



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0076509
(43) 공개일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/19 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 27/19 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0178347
(22) 출원일자 2017년12월22일
심사청구일자 2017년12월22일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유성중
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
장인준
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

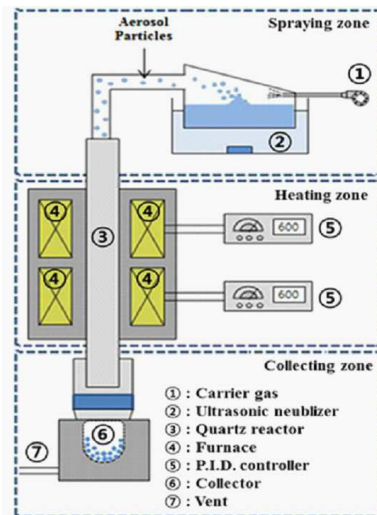
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 티타늄 첨가된 인화 전이금속, 이를 포함하는 수소 발생 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 인화 전이금속에 티타늄을 소량 첨가함으로써, 전이금속과 인의 전자 농도를 증가시키고, 그에 따라 전기화학적 수소 발생반응에 대한 활성과 장기 안정성이 향상된 수소 발생 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따라 인화 전이금속에 티타늄을 첨가함으로써, 촉매 내에 존재하는 전이금속과 인의 전자 농도를 증가시킨다. 전이금속의 전자 농도 증가는 촉매의 안정성 향상에 기여하며, 인의 전자 농도 증가는 촉매의 수소 발생활성 향상에 기여할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01J 27/1853 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

(72) 발명자

장중현

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김형준

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김진영

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호(수내동, 푸른마을 아파트)

임경민

경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호(상현동, 만현마을동보2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711052718

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 멀티스케일 고출력 장수명 막-전극 집합체 기술

기 여 율 1/3

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711049936

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구

연구과제명 물리적 증착 방법을 이용한 고효율, 고안정성 멀티 구조 나노 촉매 개발

기 여 율 1/3

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 고정기술 센터

기 여 율 1/3

주관기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 함유 인화 전이금속을 포함하는 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전이금속은 몰리브덴, 니켈, 코발트, 철 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 수소 발생 반응용 촉매를 포함하는 수전해 장치.

청구항 4

하기 단계를 포함하는 티타늄 함유 인화 전이금속을 포함하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법:

- (A) 분무 열분해 방법으로 산화 전이금속을 제조하는 단계,
- (B) 상기 산화 전이금속과 티타늄 전구체를 용해열 반응시켜 티타늄 첨가된 산화 전이금속을 제조하는 단계,
- (C) 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 및 인 전구체를 열처리하여 티타늄 첨가된 인화 전이금속을 수득하는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (A) 단계의 분무 열분해는 상기 전이금속의 전구체 용액의 액적을 가열시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전이금속은 몰리브덴, 니켈, 코발트, 철 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 전이금속 전구체는 암모늄 폴리브레이트 수화물인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 가열은 이동상 기체로 상기 액적을 가열된 구간을 통과시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 이동상 기체는 질소이고, 상기 가열된 구간은 500 내지 700 °C로 가열된 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 (B) 단계의 용해열 반응은 상기 산화 전이금속과 상기 티타늄 전구체를 포함하는 용액을 고온 고압에서 반응시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용액은 에틸렌글리콜, 하이드라진 수화물, 글리세롤, 글루코스, 소듐하이드라이드 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 환원제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 용액은 상기 산화 전이금속 및 상기 환원제를 포함하는 제1 용액, 및 상기 티타늄 전구체를 포함하는 제2 용액의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제1 용액의 용매는 물이고, 상기 제2 용액의 용매는 메탄올인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용액은 트리에탄올아민, 에틸렌디아민사아세트산, 시트르산, 스테아르산 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 안정화제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 용액은 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하고 나서, 상기 안정화제를 첨가하여 수득된 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 고온 고압에서 반응은 밀폐 반응기를 180 내지 250 ℃로 유지함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 17

제4항에 있어서, 상기 (C) 단계의 열처리는 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 분말 및 인 전구체 분말을 혼합하고 감압 상태에서 250 내지 350 ℃의 온도로 열처리함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 인 전구체는 차이인산소다인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

청구항 19

제4항에 있어서, 상기 (A) 단계의 분무 열분해는 상기 전이금속의 전구체 용액의 액적을 500 내지 700 ℃로 가열된 구간을 통과시킴으로써 수행되고,

상기 (B) 단계의 용해열 반응은 상기 산화 전이금속과 상기 티타늄 전구체를 포함하는 용액을 고온 고압에서 반응시킴으로써 수행되며,

상기 용액은 상기 산화 전이금속과 에틸렌글리콜을 포함하는 수용액과 상기 티타늄 전구체를 포함하는 메탄올 용액을 혼합하고 나서, 트리에탄올 아민을 첨가하여 수득되고,

상기 (C) 단계의 열처리는 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 분말 및 인 전구체 분말을 혼합하고 감압 상태에서 250 내지 350 ℃의 온도로 열처리함으로써 수행되며,

상기 전이금속 전구체는 암모늄 폴리브레이트 수화물이고,

상기 티타늄 전구체는 티나툼 이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)이며,

상기 인 전구체는 차이인산소다인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 티타늄 첨가된 인화 전이금속, 이를 포함하는 수소 발생 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소는 깨끗하고 탄소를 포함하지 않는 다음 세대의 에너지원으로서 많은 관심을 받고 있다. 지금까지 수소는 주로 스팀 리포밍을 통해서 생산해 왔는데, 이는 여전히 친환경 적이지 못한 화석연료를 사용하기 때문에 모순적인 면을 가지고 있다. 따라서 친환경적인 방법으로 수소를 생산할 수 있는 대체 생산기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 그중 한 가지가 물을 전기분해 함으로써 고순도의 수소 생산하는 것이다.

