시스템의 경우 물로부터 수소를 무한적으로 생산할 수 있을 뿐만 아니라 자원고갈의 염려가 없다. 또한, 수소 에너지를 이용한 연료전지를 사용할 경우, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 같은 환경오염 물질을 전혀 배출하지 않는 장점도 가지고 있다.

[0004] 다만, 이러한 연료전지시스템은 수소를 이용하기 위하여 수소 저장 매체를 필요로 하며, 미국에너지부(DOE)는 이러한 수소 저장 매체에 사용될 수 있는 물질의 실용성에 대하여 적용할 수 있는 기준치를 제시하였다. 상기 수소 저장 매체에 사용될 수 있는 물질로서 카본나노튜브, 무기물질골격구조 물질, 금속수소화합물, 무기다공성 물질, 금속-유기물 골격체와 같은 비표면적이 큰 물질 등이 대두되고 있다. 고용량 수소 저장 매체를 제조하기 위하여 상기 물질에 전이금속 등을 도핑하거나, 금속 수소화물의 상변화를 통해 수소를 흡·탈착시키는 방안이 제시되고 있다. 그러나, 낮은 수소 흡착 에너지와 비가역적 특성 등의 문제로 인해, 미국에너지부가 제시하는 기준치를 만족하는 고용량 수소 저장 매체의 제조가 어렵다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0005] 상기 문제점을 해결하기 위한 본원발명은, 고용량 수소 저장 매체를 제조할 수 있는 타이타네이트 나노구조체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

[0006] 상기 목적을 달성하기 위한 본원발명은 화학식이  $AaBbTixOy$  (A, B는 알칼리 금속이며,  $0 \leq a \leq 9$ ,  $0 \leq b \leq 9$ ,  $1 \leq a+b \leq 18$ ,  $1 \leq x \leq 10$ ,  $2 \leq y \leq 20$ , 상기 a, b, x, y는 정수)인 타이타네이트 나노구조체를 제공한다.

[0007] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본원발명은 이산화티타늄 분말과 알칼리 용액을 혼합하여 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계 및 상기 이산화티타늄 용액을 120 ~ 180℃의 온도범위에서 12 ~ 72시간동안 수열합성하는 단계를 포함하는 타이타네이트 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

**효과**

[0008] 본원발명의 타이타네이트 나노구조체는 수소 저장 용량이 크기 때문에, 상기 타이타네이트 나노구조체를 이용하여 연료전지의 고용량 수소 저장 매체를 제조하는데 유용하다.

[0009] 또한, 본원발명의 수열합성법을 사용한 타이타네이트 나노구조체의 제조방법은 알칼리 용액을 조절함으로써 타이타네이트 나노구조체의 길이, 직경, 층(layer)간 특성을 제어하여 수소 저장 용량을 증가시킬 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0010] 본원발명은 타이타네이트 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 상기 타이타네이트 나노구조체의 화학식은  $AaBbTixOy$ 이며, 상기 A, B는 알칼리 금속이며,  $0 \leq a \leq 9$ ,  $0 \leq b \leq 9$ ,  $1 \leq a+b \leq 18$ ,  $1 \leq x \leq 10$ ,  $2 \leq y \leq 20$ 이며, 상기 a, b, x, y는 정수 인 것이 바람직하다. 또한, a = 0 인 경우에 b는 0의 값을 갖지 않으며, b = 0 인 경우에 a는 0의 값을 갖지 않기 때문에, a+b의 값은 1 이상이 된다.

[0012] 또한, 상기 타이타네이트 나노구조체의 제조방법은, 이산화티타늄 분말과 알칼리 용액을 혼합하여 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계 및 상기 이산화티타늄 용액을 120 ~ 180℃의 온도범위에서 12 ~ 72시간동안 수열합성하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 나노구조체는 나노튜브 또는 나노와이어가 될 수 있다.

[0014] 상기 이산화티타늄의 결정 구조는 아나타제(anatase), 루틸(rutile) 및 브루카이트(brookite)로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나가 될 수 있다.

