(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월24일
(11) 등록번호 10-1699289
(24) 등록일자 2017년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/06* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0138622
(22) 출원일자 2015년10월01일
심사청구일자 2015년10월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130063163 A*
Isaias Juarez-Ramirez외3인, Journal of the electrochemical society, 162 (4) H287-H293 (2015)*
Ta-Jen Huang외 2인, Journal of power sources 122 (2003) 122-131*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
김헌
경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마을한일아파트) 306동 1702호
아비나쉬 에이. 샤우귤
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관 8846호
(74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **사마륨 산화물과 니켈 산화물이 도핑된 산화티타늄 나노섬유 촉매 및 그 제조방법**

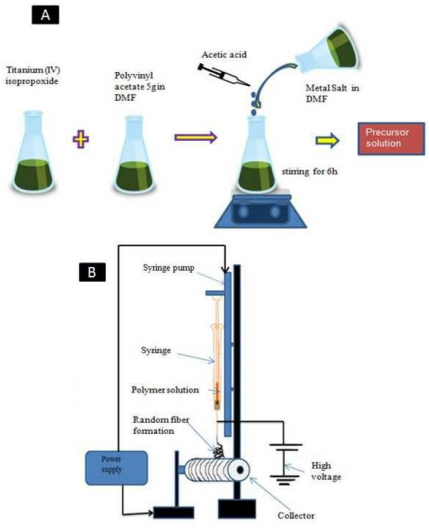
(57) 요 약

본 발명은 수소 생산 성능을 향상시킨 수소 생산용 촉매에 관한 것으로, 산화티타늄 재질이며 나노섬유 형태인 촉매로서, 상기 산화티타늄에 사마륨 산화물과 니켈 산화물이 도핑된 것을 특징으로 한다.

본 발명은, 나노섬유 형태의 산화티타늄에 복합 산화물을 도핑함으로써, 나노구조 및 양이온 사이의 전자 전이에 의해서 수소 생산 능력이 향상되는 효과가 있다.

또한, 본 발명의 산화티타늄 나노섬유 촉매는 반복적인 재사용에도 생산 효율이 크게 낮아지지 않기 때문에 재활용성이 뛰어난 수소 생산 촉매를 제공할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/06 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
C01B 3/04 (2013.01)
B01J 2523/3737 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A2A2A01004352
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구지원사업(핵심)
연구과제명 이산화탄소 동시 포집/전환용 이온성 액체 담지 나노복합체의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 명지대학교
연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화티타늄 재질이며 나노섬유 형태인 촉매로서,

상기 산화티타늄에 사마륨 산화물과 니켈 산화물이 도핑된 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 촉매에 포함된 사마륨 원소의 함량이 3~7wt%인 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 촉매에 포함된 니켈 원소의 함량이 3~7wt%인 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 촉매에 포함된 사마륨 원소와 니켈 원소의 함량비율이 3:5~7:5인 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 산화티타늄이 70%이상의 루타일(rutile) 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매.

청구항 6

티탄산화물 전구체 졸에 사마륨 전구체와 니켈 전구체를 혼합하는 제1단계;

상기 혼합된 원료물질을 나노섬유 형태로 성형하는 제2단계; 및

상기 성형된 나노섬유를 하소하는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제2단계가 전기 방사 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 제1단계에서 최종 결과물인 촉매에 포함된 사마륨 원소의 함량이 3~7wt%가 되도록 사마륨 전구체를 혼합하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 제1단계에서 최종 결과물인 촉매에 포함된 니켈 원소의 함량이 3~7wt%가 되도록 니켈 전구체를 혼합하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 제1단계에서 최종 결과물인 촉매에 포함된 사마륨 원소와 니켈 원소의 함량비율이 3:5~7:5가 되도록 니켈 전구체와 사마륨 전구체를 혼합하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 11

청구항 6에 있어서,

상기 제3단계에서 600℃ 이상의 온도에서 하소하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 제3단계에서 800℃ 이상의 온도에서 하소하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법.

청구항 13

$NaBH_4$의 가수분해 반응을 유발하는 촉매로서 청구항 1 내지 청구항 5 중 하나의 나노섬유 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 수소 생산 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 $NaBH_4$의 중량에 대한 상기 나노섬유 촉매의 중량이 0.2배 이상인 것을 특징으로 하는 수소 생산 방법.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 가수분해 반응이 25℃ 이상에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 생산 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소 생산을 위한 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 수소화붕소나트륨의 가수분해 과정에서 수소를 생산하기 위한 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소는 전세계적으로 증가하고 있는 에너지 수요를 충족시킬 가능성이 있는 대안으로서 관심이 높다.

[0003] 이러한 수소를 생산할 수 있는 다양한 방법 중에서 최근에는 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)로 대표되는 금속붕소수소화물의 가수분해반응으로 수소를 생산하는 방법에 대한 연구가 증가하고 있다.

[0004] $NaBH_4$는 10.8 wt.%H에 이르는 높은 수소저장용량을 지니며, 오랫동안 안정적으로 수소를 저장할 수 있고, 기존의 주유소와 같은 인프라를 그대로 이용할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 부산물인 $NaBO_2$가 환경친화적인 물질이며, 사용후 $NaBH_4$로 재생산(Recycle)이 가능하다. 이러한 특성 때문에 $NaBH_4$는 PEMFC(proton exchange membrane fuel cell)이나 수소엔진(Hydrogen engine) 시스템의 수소저장 및 발생장치에 적합한 물질로서 알려져 있고, 많은 연구가 행하여지고 있다.

[0005] 안전하게 저장되어 있는 $NaBH_4$로부터 수소발생은 고체 촉매의 사용을 통하여 이루어진다. 따라서 $NaBH_4$의 수소발생에 있어서 고성능 고체촉매의 개발은 가장 중요한 핵심기술이라 할 수 있다.

[0006] 하지만, 종래에 연구가 진행되었던 촉매는 Ru 등과 같은 고가의 귀금속 촉매로서 수소 생산 비용을 높이는 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 저가의 금속 원소를 사용한 촉매 개발에 대한 노력이 진행되고 있으며, Co-B 촉매(대한민국 등록특허 10-0785043) 등이 개발되었다.

[0007] 한편, 금속 촉매는 형태 등에서 제한이 되기 때문에, 최근에는 금속 산화물 재질의 촉매를 개발하려는 노력도 이루어지고 있으나, 충분한 효과를 나타내는 촉매는 아직 개발되지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0785043

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 금속 산화물인 티탄산화물 나노섬유에 두 종류의 산화물을 도핑하여 수소 생산 성능을 향상시킨 수소 생산용 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 산화티타늄 나노섬유 촉매는, 산화티타늄 재질이며 나노섬유 형태인 촉매로서, 상기 산화티타늄에 사마륨 산화물과 니켈 산화물 동시에 도핑된 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 산화티타늄 나노섬유 촉매는, 함께 사마륨과 니켈 원소를 포함함으로써 니켈 이온과 사마륨 이온 사이의 전자 전이에 의해서 수소 생산 능력이 향상되는 효과가 있다.