[0003] 그러나 물을 전기분해할 때 드는 에너지를 줄이기 위해 사용하는 고가의 전극(촉매제)을 고려하면, 아직까지 개발의 여지가 많이 남아있다. 이러한 고가의 촉매를 값이 싼 재료로 대체하기 위한 연구가 이루어진 결과, 전이금속(니켈, 몰리브데늄, 철, 코발트)을 기반으로 한 황화물과 카바이드 계열의 촉매가 많이 보고되어 왔고, 최근 2013년 이후부터는 인화계 전이금속들이 수소 발생 촉매로 많이 보고 되고 있으며, 다른 비-귀금속 계열의 촉매들 중 비교적 높은 활성을 보이고 있다.

[0004] 전기분해 반응에 사용되는 촉매는 반응에 대한 활성이 높아야 할 뿐만 아니라, 장기 안정성 또한 반드시 갖추어야 할 필요조건 중 하나이다. 그러나 지금까지 비-귀금속 계열 촉매에 대한 연구는 촉매의 활성을 높이는데 초점이 맞추어 연구가 진행되어 왔다. 그러다 보니 상대적으로 촉매의 내구성에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았고, 그 활성 또한 백금계열의 촉매에 비해서는 턱없이 낮은 결과들을 보여주고 있다.

[0005] 따라서, 지금까지의 비-귀금속 계열의 촉매에 대한 연구가 많이 이루어져 왔음에도 여전히 활성과 내구성에 대한 여지가 많이 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1566458호
- (특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2015-0101776호
- (특허문헌 0003) 한국 등록특허 제10-1389925호
- (특허문헌 0004) 한국 등록특허 제10-1714304호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 비-귀금속 계열의 촉매인 인화 전이금속은 귀금속 계열의 촉매에 비해서 낮은 전기화학적 수소 발생 활성을 가지고 있고 장기 안정성 또한 낮다. 본 발명은 티타늄을 인화 전이금속에 첨가함으로써, 인화 전이금속의 수소 발생 반응에 대한 활성을 향상시킬 뿐만 아니라, 화학적 혹은 전기화학적 안정성을 향상시켜, 고활성 고내구성의 수소 발생용 촉매를 개발하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에서는 인화 전이금속에 티타늄을 소량 첨가함으로써, 전이금속과 인의 전자 농도를 증가시키고, 그 결과로 인화 전이금속의 전기화학적 수소 발생반응에 대한 활성과 장기 안정성의 향상을 목적으로 하고 있다.

발명의 효과

[0009] 인화 전이금속에 티타늄을 첨가함으로써, 촉매 내에 존재하는 전이금속과 인의 전자 농도를 증가시킨다. 전이금속의 전자 농도 증가는 촉매의 안정성 향상에 기여하며, 인의 전자 농도 증가는 촉매의 수소 발생활성 향상에 기여한다. 즉, 인화 전이금속에 티타늄을 첨가함으로써 촉매의 활성과 안정성을 동시에 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0010] 구체적으로, 인화 전이금속에 티타늄을 첨가하면, 티타늄의 낮은 전기음성도에 의해 티타늄에 인접한 전이금속과 인의 전자 밀도를 높이게 된다. 인과 전이금속의 전자 밀도가 증가하면, 인과 전이금속 사이에 결합력이 강해져 촉매의 안정성이 증가하게 된다. 또한, 높은 전자 밀도는 수소 발생 반응의 중간체인 수소이온의 결합 장벽을 낮추게 되고 이는 전기화학적 수소 발생 반응에 대한 활성을 증가시키는 결과를 가지고 오게 된다. 즉, 인화 전이금속에 티타늄을 첨가함으로써 촉매의 활성과 장기 안정성을 동시에 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 분무 열분해 장치의 개략도이다.
 도 2는 티타늄이 첨가된 폴리브덴 산화물의 인화를 위한 전기로 구성도이다.
 도 3은 인화 폴리브덴과 티타늄 첨가된 인화 폴리브덴의 X선 회절 분석법(XRD)을 통한 결정상 분석 결과이다.
 도 4는 투과전자현미경(TEM)과 에너지 분산형 분광분석법(EDS)을 통한 티타늄 첨가된 인화 폴리브덴의 이미지와 각 원소별 유무 분석 결과이다.
 도 5는 티타늄의 첨가 유무에 따른 인화 폴리브덴의 전기화학적 수소 발생 반응에 대한 활성 비교 결과이다.
 도 6은 24시간 동안 반복적인 전기화학적 수소 발생반응을 거친 후의 활성 변화 비교 결과이다.
 도 7은 제조한 촉매 잉크를 공기 중에 15 일 동안 보관 후, 수소 발생 반응의 변화 비교 결과이다.
 도 8은 촉매를 공기 중에 1 개월 동안 보관 후, X선 회절 분석법(XRD)을 통한 결정상 분석 및 비교 결과이다.
 도 9은 티타늄 유무에 따른 폴리브덴 과 인의 X선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0013] 본 발명의 일 측면은 티타늄 함유 인화 전이금속을 포함하는 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

[0014] 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속은 폴리브덴, 니켈, 코발트, 철 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0015] 특히 폴리브덴의 경우에는 산화물, 황화물, 탄화물 등의 다양한 형태로 합성되어 수소 발생 촉매로 이용되어 왔기 때문에, 수소발생 촉매용 전이금속을 대표할 수 있는 물질이라는 점에서 바람직하다.