[0015] 상기 알칼리 용액은 NaOH, KOH, LiOH,  $Ca(OH)_2$  및  $Mg(OH)_2$ 로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 알칼리 용액은 1M ~ 15M의 농도범위에 있는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 용액을 조절함으로써, 제조되는 타이타네이트 나노구조체의 길이, 직경 및 층(layer)간 특성들을 제어할 수 있다.

[0016] 이하에서, 본원발명의 바람직한 제조예, 실험예 및 비교예를 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 제조예, 실험예 및 비교예는 본원발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본원발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본원발명의 권리범위가 이러한 제조예, 실험예 및 비교예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0017] <제조예 1> : 10M NaOH를 이용한 타이타네이트 나노구조체

- [0018] 아나타제 결정구조의 이산화티타늄 분말 1g과 10M NaOH 용액 100 mL를 혼합하여 이산화티타늄 용액을 제조하였다. 그 후, 상기 이산화티타늄 용액을 테프론 라이너 안에 넣고, 상온에서 12시간동안 충분히 교반시켰다. 그 다음, 충분히 교반된 이산화티타늄 용액을 오토클레이브에 넣고 140°C의 온도범위에서 72시간동안 수열합성하여 타이타네이트 나노구조체를 완성하였다.
- [0019] 상기 타이타네이트 나노구조체를 분리하기 위하여 다음과 같은 공정을 거쳤다. 상기 수열합성된 이산화티타늄 용액을 상온으로 냉각시킨 후, 5000 rpm에서 10분 동안 원심분리하고 씻었다(washing). 다음으로, 씻은 이산화티타늄 용액에 1M HCl을 첨가하여 이산화티타늄 용액이 pH 7이 될 때까지 중화시킨 후, 60°C에서 8시간동안 건조하여 분말 형태의 타이타네이트 나노구조체( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )를 얻었다.
- [0020] <제조예 2> : 10M KOH를 이용한 타이타네이트 나노구조체
- [0021] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 타이타네이트 나노구조체를 제조하되, 10M NaOH 100 mL 대신 10M KOH 100 mL를 사용하였다. 그 결과, 분말 형태의 타이타네이트 나노구조체( $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )을 얻었다.
- [0022] <제조예 3> : 10M NaOH 및 10M KOH의 혼합용액을 이용한 타이타네이트 나노구조체
- [0023] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 타이타네이트 나노구조체를 제조하되, 10M NaOH 100 mL 을 사용하는 대신 10M NaOH 및 10M KOH의 혼합용액 100 mL를 사용하였다.
- [0024] 상기 10M NaOH 및 10M KOH의 혼합용액은, 10M NaOH 50 mL와 10M KOH 50 mL를 테플론 라이너에 주입하여 혼합한 후, 충분히 교반한 것을 사용하였다. 그 결과, 분말 형태의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$ )을 얻었다.
- [0025] <실험예 1> : TEM 분석
- [0026] 상기 제조예 1 내지 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체의 형태를 살펴보기 위하여, TEM 분석을 하였다.
- [0027] 도 1a는 제조예 1의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진이며, 도 1b는 도 1a를 확대한 TEM 사진이다. 상기 도 1a는, 제조예 1의 타이타네이트의 나노구조체는 나노튜브의 형태로서 구형의 번들(bundle) 형태로 뭉쳐 있고, 각각의 나노튜브는 약 500 nm의 길이를 갖고 있음을 보여준다. 상기 도 1b는, 직경이 약 5 nm인 나노튜브가 3 ~ 4개의 층(layer)으로 겹쳐져 있음을 보여준다.
- [0028] 도 2a는 제조예 2의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진이며, 도 2b는 도 2a를 확대한 TEM 사진이다. 상기 도 2a는, 제조예 2의 타이타네이트의 나노구조체는 나노와이어의 형태이며, 각각의 나노와이어는 약 7nm의 직경과 수  $\mu\text{m}$ 의 길이를 갖고 있음을 보여준다. 상기 도 2b는, 상기 나노와이어가 10 ~ 30개의 층으로 겹쳐져 있음을 보여준다.
- [0029] 도 3은 제조예 3의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진과 이를 확대한 TEM 사진을 함께 나타냈으며, 상기 TEM 사진에서 나노튜브가 번들(bundle) 형태로 뭉쳐 있음을 볼 수 있다. 상기 나노튜브는 약 5nm의 직경과 수십 nm의 길이를 갖고 있음을 보여준다.
- [0030] 상기 도 1a 내지 도 3 에서 살펴본 바와 같이, 본원발명의 타이타네이트 나노구조체의 제조방법에 의하면, 알칼리 용액을 조절함으로써 타이타네이트 나노구조체의 형태 뿐만 아니라, 타이타네이트 나노구조체의 길이 및 이들이 겹쳐지는 층의 갯수도 조절할 수 있다.
- [0031] <실험예 2> : XRD 분석
- [0032] 상기 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$ )의 구조를 분석하기 위하여, XRD 분석을 하여 도 4에 나타냈다.
- [0033] 도 4의 XRD 분석 결과로부터, 타이타네이트 나노구조체는  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 세가지 상(phase)을 모두