[0012] 본 발명의 산화티타늄 나노섬유 촉매에 포함된 사마륨 원소와 니켈 원소의 비율은 각각 3~7wt% 범위인 것이 좋으며, 사마륨 원소와 니켈 원소의 함량비율이 3:5~7:5인 것이 바람직하다. 이 범위 밑으로 니켈 또는 사마륨을 포함하는 경우에는 수소 생산량의 향상 효과를 얻을 수 없으며, 이 범위보다 많은 양을 포함하여도 수소 생산량의 향상 효과는 더 이상 증가하지 않는다. 또한 니켈과 사마륨의 비율이 해당 범위를 벗어나는 경우에는 수소 생산량의 향상 효과를 얻을 수 없다.

[0013] 아나티스 상(anatise phase) 산화티타늄에 비하여 루타일 상(rutile phase) 산화티타늄의 수소 생산성이 더욱 뛰어나므로, 나노섬유 촉매의 산화티타늄은 70%이상의 루타일 상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 산화티타늄 나노섬유 촉매의 제조방법은 티탄산화물 전구체 졸에 사마륨 전구체와 니켈 전구체를 혼합하는 제1단계; 상기 혼합된 원료물질을 나노섬유 형태로 성형하는 제2단계; 및 상기 성형된 나노섬유를 하소하는 제3단계를 포함하여 구성된다.

[0015] 이때, 제2단계는 전기 방사 공정으로 수행되는 것이 바람직하다. 전기 방사 공정은 용이하게 나노섬유 형상으로의 성형이 가능하며, 방사 용액의 점도 향상을 위하여 사용되는 폴리머는 하소과정에서 모두 소실된다.

[0016] 제1단계에서 최종 결과물인 촉매에 포함된 니켈 원소와 사마륨 원소의 함량이 각각 3~7wt%가 되고, 사마륨 원소와 니켈 원소의 함량비율이 3:5~7:5가 되도록 니켈 전구체와 사마륨 전구체를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0017] 수소 생산성이 뛰어난 루타일 상의 산화티타늄을 늘리기 위하여 600℃ 이상의 온도에서 하소하는 것이 좋으며, 800℃ 이상의 온도에서 하소하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 다른 형태인 수소 생산 방법은, $NaBH_4$의 가수분해 반응을 유발하는 촉매로서 상기한 산화티타늄 나노섬유 촉매를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 이때, $NaBH_4$의 중량에 대한 나노섬유 촉매의 중량이 0.2배 이상이 되도록 구성하는 것이 좋으며, 이 범위 아래에서는 수소 생산 속도가 느려지는 단점이 있다.

[0020] 그리고 가수분해 반응은 온도가 높을수록 수소 생산 속도가 빨라지므로 25℃ 이상에서 수행되는 것이 좋다.

발명의 효과

[0021] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 나노섬유 형태의 산화티타늄에 2종류의 산화물을 도핑함으로써, 나노구조 및 양이온 사이의 전자 전이에 의해서 수소 생산 능력이 향상되는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 산화티타늄 나노섬유 촉매는 반복적인 재사용에도 생산 효율이 크게 낮아지지 않기 때문에 재활용성이 뛰어난 수소 생산 촉매를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 촉매 제조과정을 나타낸 도면이다.

도 2 내지 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 나노섬유 촉매에 대한 TEM 사진이다.

도 7 내지 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 EDX 분석결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다.

도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 XRD 분석결과이다.

도 13은 하소 온도에 따른 나노섬유 촉매의 XRD 분석결과이다.

도 14는 촉매 반응을 통한 수소 생성 실험 방법을 나타낸 모식도이다.

도 15는 본 실시예와 비교예의 나노섬유 촉매를 사용하여 수소 생성량을 비교한 실험결과를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 실시예의 나노섬유 촉매에 도핑된 Sm의 양에 따른 수소 생산량을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 실시예 나노섬유 촉매의 온도에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 18은 본 실시예 나노섬유 촉매의 양에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 19는 본 실시예와 비교예에 따른 나노섬유 촉매의 활성화 에너지를 계산한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 20은 하소 온도에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 21은 본 실시예의 나노섬유 촉매에 대하여 수소 생산 실험을 반복하여 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 촉매 제조과정을 나타낸 도면이다.

[0026] 먼저, 전기방사를 위한 방사 용액을 형성하기 위하여, DMF(N,N디메틸포름아미드)에 분자량이 170,000g/몰인 PVAc(폴리비닐아세테이트(Poly(vinyl acetate))) 분말을 용해시키고 6시간 동안 교반하여, 18wt%의 PVAc가 용해된 용액을 준비하였다.

[0027] 또한, 1㎖의 DMF에 5wt%의 $Ni(CH_3CO_2)_2 \circ 4H_2O$와 5wt%의 $Sm(CH_3CO_2)_3 \circ H_2O$를 용해하여 별도로 준비하였다.

[0028] 그리고 앞서 준비된 PVAc 용액 6gm 에 산화티타늄의 전구체로서 티타늄(IV)이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide) 5gm을 첨가하였으며, 용액이 투명해질 때까지 아세트산을 첨가하였다.

[0029] 마지막으로 산화티타늄 전구체가 용해된 용액과 니켈산화물 및 사마륨 전구체가 용해된 용액을 혼합하고 강하게 교반하여 균질화함으로써 방사용액을 제조하였다. 한편, 본 발명과의 비교를 위하여 니켈 전구체와 사마륨 전구체 중에 하나만을 첨가한 용액 및 이들을 첨가하지 않은 용액도 준비하였다.

[0030] 그리고 제조된 방사용액을 전기 방사하여 나노섬유 형태로 성형하였다.

[0031] 전기 방사 시의 전압은 +15kV이고, 팁과 컬렉터 사이의 거리는 15cm 였으며, 공급속도는 1㎖/h 였다. 컬렉터는 회전 드럼의 표면에 알루미늄 호일 커버를 사용하였다.

[0032] 수집된 나노 섬유를 70℃에서 24시간동안 건조하고, 1.5℃/분의 속도로 800℃까지 승온하여 3시간동안 하소하였다.

[0033] 도 2 내지 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 SEM 사진이다. 도 2는 아무것도 첨가하지 않은 방사용액으로 제조된 나노섬유 촉매(이하, 비교예1)이고, 도 3과 도 4는 각각 니켈 전구체와 사마륨 전구체만을 첨가한 방사용액으로 제조된 나노섬유 촉매(이하, 비교예2 및 비교예3)이며, 도 5는 니켈 전구체와 사마륨 전구체를 모두 첨가한 방사용액으로 제조된 나노섬유 촉매(이하, 실시예)이다.

[0034] 도시된 것과 같이, 모든 경우에서 비드나 결함이 없이 나노섬유 형태의 촉매가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0035] 도 2의 나노섬유 촉매는 평균직경이 827±199nm이고, 도 3의 나노섬유 촉매는 평균직경이 500±241nm이며, 도 4의 나노섬유 촉매는 평균직경이 727±199nm 이다. 도 4에서 확인된 나노섬유 촉매의 평균직경은 633±95 nm 이며, 추가적인 기공을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0036] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 나노섬유 촉매에 대한 TEM 사진이다.