[0016] 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 수소 발생 반응용 촉매를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 분무 열분해 방법으로 산화 전이금속을 제조하는 단계, (B) 상기 산화 전이금속과 티타늄 전구체를 용해열 반응시켜 티타늄 첨가된 산화 전이금속을 제조하는 단계, (C) 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 및 인 전구체를 열처리하여 티타늄 첨가된 인화 전이금속을 수득하는 단계를 포함하는 티타늄 함유 인화 전이금속을 포함하는 수소 발생 반응용 촉매 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 일 구현예에 따르면, 상기 (A) 단계의 분무 열분해는 상기 전이금속의 전구체 용액의 액적을 가열시킴으로써 수행된다.

[0019] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가열은 이동상 기체로 상기 액적을 가열된 구간을 통과시킴으로써 수행될 수 있다.

[0020] 그 결과 결정성 산화 전이금속을 수득할 수 있으며, 이와 같이 분무 열분해를 이용하는 경우 다른 산화 전이금속 제조방법에 비하여 연속공정이 가능하고 시간당 4g 정도의 대량 생산이 가능하다는 점에서 유리하다.

[0021] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전이금속은 폴리브덴, 니켈, 코발트, 철 및 이들 2종 이상의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0022] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전이금속 전구체는 암모늄 폴리브데이트 수화물이다.

[0023] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 이동상 기체는 질소이고, 상기 가열된 구간은 500 내지 700 °C로 가열된다.

[0024] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (B) 단계의 용해열 반응은 상기 산화 전이금속과 상기 티타늄 전구체를 포함하

는 용액을 고온 고압에서 반응시킴으로써 수행된다.

- [0025] 티타늄이 포함된 산화 전이금속을 제조함에 있어서 이와 같이 용해열 반응을 이용하는 경우 다른 제조방법에 비하여 크기가 작고 비표면적이 높은 입자를 합성 할 수 있다는 점에서 유리하다.
- [0026] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 용액은 에틸렌글리콜, 하이드라진 수화물, 글리세롤, 글루코스, 소듐하이드라이드 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 환원제를 추가로 포함한다.
- [0027] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 용액은 상기 산화 전이금속 및 상기 환원제를 포함하는 제1 용액, 및 상기 티타늄 전구체를 포함하는 제2 용액의 혼합 용액이다.
- [0028] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제1 용액의 용매는 물이고, 상기 제2 용액의 용매는 메탄올이다.
- [0029] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 용액은 트리에탄올아민, 에틸렌디아민사아세트산, 시트르산, 스테아르산 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 안정화제를 추가로 포함한다.
- [0030] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 용액은 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하고 나서, 상기 안정화제를 첨가하여 수득된다.
- [0031] 이와 같은 혼합 순서 및 안정화제 투입 순서는 추후 제조된 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있어 위와 같은 혼합 순서 및 안정화제 투입 순서를 지키는 것이 중요하다.
- [0032] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고온 고압에서 반응은 밀폐 반응기를 180 내지 250 ℃로 유지함으로써 수행된다.
- [0033] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (C) 단계의 열처리는 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 분말 및 인 전구체 분말을 혼합하고 감압 상태에서 250 내지 350 ℃의 온도로 열처리함으로써 수행된다.
- [0034] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 인 전구체는 차이인산소다이다.
- [0035] 가장 바람직한 구현예에 따르면, (i) 상기 (A) 단계의 분무 열분해는 상기 전이금속의 전구체 용액의 액적을 500 내지 700 ℃로 가열된 구간을 통과시킴으로써 수행되고, (ii) 상기 (B) 단계의 용해열 반응은 상기 산화 전이금속과 상기 티타늄 전구체를 포함하는 용액을 고온 고압에서 반응시킴으로써 수행되며, (iii) 상기 용액은 상기 산화 전이금속과 에틸렌글리콜을 포함하는 수용액과 상기 티타늄 전구체를 포함하는 메탄올 용액을 혼합하고 나서, 트리에탄올 아민을 첨가하여 수득되고, (iv) 상기 (C) 단계의 열처리는 상기 티타늄 첨가된 산화 전이금속 분말 및 인 전구체 분말을 혼합하고 감압 상태에서 250 내지 350 ℃의 온도로 열처리함으로써 수행되며, (v) 상기 전이금속 전구체는 암모늄 폴리브레이트 수화물이고, (vi) 상기 티타늄 전구체는 티나툼 이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)이며, (vii) 상기 인 전구체는 차이인산소다인 것이 중요하다.
- [0036] 위와 같은 (i) 내지 (vii)의 조건을 모두 충족하는 경우에는 티타늄 첨가 후에도 인화 폴리브텐의 결정상 변화가 전혀 없는 반면, 만에 하나 위 (i) 내지 (vii) 조건 중 어느 하나라도 충족하지 않는 경우에는 공기 중 자연 산화에 의해 결정상 변화가 다소 발생함이 확인되었다.
- [0037] 이하에서는 본 발명의 여러 구현예 중에서 특히 제조방법에 대해서 더욱 상세히 설명한다. 티타늄이 첨가된 인화 전이금속을 합성하는 방법은 (1) 분무 열분해법을 이용한 산화 전이금속 합성, (2) 산화 전이금속에 용해열 합성법을 이용한 티타늄 첨가, (3) 티타늄 첨가된 산화 전이금속의 인화 열처리 공정의 세 단계로 구분할 수 있으며, 이들 각 단계를 이하에서 구체적으로 살펴보는바, 다만 하기 설명에 의해 본 발명의 내용과 범위가 축소되어 해석될 수 없다.
- [0038] (1) 분무 열분해법을 이용한 산화 전이금속 합성
- [0039] 분무 열분해법을 이용한 산화 전이금속 합성은 도 1의 분무 열분해 장치를 통해 진행된다. 장치는 크게 전구체 용액을 액적화시키는 분무 영역(spraying zone), 액적을 건조시키고 결정화시키는 가열 영역(heating zone), 그리고 결정화된 입자를 회수하는 포집 영역(collecting zone)의 3 부분으로 나누어진다.
- [0040] 분무 영역에서는 1.7 MHz의 6 개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 용액을 분무시키며 산화물 형태에 따라 질소 또는 수소 기체를 각각 이동상 기체 및 반응 기체로 사용한다. 분무 용기는 0.2 mm 두께의 아크릴 분무 용기를 사용할 수 있으며, 진동의 손실을 줄이기 위해 하단에는 OHP 필름을 사용한다. 진동자의 마모를 최소화하기 위