가지고 있음을 알 수 있다. 이는 본원발명의 타이타네이트 나노구조체의 층(layer) 사이에, 서로 다른 알칼리 금속인 Na(나트륨)과 K(칼륨)이 공존하고 있음을 보여주는 것이다.

- [0034] <실험예 3> : BET 분석
- [0035] 상기 제조예 1 및 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체에 대해, Horvath-Kawazoe(HK)의 방법에 의한 미세기공 부피(micropore volume)를 분석하기 위해, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 하여 도 5에 나타냈다. 도 5에서  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이며,  $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이다.
- [0036] 도 5에서 볼 수 있듯이, 기공 너비(Pore Width)가 약 6 Å일 때 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes)의 미세기공 부피가 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes)의 미세기공 부피보다 컸다. 이러한 결과가 도출된 것은, 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체에 비해 길이가 짧은 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체의 표면적(surface area)이 상대적으로 크기 때문이다.
- [0037] <비교예 1> : 수소 흡착 용량
- [0038] 상기 제조예 1 및 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체에 대해, 0 기압에서 1 기압까지 상대압력(Relative Pressure)을 변화시키면서 수소를 흡착하는 용량을 측정하여 도 6에 나타냈다. 이때, 온도는 77 K로 고정하였다. 도 6에서  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이며,  $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이다. 대조군으로서, 아무런 처리를 하지 않은 이산화티타늄 분말의 수소 흡착 용량을 측정하였고, 상기 대조군은 도 6에서  $\text{TiO}_2$  nanocrystal 로 표시하였다.
- [0039] 본원발명의 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes) 및 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes)는 대조군( $\text{TiO}_2$  nanocrystal)보다 상당히 높은 수소 흡착 용량을 보였다. 특히, 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes)의 수소 흡착 용량은 1 기압( $P/P_0$ )에서 약 1.0 wt%에 이를 정도로 높은 수소 흡착 용량을 보였다.
- [0040] 따라서, 본원발명의 타이타네이트 나노구조체는 연료전지의 고용량 수소 저장 매체로 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0041] <비교예 2> : P-C-T 측정
- [0042] 상기 제조예 1 및 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체에 대해, 0 기압에서 90 기압까지 기압(pressure)을 변화시키면서 수소를 흡착하는 용량을 측정된 P-C-T(Pressure-Component-Temperature) 결과를 도 7에 나타냈다. 이때, 온도는 상온(25°C)으로 고정하였다. 도 7에서  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이며,  $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes로 표시한 그래프는 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체를 표시한 것이다. 대조군으로서, 아무런 처리를 하지 않은 이산화티타늄 분말의 수소 흡착 용량을 측정하였고, 상기 대조군은 도 7에서  $\text{TiO}_2$  nanocrystal 로 표시하였다.
- [0043] 본원발명의 제조예 1의 타이타네이트 나노구조체( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes) 및 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes)는 대조군( $\text{TiO}_2$  nanocrystal)보다 상당히 높은 수소 흡착 용량을 보였다. 특히, 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체( $\text{NaKTi}_3\text{O}_7$  nanotubes)의 수소 흡착 용량은 90 기압(atm)에서 약 1.4 wt%에 이를 정도로 높은 수소 흡착 용량을 보였다.
- [0044] 따라서, 본원발명의 타이타네이트 나노구조체는 연료전지의 고용량 수소 저장 매체로 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0045] 이상 본 발명의 구체적 실시형태와 관련하여 본 발명을 설명하였으나 이는 예시에 불과하며 본 발명은 이에 제한되지 않는다. 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 설명된 실시형태를 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 범위에 속한다. 또한, 본 명세서에서 설명한 각 구성요소의 물질은 당업자가 공지된 다양한 물질로부터 용이하게 선택하여 대체할 수 있다. 또한 당업자는 본 명세서에서 설명된 구성요소 중 일부를 성능의 열화 없이 생략하거나 성능을 개선하기 위해 구성요소를 추가할 수 있다. 뿐만 아니라, 당업자는 공정 환경이나 장비에 따라 본 명세서에서 설명한 방법 단계의 순서를 변경할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 설명된 실시형태가 아니라 특허청구범위 및 그 균등물에 의해 결정되어야 한다.