[0037] 도시된 것과 같이, 실시예에 따른 나노섬유 촉매에는 니켈산화물(빨간색 점)과 사마륨산화물(녹색 점)이 고르게 분산된 것을 확인할 수 있다.

[0038] 도 7 내지 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 EDX 분석결과이다. 도 7은 비교예1의 나노섬유 촉매이고, 도 8과 도 9은 각각 비교예2와 비교예3의 나노섬유 촉매이며, 도 10 실시예의 나노섬유 촉매이다.

[0039] 도시된 것과 같이, 모든 나노섬유 촉매가 방사용액에 사용된 금속 원소를 정확하게 포함하는 것을 확인할 수 있으며, 하소과정에서 산화물이 형성되어 산소도 검출되었다.

[0040] 도 7에서 비교예1은 첨가된 물질이 없기 때문에 Ti와 O만 검출되었고, 도 8의 비교예2는 Ti와 O 이외에 Ni이 검출되었으며, 도 9의 비교예3은 Ti와 O 이외에 Sm이 검출되었다. 도 10에 도시된 본 실시예의 나노섬유는 Ti와 O 이외에 Sm과 Ni이 모두 검출되었다.

[0041] 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다.

[0042] A는 방사용액 제조에 사용된 PVAc 분말의 스펙트럼이고, B 내지 D는 비교예1 내지 비교예3의 나노섬유 촉매에 대한 스펙트럼이며, E는 본 실시예의 나노섬유 촉매에 대한 스펙트럼이다.

[0043] A로 표시된 PVAc 분말의 피크는 모든 나노섬유 촉매에서 확인되지 않고 있으며, 이로부터 방사용액에 사용된 폴

리머는 하소 과정에서 모두 소실된 것을 알 수 있다. 구체적으로 비교예 및 실시예의 나노섬유 촉매에서 C=O나 C-O에 의한 진동피크가 전혀 관찰되지 않고 있다.

[0044] 반면에, C로 표시된 비교예2의 나노섬유 촉매에서는 NiO에 의한 510 cm^{-1}에서의 진동이 관찰되며, D로 표시된 비교예3의 나노섬유 촉매에서는 Sm_2O_3에 의한 540 cm^{-1}와 610 cm^{-1}에서의 진동이 관찰되었으며, E로 표시된 본 실시예의 나노섬유 촉매에서는 상기한 진동이 모두 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0045] 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해서 제조된 나노섬유 촉매에 대한 XRD 분석결과이다.

[0046] 비교예1의 나노섬유 촉매에서는 2Θ = 27.50°, 36.31°, 41.18°, 54.58°의 피크들이 관찰되었고, 이들은 TiO_2의 루타일상에서의 (110), (101), (111), (211) 및 (301) 면에 대응된다. 비교예2에서 NiO에 해당하는 피크는 관찰되지 않았지만, 이는 앞선 EDX분석과 FT-IR 스펙트럼 분석에서 확인하였듯이 NiO가 포함되지 않은 것을 나타내는 것은 아니며, Ti^{4+}(0.745Å)와 Ni^{2+}(0.70Å)의 이온반경이 유사하기 때문인 것으로 생각된다. 비교예3의 나노섬유 촉매에서는 Sm_2O_3의 (111)과 (211)면에 해당하는 2Θ = 25.35°, 47.6° 피크가 관찰되었다.

[0047] 본 실시예의 나노섬유에서는 사마륨-니켈 산화물($SmNiO_3$)의 (112), (202) 및 (224)면 에 해당하는 2Θ = 33.31°, 41.43°, 70.08° 피크도 관찰되어, 본 실시예에 의한 경우에 사마륨 산화물 및 니켈 산화물과 함께 사마륨-니켈 산화물도 도핑되는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라서, 본 명세서에서 사마륨 산화물과 니켈 산화물이 동시에 도핑된 경우는 일부의 사마륨-니켈 산화물도 도핑된 것을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0048] 한편, 본 실시예의 나노섬유에서는 TiO_2의 루타일상에 해당하는 피크가 감소하고, TiO_2 아나티스상의 (101), (103) 및 (200)면에 해당하는 2Θ = 25.57°, 38.18°, 48.28° 피크가 관찰되었다. 도 13에 도시된 것과 같이, TiO_2의 아나티스상은 400 내지 600℃에서 하소하는 경우에 생성되고, 800℃ 이상에서는 루타일상이 형성되지만, 본 실시예의 나노섬유 촉매는 800℃에 하소하여 약 10%의 아나티스상과 90%의 루타일상으로 구성됨을 확인할 수 있다.

[0049] 이상의 평가 결과로부터, 본 발명의 제조방법으로 제조된 나노섬유 촉매는 TiO_2 재질로 구성되며, Sm_2O_3와 NiO 및 $SmNiO_3$가 도핑된 다공성의 나노섬유로 구성됨을 확인할 수 있다.

[0050] 표 1은 비교예2 내지 비교예3 및 실시예의 나노섬유에 대한 BET 분석결과이다.

표 1

[0051]

	기공부피(m^3/g)	BET 표면적(cm^2/g)	기공직경(nm)
Sm_2O_3 및 NiO 도핑TiO_2	0.221	18.343	48.25
NiO 도핑 TiO_2	0.069	5.590	49.78
Sm_2O_3 도핑 TiO_2	0.108	10.287	42.05

[0052] 본 실시예의 나노섬유 촉매는 기공부피가 0.221cm^2/g이고 기공의 직경이 48.25nm이고, 비교예2는 기공부피가 0.069cm^2/g이고 기공의 직경이 49.78nm이며, 비교예3은 기공부피가 0.108cm^2/g이고 기공의 직경이 42.05nm인 것으로 측정되었다.

[0053] 이로부터, 본 실시예의 나노섬유 촉매가 비교예의 나노섬유 촉매에 비하여 다공성 구조를 나타내어 넓은 표면적을 갖는 것을 알 수 있다.

[0054] 이하에서는 제조된 나노섬유 촉매를 이용하여 촉매 반응을 통한 수소 생성 실험을 수행한 결과를 확인하도록 한다.

[0055] 도 14는 촉매 반응을 통한 수소 생성 실험 방법을 나타낸 모식도이다.

[0056] 왼쪽의 반응부에서는 나노섬유 촉매에 의해 유발된 물속에 위치한 $NaBH_4$의 가수 분해 반응이 진행된다. 중간에 위치한 H_2 수집부에서는 밀봉된 반응조에서 생성된 수소가스가 수집되며, 수집된 수소 가스의 양만큼 물을 우측

에 위치한 H_2 측정부로 밀어낸다. H_2 측정부는 계량저울(weight balance)에 위치시키고, 저울에 연결된 컴퓨터의 프로그램을 통해서 수집된 물의 양을 측정하며, 측정된 물의 양은 생성된 수소의 양에 상응하는 것으로 간주한다.

[0057] 도 15는 본 실시예와 비교예의 나노섬유 촉매를 사용하여 수소 생성량을 비교한 실험결과를 나타내는 그래프이다.