해 아크릴 분무 용기와 진동자는 서로 격리시키는 간접 분무방식을 취할 수 있다.

- [0041] 가열 영역에서는 2 개의 반응기의 외벽에 각각 히터를 설치하고 열전쌍과 PID 온도조절기를 이용하여 400 내지 900 ℃까지 운전하며, 반응기는 길이 1,200 mm, 내경 30 mm, 외경 34 mm의 석영관을 사용한다. 반응기 내부에서의 체류 시간은 2 초로 고정하고, 질소 기체의 온도에 따른 팽창률을 계산하여 유량을 조절한다.
- [0042] 합성된 입자를 회수하는 포집 영역에서는 테플론 필터를 사용하여 전이금속 산화물만을 포집하며 회수부 외벽에 열선을 감아 수증기가 다시 응축하는 현상을 방지하여 수득률을 최대화한다.
- [0043] (2) 산화 전이금속에 용해열 합성법을 이용한 티타늄 첨가
- [0044] 앞서 합성된 전이금속 산화물 입자와 Ti 전구체를 이용하여 용해열 합성법을 통해 Ti가 첨가된 산화 전이금속을 합성한다.
- [0045] 전이금속 산화물을 에틸렌글리콜과 증류수를 섞은 혼합 용액에 교반시킨다. 또한 Ti 전구체는 메탄올에 분산되어 교반시킨 후, 두 용액을 섞고 다시 교반한다. 혼합 용액은 테플론 처리된 고압 오토 클레이브에서 반응시킨다. 최종 생성물은 원심분리기를 이용하여 메탄올을 용매로 수회에 걸쳐 세척한 후 건조시켜 티타늄이 첨가된 산화 전이금속을 합성한다.
- [0046] (3) 티타늄 첨가된 산화 전이금속의 인화 공정
- [0047] 인 전구체와 티타늄이 첨가된 산화 전이금속 분말을 섞은 후, 전기로에서 열처리를 과정을 거친다. 전기로에서 반응을 마친 반응생성물은 증류수로 세척하여, 인화 전이금속 이외의 무기물은 제거한다. 증류수로 세척된 티타늄 첨가된 인화 전이금속은 건조 단계를 거쳐, 최종 분말 형태의 촉매를 얻는다.
- [0048] 본 기술에 의해서 합성된 재료를 수소 발생 촉매에 적용하게 될 경우, 티타늄에서 전이금속과 인으로의 전자 이동 현상에 의해 수소 발생 반응에 대한 높은 활성을 보였으며, 전이금속과 인의 결합력을 높여 향상된 촉매의 내구성을 확인할 수 있었다.
- [0049] 수소 발생 반응에 대한 활성은 반쪽전지전극을 이용하여 평가할 수 있으며, 수소 발생 반응에 대한 전류-전압 곡선에서 동일 전압에서 높은 환원전류(-)를 나타내는 것이 수소 발생 반응에 대해 더 높은 활성을 가지고 있다는 것을 의미한다.
- [0050] 촉매의 내구성은 두 가지 방법으로 평가할 수 있다. 우선, 반복된 전기화학적 수소 발생 반응을 거친 후 활성 변화를 측정하여 평가할 수도 있고, 또는 합성된 촉매를 공기 중에 장기간 방치한 뒤 촉매의 활성을 비교하고 X 선 회절 분석법을 통해 결정상을 분석함으로써 평가할 수도 있다.
- [0051] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0052] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0053] 실시예
- [0054] (1) 산화 몰리브덴 합성
- [0055] 분무 열분해를 위한 몰리브덴 전구체로 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$, 83%, Aldrich)를 사용하였고 용매는 증류수를 사용하였다.
- [0056] 0.5 M 몰리브덴 전구체 용액을 기준으로 21.53 g의 몰리브덴 전구체를 소량의 증류수에 넣은 후 400 rpm으로 10 분 동안 용해시킨 후 200 mL까지 증류수를 채워 넣은 후 30 분 동안 강하게 교반하였다. 이와 같이 잘 용해된 전구체 용액을 진동자를 이용하여 액적으로 만들고 질소 이동상 기체를 이용하여 600 ℃로 가열된 튜브 퍼니스를 통과시켜 결정성 몰리브덴 산화물 입자로 만들고 테프론 필터를 통해 회수하였다.
- [0057] (2) 티타늄 첨가된 산화 몰리브덴 합성