**산업이용 가능성**

[0046] 본원발명의 타이타네이트 나노구조체의 제조방법에 의하면 타이타네이트 나노구조체의 길이 및 층(layer) 간의 특성을 조절할 수 있기 때문에, 나노구조체의 길이를 짧게 하고 층(layer) 간의 거리를 넓혀서, 타이타네이트 나노구조체의 벽 사이로 수소 분자의 침투를 용이하게 하여 수소 흡착 용량을 증가시킬 수 있다.

[0047] 따라서, 본원발명의 타이타네이트 나노구조체의 제조방법에 따라, 수소 흡착 용량이 큰 타이타네이트 나노구조체를 제조하여 portable device 연료전지의 수소 저장 매체에 사용할 수 있다. 또한, 수열 합성의 조건을 조절하여 다양한 이온교환 반응이 일어나게 하여, 제조되는 본원발명의 타이타네이트 나노구조체의 밴드갭 에너지를 제어하여, 차후 태양전지 등 과학재료로 사용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0048] 도 1a는 제조예 1의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진이며, 도 1b는 상기 제조예 1의 타이타네이트의 나노구조체를 확대한 TEM 사진이다.

[0049] 도 2a는 제조예 2의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진이며, 도 2b는 상기 제조예 2의 타이타네이트의 나노구조체를 확대한 TEM 사진이다.

[0050] 도 3은 제조예 3의 타이타네이트의 나노구조체의 TEM 사진이다.

[0051] 도 4는 제조예 3의 타이타네이트의 나노구조체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

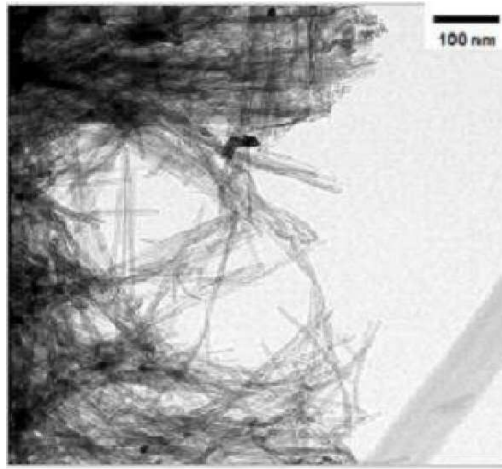
[0052] 도 5는 제조예 1 및 제조예 3의 타이타네이트 나노구조체의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석결과를 나타낸 것이다.