[0058] 25℃의 동일한 온도와 0.6wt%로 동일한 $NaBH_4$의 양 및 0.12wt%의 동일한 양의 촉매를 사용하여 실험을 수행하였다. 도시된 것과 같이, 비교예1 내지 비교예3의 나노섬유 촉매는 최종적으로 각각 240㎖, 220㎖ 및 195㎖의 수소를 생산하였지만, 본 실시예의 나노섬유 촉매는 350㎖의 많은 수소를 생산하였다. 본 실시예에 의해서 사마륨 산화물과 니켈 산화물이 도핑된 나노섬유 촉매를 사용한 경우에 다른 비교예에 비하여 수소 생산 속도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 16은 본 실시예의 나노섬유 촉매에 도핑된 Sm의 양에 따른 수소 생산량을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0060] 나노섬유 촉매 내에 포함된 Ni의 함량이 5wt%가되도록 Ni의 함량은 일정하게 유지한 상태에서, 나노섬유 촉매 내에 포함된 Sm의 함량이 0~7wt%가 되도록 전구체물질의 첨가량을 조절하면서 나노섬유 촉매를 제조하였으며, 각 조성별 나노섬유 촉매를 사용하여 수소 생성 실험을 수행하였다.

[0061] 도시된 것과 같이, Sm의 함량이 5wt%와 7wt%인 촉매를 사용한 경우에 3wt%인 촉매를 사용한 경우에 비하여 많은 수소를 생산한 것을 확인할 수 있으며, 5wt%와 7wt%를 포함하는 촉매의 경우에는 최종 생산량이 유사했다. 이로부터, 5wt%의 Ni 함량과 함께 5wt%이상의 Sm을 첨가하는 경우에 수소 생산량의 향상효과가 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Ni^{2+}와 Sm^{3+}를 포함하는 혼합 산화물에 존재하는 결정 결함에 의한 것으로 생각된다. 이하에서는 본 실험 결과를 기준으로 Ni와 Sm이 5wt%로 포함된된 나노섬유 촉매를 기준으로 추가적인 실험을 수행하였다.

[0062] 도 17은 본 실시예 나노섬유 촉매의 온도에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0063] 온도의 상승에 따라서 수소 생산량이 많아지는 것을 확인할 수 있으며, 45℃에서 수소를 생산한 경우에 최대 650㎖의 수소를 생산하였다. 이는 온도상승과 함께 Ni^{2+}와 Sm^{3+} 사이의 전자 전이가 증가하여 수소 생산 속도를 향상시킨 것으로 여겨진다.

[0064] 도 18은 본 실시예 나노섬유 촉매의 양에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0065] 동일한 조건에서 0.6wt%의 $NaBH_4$에 대하여 나노섬유 촉매의 양을 달리한 경우, 0.12wt% 또는 0.2wt%의 나노촉매를 사용한 경우에, 0.06wt%의 나노섬유 촉매를 사용한 경우에 비하여 양호한 수소 생산 결과를 나타내었다. 반면에 0.12wt%에서 0.2wt%로 촉매의 양을 늘린 경우에도 수소 생산량은 거의 동일하거나 약간 증가하여, 0.12wt% 이상에서는 촉매의 양을 늘려도 수소 생산량에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

[0066] 도 19는 본 실시예와 비교예에 따른 나노섬유 촉매의 활성화 에너지를 계산한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0067] 촉매의 활성화 에너지를 계산하는 것은 $NaBH_4$의 가수분해 반응으로 수소를 생산하는 현상을 정확하게 결정하기 위하여 필요하므로, 본 실시예의 나노섬유 촉매와 Sm_2O_3만을 도핑한 비교예의 나노섬유 촉매의 활성화 에너지를 계산하였다. 속도상수 k에 대한 ln(k)와 1/T를 플롯한 결과, 일차반응속도로 설명될 수 있으며, 직선의 기울로부터 활성화 에너지를 산출하였다.

[0068] 비교예 나노섬유 촉매의 활성화 에너지가 28.21kJ/mol인 것에 비하여, 실시예 나노섬유 촉매의 활성화 에너지는 22.33kJ/mol로 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 본 실시예의 나노섬유 촉매를 사용한 경우에 비교예의 나노섬유 촉매를 사용한 경우에 비하여 생산속도가 크게 증가한 것에 대응되는 결과이다.

[0069] 도 20은 하소 온도에 따른 수소 생산량을 비교한 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0070] 도시된 것과 같이, 800℃에서 하소한 나노섬유 촉매의 수소 생산량이 600℃ 및 400℃에서 하소한 나노섬유 촉매의 수소 생산량보다 많은 것으로 확인할 수 있다. 앞선, 도 13의 XRD 분석 결과에서 보듯이, 400℃에서 하소한 나노섬유 촉매는 아나티스상의 TiO_2가 지배적이고, 800℃에서 하소한 나노섬유 촉매는 루타일 상의 TiO_2가 지배

적이므로, 루타일 상이 수소 생산성을 향상시키는 것으로 평가된다.

[0071] 도 21은 본 실시예의 나노섬유 촉매에 대하여 수소 생산 실험을 반복하여 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0072] 0.6wt%의 $NaBH_4$와 0.12wt%의 나노섬유 촉매 조건으로 수소 생산 실험을 완료한 본 실시예의 나노섬유 촉매를 증류수로 세척하고 25℃에서 건조하여 재생한 뒤에, 동일한 실험 조건으로 추가적으로 4회의 수소 생산 실험을 수행하였다. 도시된 것과 같이, 3회째 반복 실험까지는 생산량의 감소가 없었으며, 4회 이후에 약간의 감소가 있었으나 300㎖ 이상을 생산하여 여전히 뛰어난 수소 생산 결과를 나타났다. 이로부터 본 실시예의 나노섬유 촉매는 재활용성이 뛰어난 것으로 평가할 수 있다.