- [0058] 상기 과정을 통해 합성된 산화 몰리브덴 분말과 티타늄 전구체인 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)($C_{16}H_{28}O_6Ti$, 75 wt% in isopropanol, Aldrich)를 이용하여 아래와 같이 용해열 합성법을 통해 티타늄이 첨가된 산화 몰리브덴을 합성하였다.
- [0059] 우선 1.2 g의 MoO_3 를 환원제인 에틸렌글리콜 40 mL와 DI water 35 mL를 섞은 혼합용액에 400 rpm으로 10 분 동안 교반하였다. 0.203 mL의 Ti 전구체는 5mL의 메탄올에 분산시켜 100 rpm으로 10 분 동안 교반하였다. 두 용액을 섞기 전 안정화시키기 위하여 몰리브덴 전구체 용액에 트리에탄올아민($C_6H_{15}NO_3$, 99%, Aldrich) 네 방울을 떨어뜨린 후 두 용액을 섞고 30 분 동안 교반하였다. 혼합 용액은 100 mL 용량의 Teflon-lined stainless steel autoclave에 12 시간 동안 210 °C에서 반응시켰다. 최종 생성물은 원심분리기를 이용하여 메탄올을 용매로 14,000 rpm에서 30 분 동안 3 회에 걸쳐 세척한 후 70 °C에서 12 시간 동안 건조하였다.
- [0060] (3) 티타늄 첨가된 인화 몰리브덴 합성
- [0061] 100 mg의 티타늄 첨가된 산화 몰리브덴 분말과 1 g의 차아인산소다 분말을 막자 사발을 이용해 갈아주어 두 종류의 분말이 잘 섞이도록 하였다. 산화알루미늄 도가니(가로 10 cm, 세로 3 cm, 높이 3 cm)에 고르게 잘 퍼서 넣은 후, 전기로 석영관에 넣어 도 2와 같이 구성하였다.
- [0062] 전기로 내에 활성 기체를 제거하기 위해, 진공 펌프를 이용해 약 30 분 동안 진공을 유지하였다. 진공상태인 석영관에 아르곤 기체를 흘려주었다. 반응을 진행시키기 위해 30분 동안 상온에서 300 °C까지 온도를 올리고, 300 °C에서 1 시간 동안 유지시킨 후, 자연 냉각시켜서 다시 상온 상태에 돌아오도록 하였다.
- [0063] 반응이 끝난 전기로에서 도가니를 꺼내고, 생성물인 티타늄 첨가된 인화 몰리브덴을 다시 막자 사발을 이용해 갈아주고 이를 증류수에 넣었다. 증류수에서 잘 분산될 수 있게 초음파 분해를 10 분 동안 진행한 후, 필터를 통해 거르고 동시에 증류수 2 L를 더 부어 세척하였다. 세척이 끝난 티타늄 첨가된 인화 몰리브덴을 건조기에 넣어 60 °C에서 3 시간 이상 건조하였다.
- [0064] 이하에서는, 이와 같은 방법으로 만들어진 티타늄 첨가된 인화 몰리브덴을 촉매를 Ti-MoP라 지칭한다. 또한, 상기 과정 중 위 (2)번 과정을 생략하여 제조한 티타늄이 첨가되지 않은 인화 몰리브덴을 MoP라 지칭하고, 이를 Ti-MoP의 비교 촉매로 사용하였다.
- [0065] X선 회절 분석법(XRD)을 이용한 합성된 촉매의 결정상 분석 (도 3)
- [0066] X선 회절 분석법은 D/MAX-2500/PC 장비를 이용하였다. X-선의 광원은 60 kV 및 300 mA에서 작동하였고, Cu k 광원을 사용하였다. 20° 내지 90° 에서 스캔속도 2° /분으로 상온에서 측정하였다.
- [0067] 합성된 두 종류의 촉매를 분석한 결과, 도 3에서 볼 수 있듯이, 티타늄의 유무에 관계없이 두 촉매 모두 인화 몰리브덴의 결정상(PDF#65-6024)을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 이는 티타늄이 첨가되더라도 인화 몰리브덴의 결정성에는 전혀 영향을 주지 않고 티타늄이 첨가되지 않은 인화 몰리브덴과 결정학적으로 동일하다는 것을 의미한다. 티타늄의 양이 3 원자% 이하로 첨가되었기 때문에 영향을 인화 몰리브덴 결정에 영향을 거의 주지 않는다고 볼 수 있다.
- [0068] 투과전자현미경(TEM)과 에너지분산형 분광분석법(EDS) 이용한 분석 (도 4)
- [0069] EDS 분석이 가능한 Talos F200X 장비를 이용해 TEM 분석하였으며, 가속전압은 200 kV에서 작동하였다.
- [0070] 티타늄이 첨가된 인화 몰리브덴을 분석한 결과(도 4), 수십 나노미터 크기의 입자가 불균일한 모양으로 뭉쳐 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 티타늄, 몰리브덴, 인 원소를 각각 에너지분산형 분광분석법으로 분석한 결과, 세 원소 모두 입자 위에 골고루 분포하고 있는 것을 색으로 구분할 수 있어, 촉매가 의도한 대로 합성된 것을 알 수 있었다.
- [0071] 전기화학적 수소 발생 반응의 활성 분석 (도 5)
- [0072] 전기화학 분석은 Autolab PGSTAT302N 장비를 이용하여 진행하였다.
- [0073] 본 실험에서 얻어진 두 종류의 촉매를 각각 10 mg씩 취하고, 이를 Nafion solution (5 중량%, Sigma-Aldrich) 60 L, isopropyl alcohol 800 L과 함께 20 mL vial에 각각 넣은 후, 초음파 분산을 약 10 분 동안 진행하여 촉매 잉크를 제조하였다.
- [0074] 촉매잉크 30 L를 RDE 전극에 올린 후 건조시켜 작동 전극으로 사용하였다. 반대전극으로는 백금선 혹은 탄소막

대를 사용하였고, 기준 전극으로는 Saturated calomel electrode (SCE)를 사용하였으며, 전해질은 아르곤 포화된 0.5 M 황산 용액을 사용하여 분석하였다. 모든 전기화학 분석은 상온에서 진행하였으며, 분석 시 생성되는 수소기체를 전극에서 빨리 분리시키기 위해 RDE 전극을 2,500 rpm의 속도로 회전시켰다. 전극 스캔 범위는 0.1 V 내지 -0.4 V vs. RHE이고 스캔 속도는 5 mV/s로 수행하였다.