[0053] 도 6은 제조예 1 및 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체의 수소 흡착 용량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

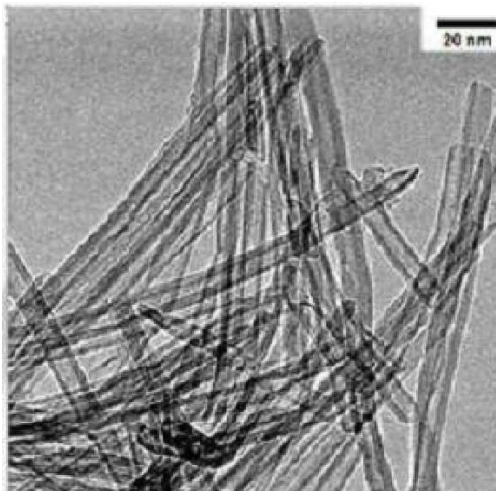
[0054] 도 7은 제조예 1 및 제조예 3에 의해 제조된 타이타네이트 나노구조체의 P-C-T(Pressure-Component-Temperature) 결과를 나타낸 것이다.

도면

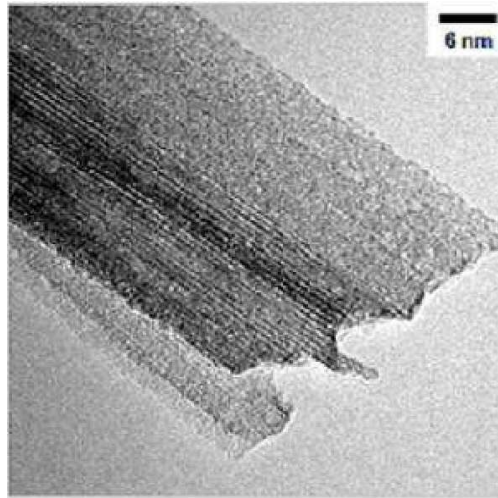
도면1a



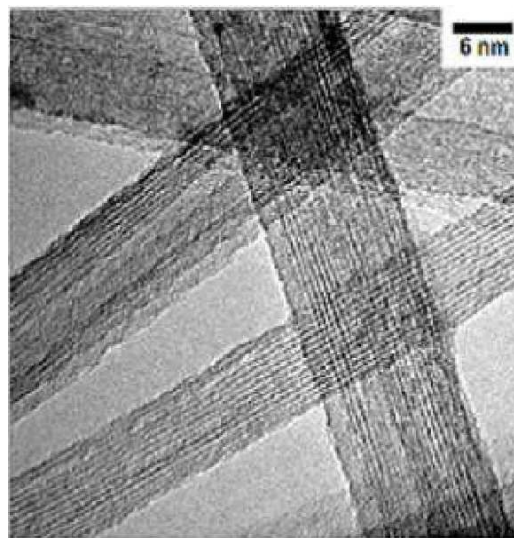
도면1b



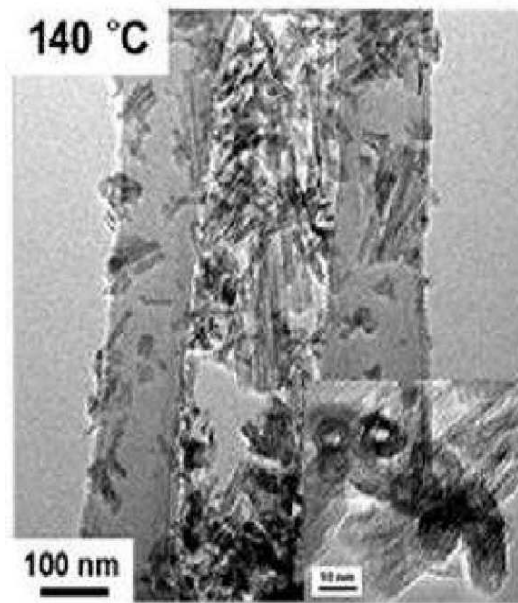
도면2a



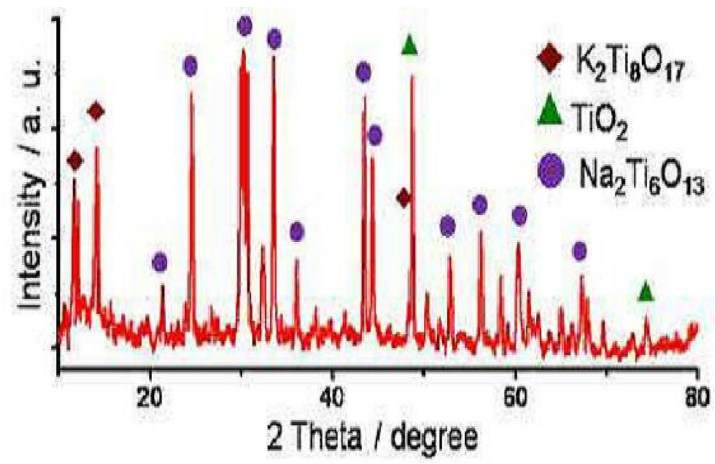
도면2b



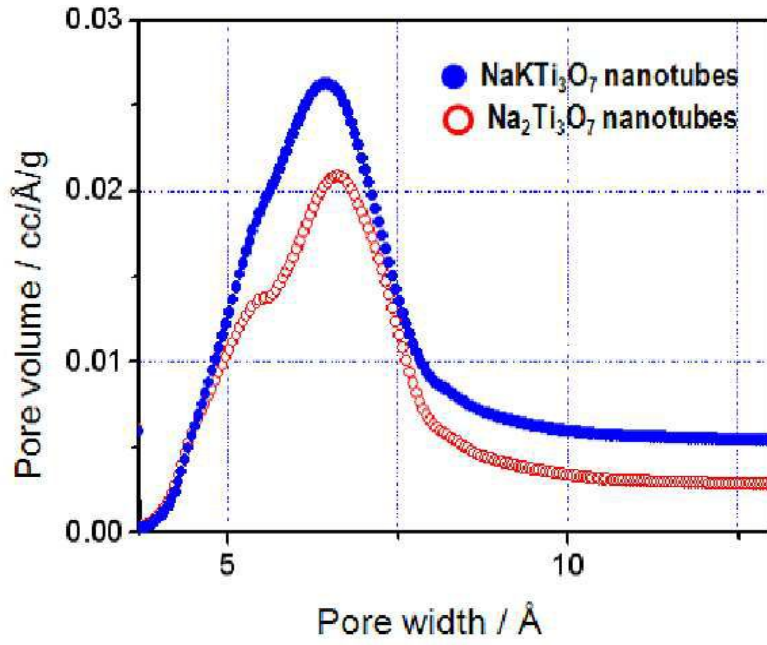
도면3



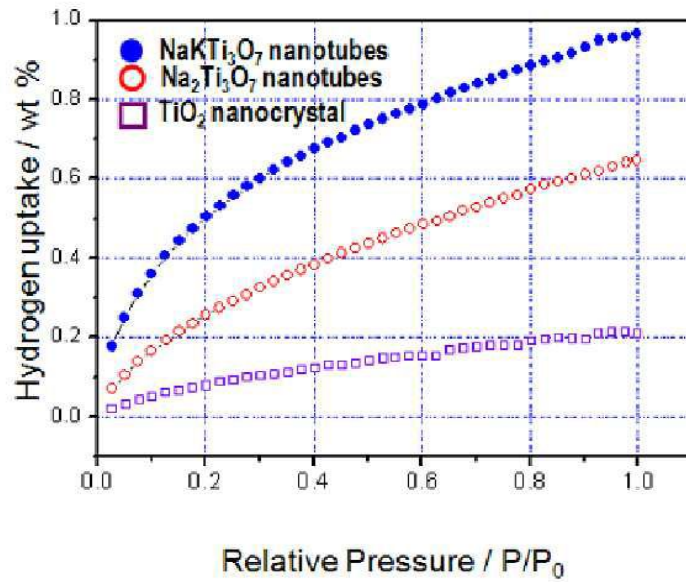
도면4



도면5



도면6



도면7