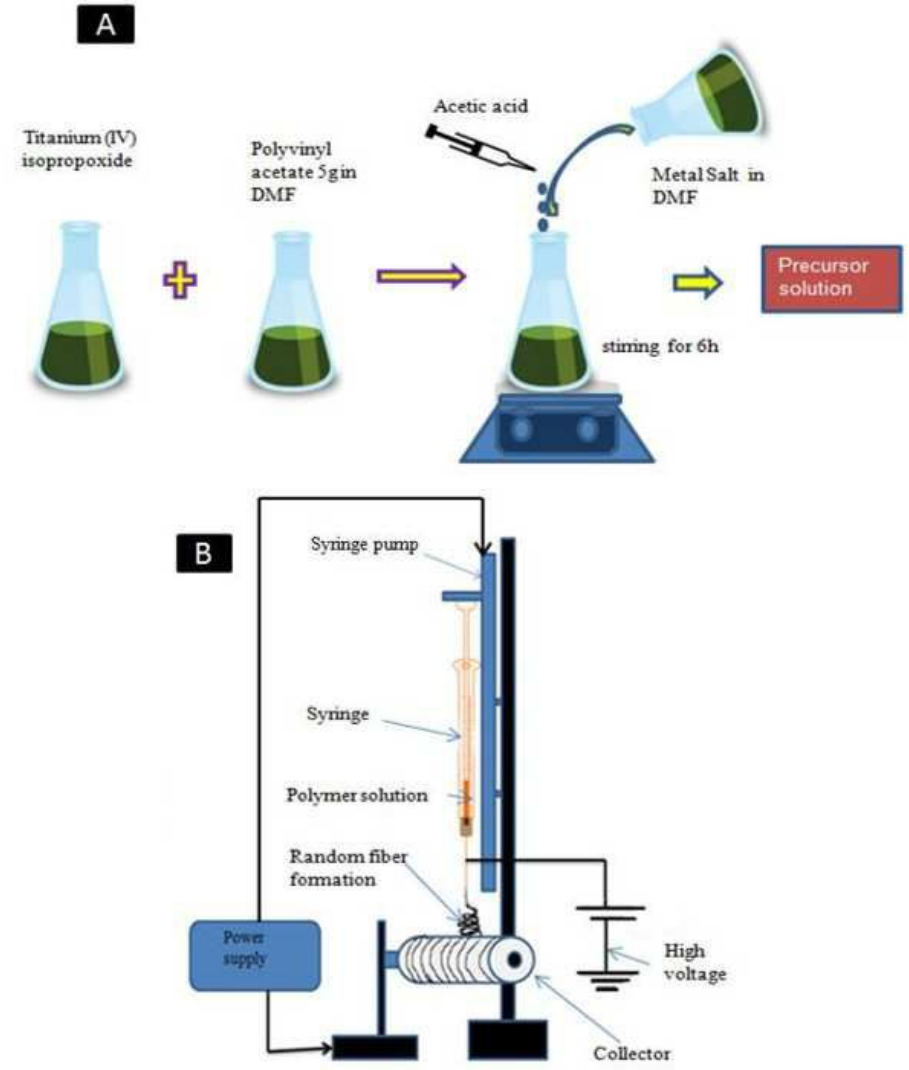
[0073] 이상의 결과에서 사마륨 산화물과 니켈 산화물이 동시에 도핑된 본 실시예의 나노섬유 촉매는 니켈 산화물 또는 사마륨 산화물만 도핑된 나노섬유 촉매에 비하여 뛰어난 수소 생산성을 나타냈다. 또한, 본 실시예의 나노섬유 촉매는 재활용 특성이 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 니켈 산화물과 사마륨 산화물이 도핑된 본 실시예의 나노섬유 촉매는 상대적으로 높은 표면적과 기공을 가지고 있으며, 복합 산화물 자체의 양이온 격자결함에 의해서 Sm^{3+}와 Ni^{2+} 사이의 전자 전이가 용이하기 때문에 수소 생산 효율을 증가시킬 수 있었다. 이를 위하여 루타일 상의 TiO_2를 형성할 수 있도록 600℃이상의 온도에서 하소하여야 하며, 800℃ 이상에서 하소하는 것이 바람직하고, Sm과 Ni의 함량이 5wt%로 비슷하도록 전구체 물질의 첨가량을 조절하는 것이 좋다.

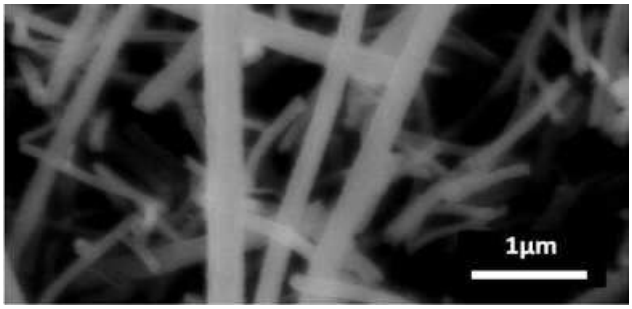
[0075] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

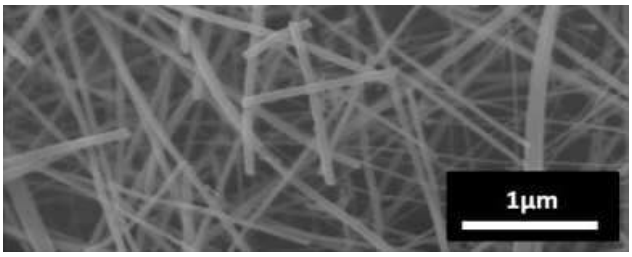
도면1


A
Titanium (IV) isopropoxide
Polyvinyl acetate 5g in DMF
Acetic acid
Metal Salt in DMF
Precursor solution
stirring for 6h
B
Syringe pump
Syringe
Polymer solution
Random fiber formation
Power supply
High voltage
Collector