[0075] 위의 분석 과정을 통해 얻어진 도 5의 결과를 바탕으로 수소 발생 반응에 대한 활성을 비교하면 Ti-MoP가 MoP에 비해 동일 전압에서 더 높은 환원전류 값을 보이므로 더 높은 수소 발생 활성을 가지고 있다고 볼 수 있다.

[0076] 전기화학적 수소 발생 반응에 대한 안정성 분석 (도 6)

[0077] 전기화학적 수소 발생 반응의 반복적인 실험은 다음과 같이 진행되었다.

[0078] 전극 스캔 범위는 0.1 V 내지 -0.3V vs. RHE이고 스캔 속도는 100 mV/s 로 수행하였고, 총 16,000 회 반복 실험을 하였다. 이는 대략 24 시간이 소요되었다.

[0079] 위의 분석 과정을 통해 얻어진 도 6에서 실선은 초기 활성이고 점선은 24 시간 동안 반복 실험 후의 활성이다. 이 결과를 바탕으로 수소 발생 반응에 대한 활성을 비교하면, Ti-MoP가 MoP에 비해 동일 전압에서 전류값의 변화가 더 적은 것을 알 수 있고, 이는 티타늄을 첨가한 인화 몰리브덴이 티타늄을 첨가하지 않은 인화 몰리브덴에 비해 전기화학적 수소 발생 반응 조건에서 더 높은 내구성을 가진다는 것을 의미한다.

[0080] 제조한 촉매 잉크를 공기 중에 15일 동안 보관 후, 수소 발생 반응의 변화 비교 (도 7)

[0081] 상기 전기화학적 수소 발생 반응을 평가하기 위해 제조한 촉매 잉크를 공기 중에 15 일 동안 방치한 후, 수소 발생반응 활성 변화를 관찰하였다. 촉매 잉크는 실제 고분자 전해질 수전해 시스템에서의 환경을 재현한 것이므로 촉매 잉크 상태에서의 촉매 안정성 또한 매우 중요하다.

[0082] 티타늄을 첨가하지 않은 인화 몰리브덴은 15 일이 지난 후, 수소 발생 반응에 대한 활성을 거의 상실한 반면, 티타늄을 첨가한 경우에는 활성 감소는 보이지만 티타늄이 없는 경우에 비해 비교적 수소 발생 반응에 대한 활성을 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 이는 티타늄 첨가가 촉매의 전기화학적 안정성뿐만 아니라, 화학적으로도 안정성을 높여준다는 것을 의미한다.

[0083] 촉매를 공기 중에 1달 동안 보관 후, X선 회절 분석법(XRD)을 통한 결정상 분석 및 비교 (도 8)

[0084] 티타늄 첨가 유무에 따라 인화 몰리브덴의 공기 중에서의 안정성을 확인하기 위해, 1 개월 동안 공기 중에 방치한 후, 두 촉매의 결정상 변화를 관찰하였다.

[0085] 티타늄을 첨가하지 않은 인화 몰리브덴은 초기에는 인화 몰리브덴 결정상을 가지고 있지만, 1 개월이 지난 이후에는 인화 몰리브덴 결정상뿐만 아니라 산화 몰리브덴이 함께 존재한다는 결과를 얻었다. 즉 공기 중에서 자연 산화를 일으켜 산화 몰리브덴으로 상이 변화하는 것을 의미한다. 산화 몰리브덴은 전기화학적 수소 발생반응에 대한 활성이 현저히 낮고, 용액에 쉽게 용해되기 때문에, 바람직하지 않은 결과이다.

[0086] 반면, 티타늄을 첨가한 인화 몰리브덴은 1 개월이 지난 후에도 처음의 결정상을 잘 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것이 상기 전기화학적 수소 발생반응 활성 변화가 비교적 적었던 이유이고, 티타늄의 첨가가 인화 몰리브덴의 산화를 막아 장기 안정성을 향상시켜준다는 것을 의미한다.

[0087] 티타늄 유무에 따른 몰리브덴과 인의 X선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과 (도 9)

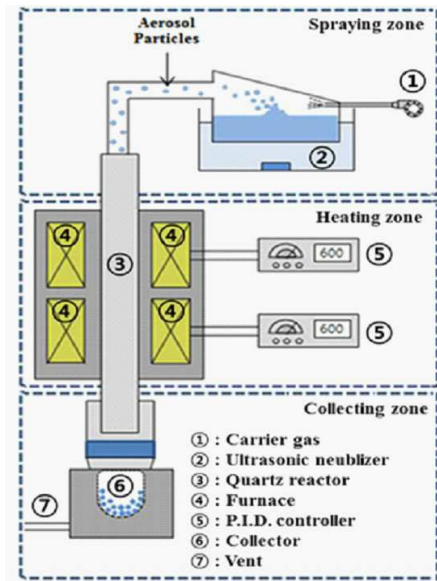
[0088] X선 광전자 분광법은 PHI 5000 VersaProbe (ULVAC PHI, Japan) 장비를 이용해 분석하였다. 에너지원으로 Al k를 사용하였다.