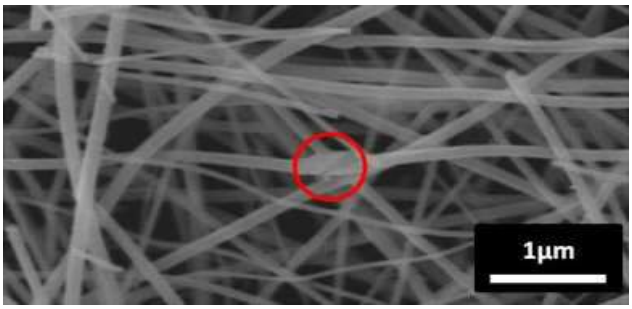
도면2


1μm

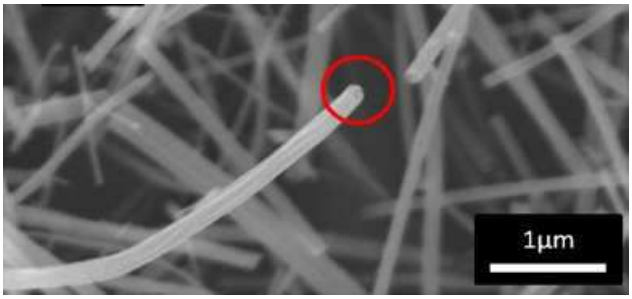
도면3



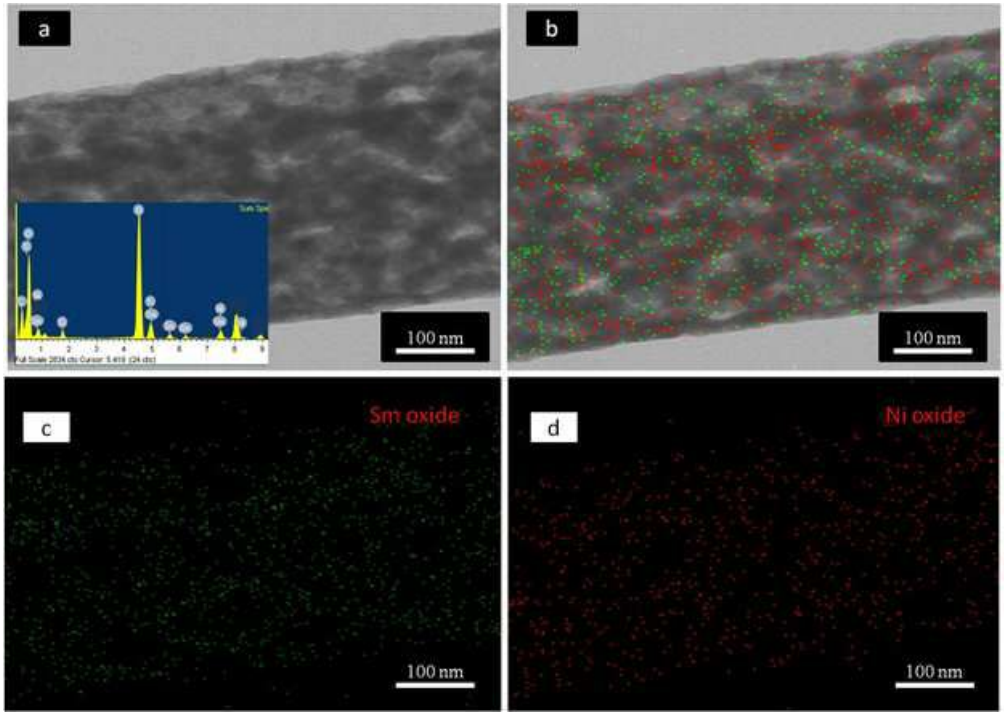
도면4



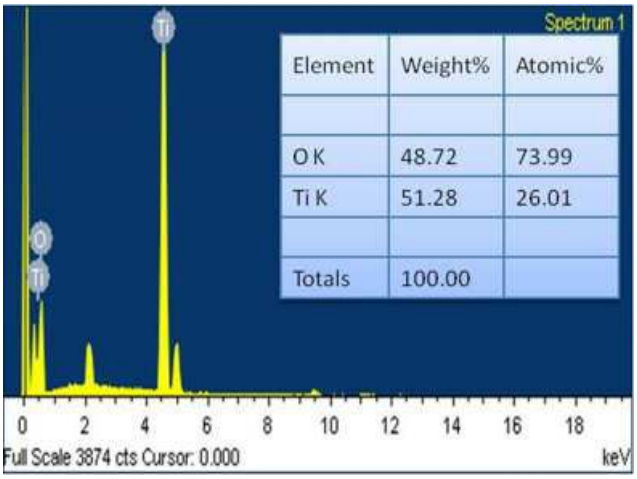
도면5



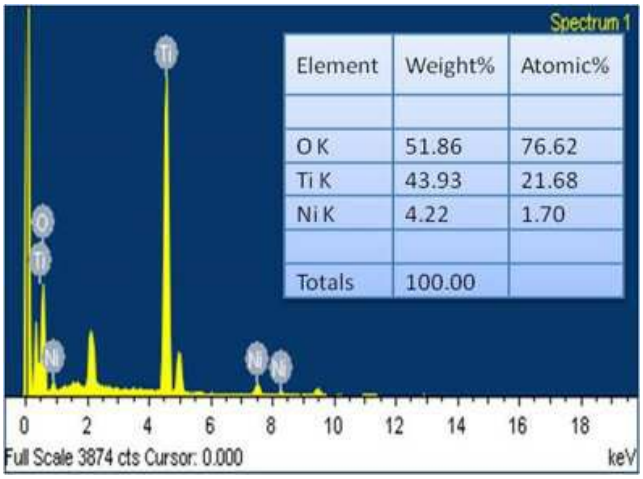
도면6


a
100 nm
b
100 nm
c
Sm oxide
100 nm
d
Ni oxide
100 nm

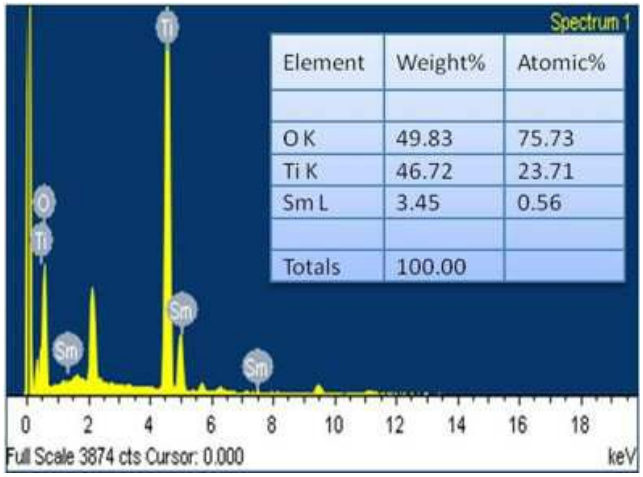
도면7


Spectrum 1
Element
Weight%
Atomic%
O K
48.72
73.99
Ti K
51.28
26.01
Totals
100.00
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
Full Scale 3874 cts Cursor: 0.000
keV

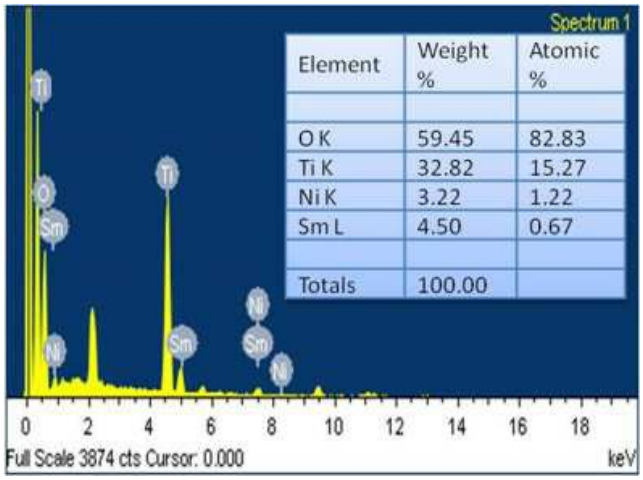
도면8


Spectrum 1
Element | Weight% | Atomic%
O K | 51.86 | 76.62
Ti K | 43.93 | 21.68
Ni K | 4.22 | 1.70
Totals | 100.00
Ti
O
Ti
Ni
Ni
Ni
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Full Scale 3874 cts Cursor: 0.000
keV

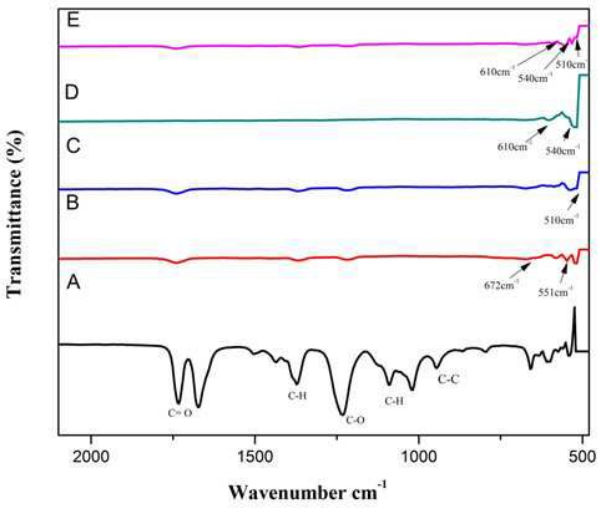
도면9


Spectrum 1
Element | Weight% | Atomic%
O K | 49.83 | 75.73
Ti K | 46.72 | 23.71
Sm L | 3.45 | 0.56
Totals | 100.00
Ti
O
Ti
Sm
Sm
Sm
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Full Scale 3874 cts Cursor: 0.000
keV

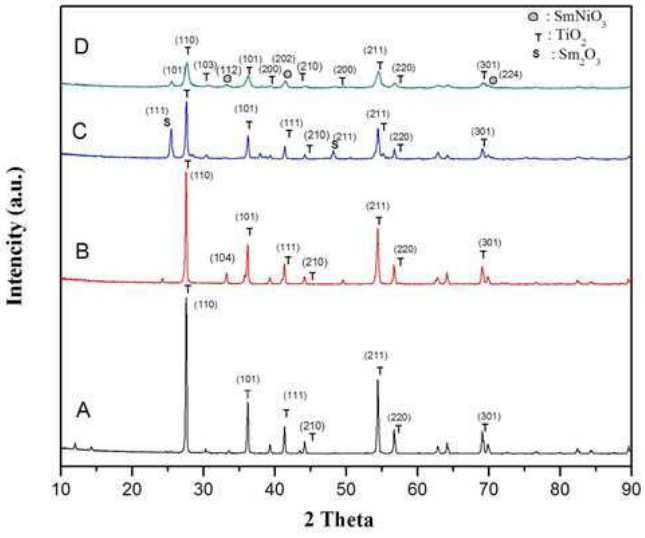
도면10


Spectrum 1
Element | Weight % | Atomic %
O K | 59.45 | 82.83
Ti K | 32.82 | 15.27
Ni K | 3.22 | 1.22
Sm L | 4.50 | 0.67
Totals | 100.00
Ti
O
Sm
Ti
Ni
Ni
Sm
Sm
Ni
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Full Scale 3874 cts Cursor: 0.000
keV

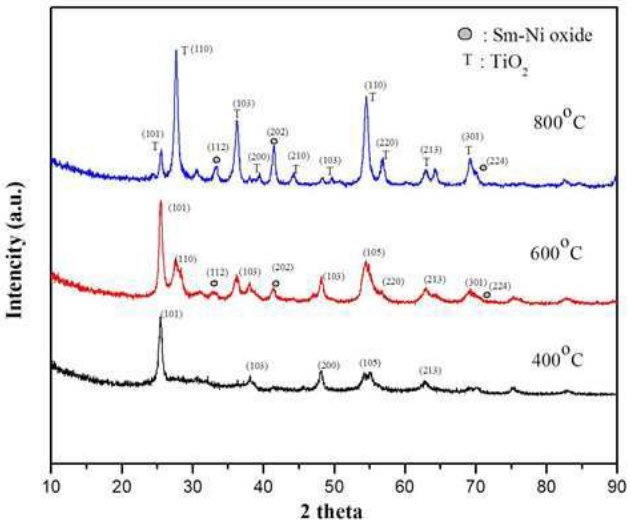
도면11


E
D
C
B
A
610cm-1
540cm-1
510cm-1
672cm-1
551cm-1
C=O
C-H
C-O
C-H
C-C
Transmittance (%)
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1

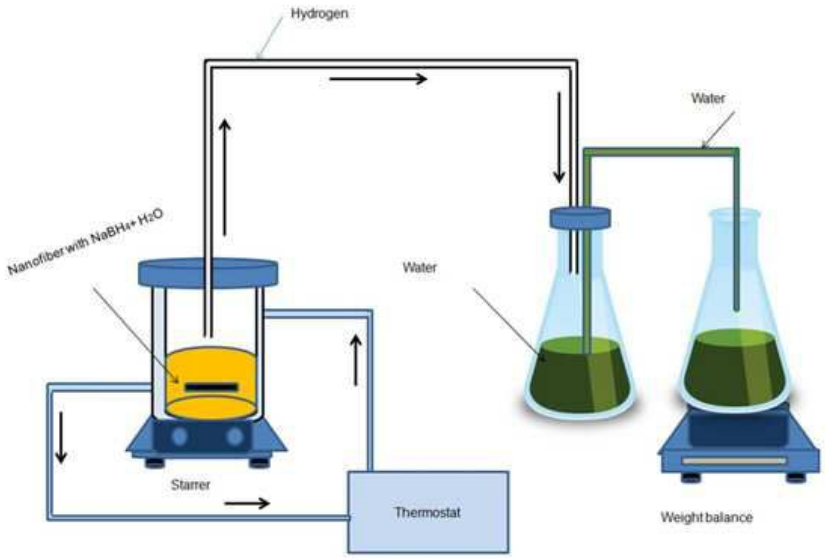
도면12


: SmNiO3
T : TiO2
S : Sm2O3
D
C
B
A
(110)
(101)
(111)
(210)
(211)
(220)
(301)
(104)
Intencity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 Theta

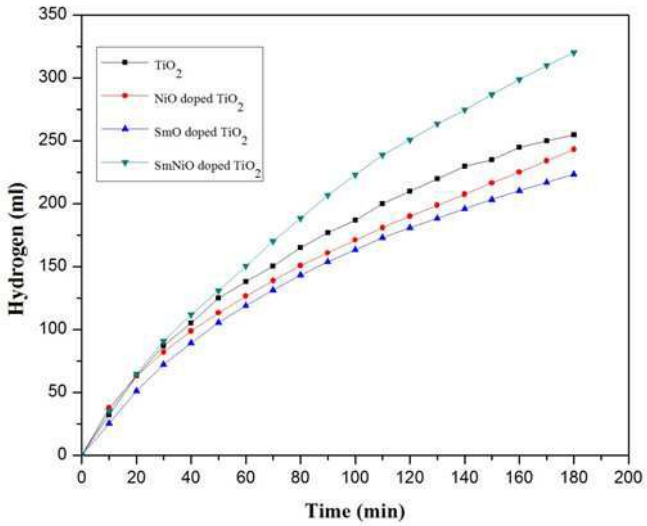
도면13


: Sm-Ni oxide
T : TiO2
800°C
600°C
400°C
Intencity (a.u.)
2 theta
10
20
30
40
50
60
70
80
90