[0089] 티타늄을 첨가한 경우 몰리브덴과 인 모두 낮은 결합 에너지 쪽으로 그래프가 이동한 것을 알 수 있었다. 이는 두 원소의 전자 밀도 증가를 의미한다. 인의 전자밀도 증가가 몰리브덴 전자밀도 증가보다 더 크게 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 두 원소의 전자 밀도 차이가 더 벌어졌음을 의미한다. 따라서 두 원소 사이의 결합력이 증가하였고, 이는 촉매 안정성 향상에 기여하였음을 확인할 수 있다.

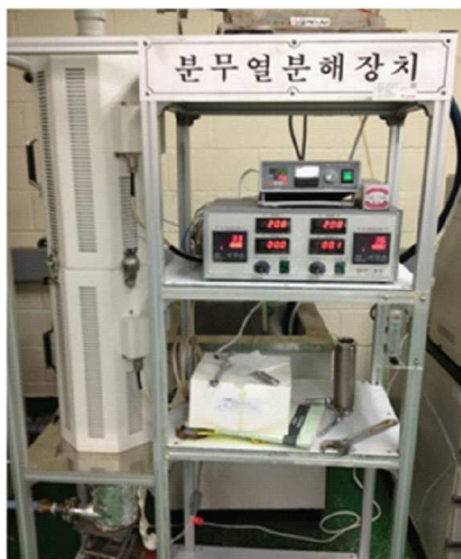
[0090] 또한 몰리브덴과 인의 전자 밀도 증가는 수소 발생 반응 중 중간체인 수소 양이온과 촉매 표면의 접근 장벽을 낮추는 결과를 가지고 오게 되고, 이는 수소 발생반응의 활성을 향상시키는 데 기여함을 확인하였다. 즉 티타늄의 첨가로 인과 몰리브덴의 전자밀도가 증가하였고, 이는 인화 몰리브덴 촉매의 전기화학적 수소 발생반응에 대한 활성과 안정성을 향상시키는 결과를 가져왔음을 확인하였다.