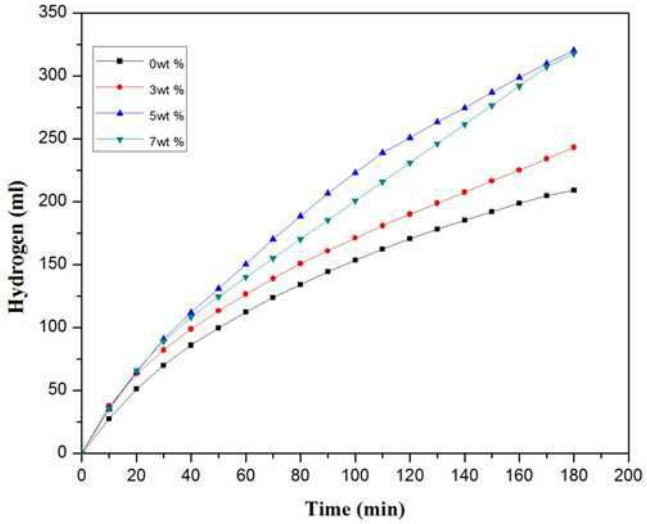
도면14


Hydrogen
Water
Nanofiber with NaBH4+ H2O
Water
Starrer
Thermostat
Weight balance

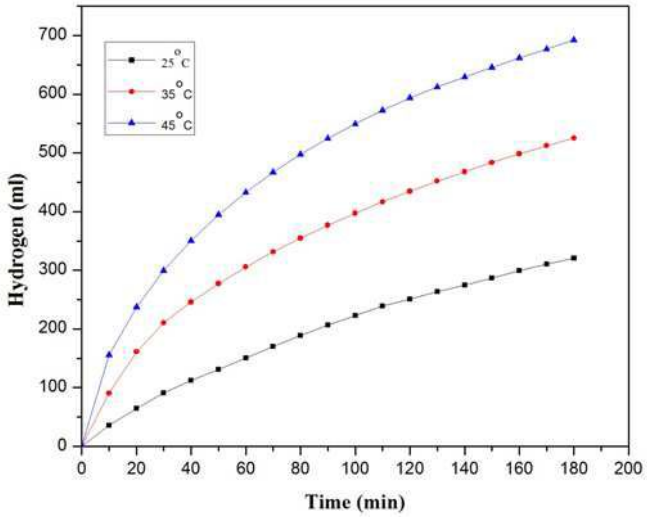
도면15


TiO2
NiO doped TiO2
SmO doped TiO2
SmNiO doped TiO2
Hydrogen (ml)
Time (min)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

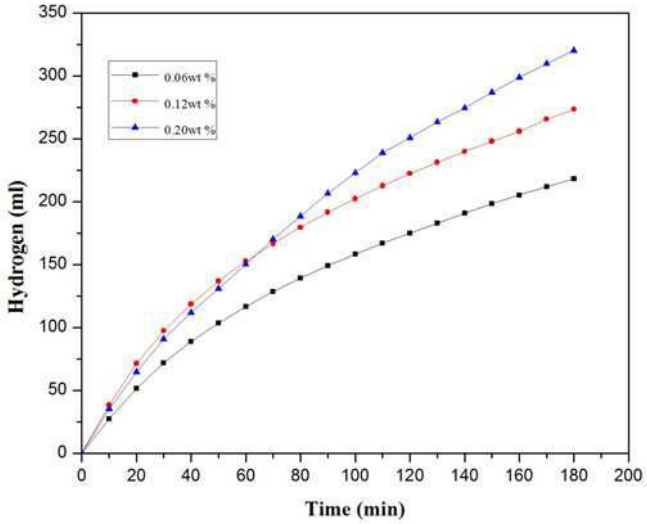
도면16


0wt %
3wt %
5wt %
7wt %
Hydrogen (ml)
Time (min)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

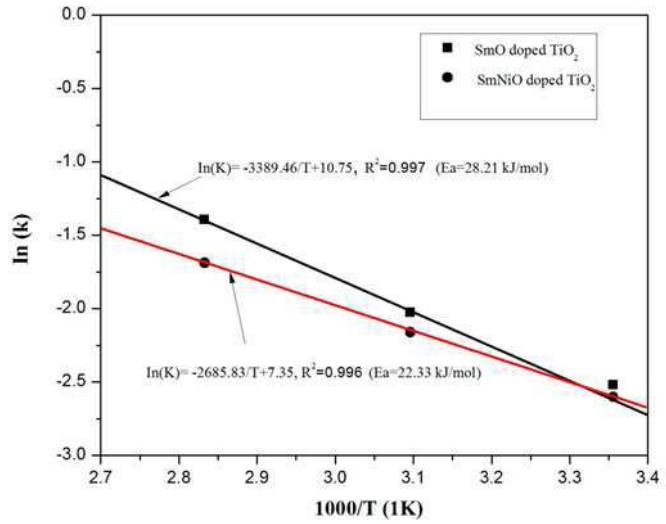
도면17


25 °C
35 °C
45 °C
Hydrogen (ml)
Time (min)
0
100
200
300
400
500
600
700
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

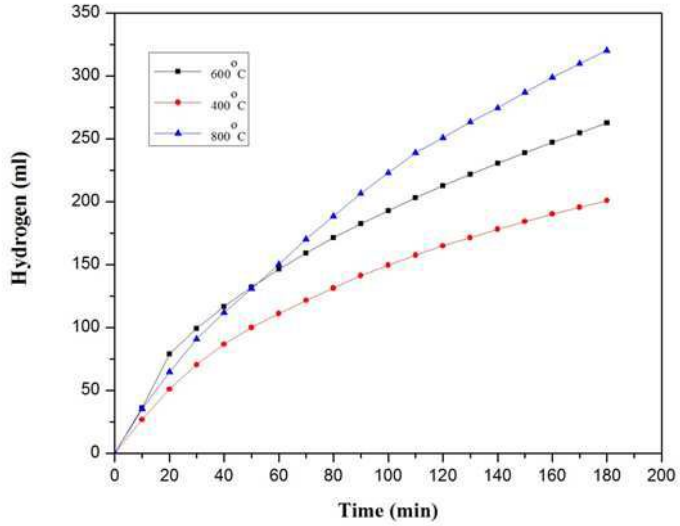
도면18


0.06wt %
0.12wt %
0.20wt %
Hydrogen (ml)
Time (min)
0
50
100
150
200
250
300
350
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

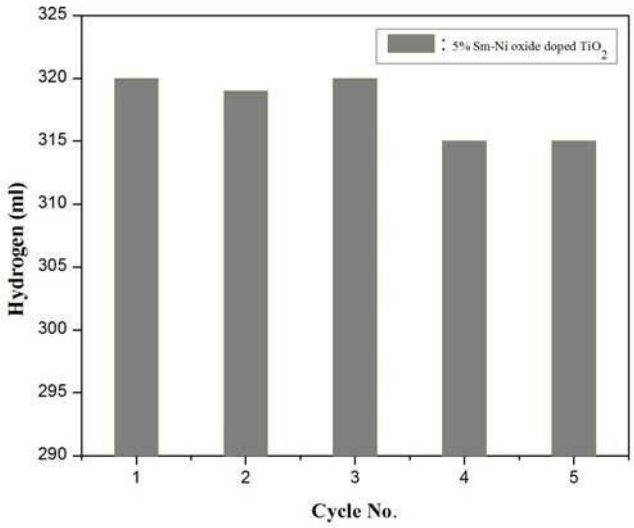
도면19


SmO doped TiO2
SmNiO doped TiO2
In(K)= -3389.46/T+10.75, R2=0.997 (Ea=28.21 kJ/mol)
In(K)= -2685.83/T+7.35, R2=0.996 (Ea=22.33 kJ/mol)
In (k)
1000/T (1K)

도면20


600 °C
400 °C
800 °C
Hydrogen (ml)
Time (min)

도면21


325
320
315
310
305
300
295
290
Hydrogen (ml)
1
2
3
4
5
Cycle No.
: 5% Sm-Ni oxide doped TiO2