도면

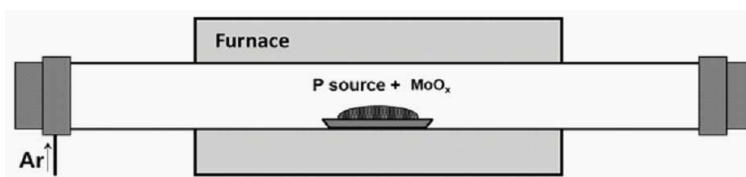
도면1a



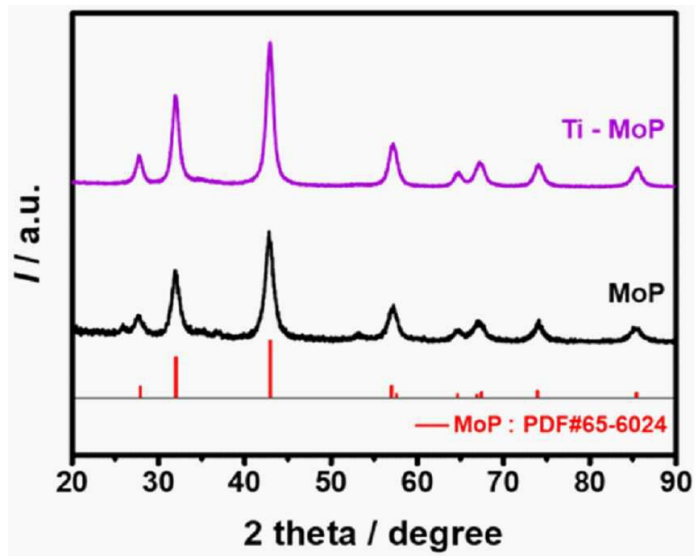
도면1b



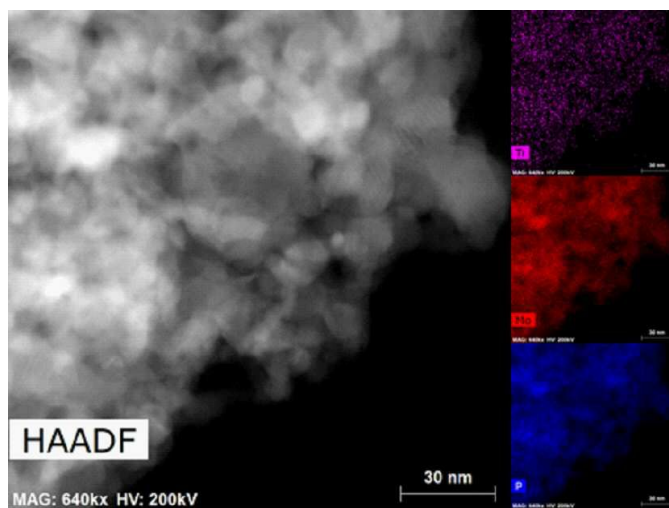
도면2



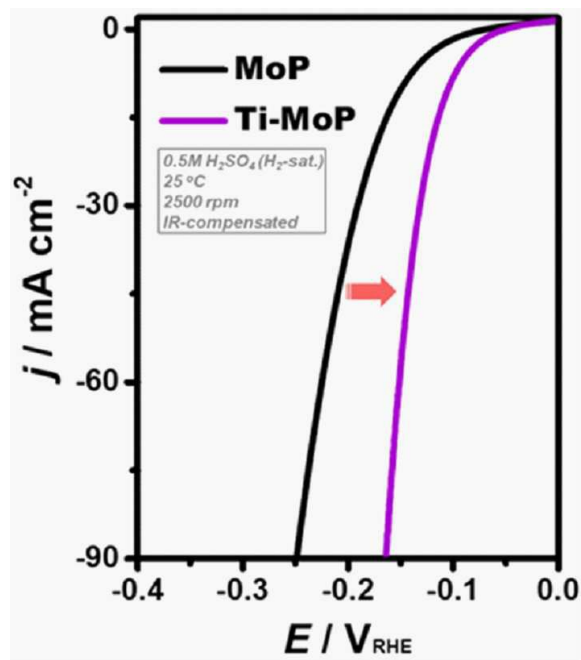
도면3



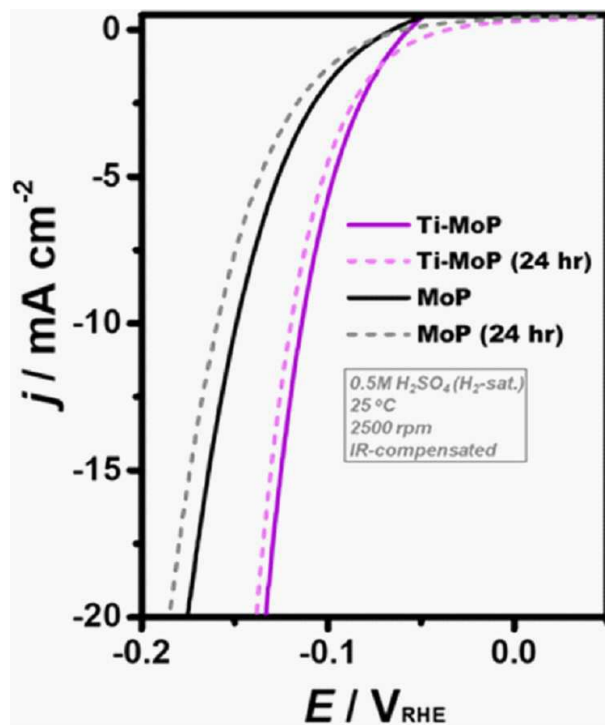
도면4



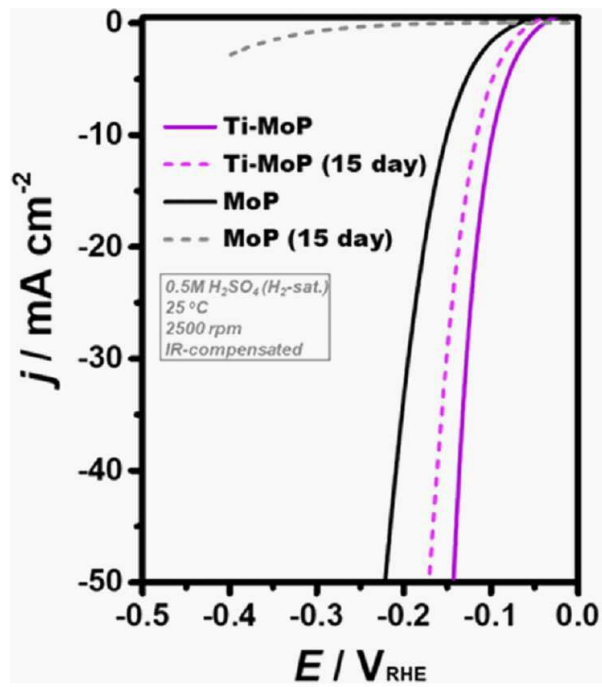
도면5



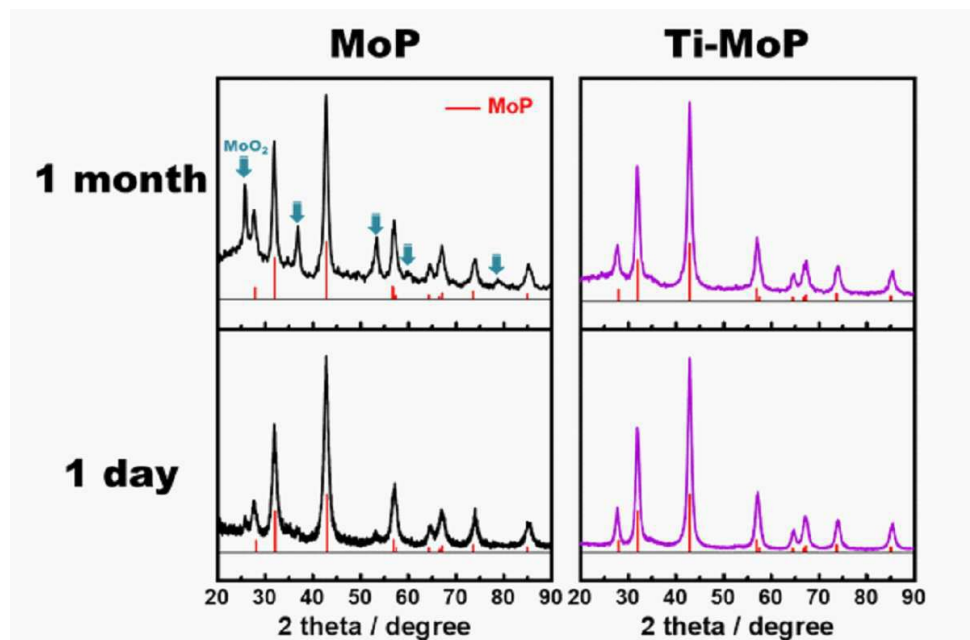
도면6



도면7



도면8



도면9

