

오산화바나듐의 수소 환원에 의한 이산화바나듐의 제조 및 열변색 특성

최승훈[§] · 이춘부*

서남대학교 생명화학공학과, *STC

Preparation of Vanadium Dioxide by Hydrogen Reduction of Vanadium Pentoxide and its Thermochromic Properties

Seung Hoon Choi[§] and Chun Boo Lee*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, *Science and Technology Corporation

요 약

이산화바나듐은 적외선 투과를 차단하거나 창을 통해 건물 내부열 손실을 막아주는 광선택적 유리코팅 소재로 알려졌는데, 본 연구에서 이와 같은 열변색 특성을 가진 이산화바나듐을 수소와의 환원반응을 통하여 제조하는 방법에 대해 연구하였다.

환원반응에 의한 이산화바나듐의 제조는 반응이 쉽게 진행되고, 스퍼터, 빔 증발기 등과 같은 반도체 장비가 필요 없이 공정이 단순하고 대량생산에 용이한 장점을 갖고 있는데, 본 연구에서 수소와의 환원반응에 대한 반응온도, 반응시간, 환원가스의 농도 및 사후 열처리 조건, 첨가제로서 텅스텐의 첨가 등에 대해 실험을 수행하였으며, 최적조건을 도출하여 제조된 이산화바나듐 분말의 특성과 열변색 특성에 대해 조사하였다. 본 연구를 통해 개발된 이산화바나듐이 전자소재 및 에너지 저감 소재로서 많이 활용될 것으로 기대되고 있다.

주제어 : VO₂, 열변색성, 기상 환원반응, 에너지저감용 유리, 사후 열처리, 텅스텐 첨가제

Abstract

Vanadium Dioxide has been investigated for use as a “spectrally-selective” window coating to block infrared transmission and reduce the loss of building interior heat through windows.

The preparation of thermochromic VO₂ powder by the reductive reaction with hydrogen was studied. The reductive reaction method has many advantages of easy and mass production of VO₂ powder according to controlled reaction without semi-conductor equipments like sputter and beam evaporator. The reaction temperature, time, concentration of reductive gas, post-annealing condition and W addition as dopant would affect the characterization of VO₂ powder and its thermochromism. Many applications for electrical device and energy-saving technologies is expected.

Key words : VO₂, thermochromic, gaseous reduction, energy-saving window, post-annealing, W dopant

· Received : August 14, 2017 · Revised : August 28, 2017 · Accepted : October 12, 2017

[§] Corresponding Author : Seung Hoon Choi (E-mail : shchois@seonam.ac.kr)

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seonam University, 7-111, Pyung-chon gil, Song-ak myon, Asan, Chungnam, 31556, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

바나듐은 ferro-vanadium과 같은 철강의 합금첨가제로서 사용되고, 그의 산화물은 황산제조와 무수프탈산 제조용 촉매, 탈질용 SCR(selective catalytical reduction) 촉매 등에 사용된다. 바나듐의 자원은 patronite, carnotite, vanadiferous phosphate, vanadinite 등의 1차 자원과, 중유회분, 인산 생산공정 부산물, titaniferous magnetite 회수공정의 부산물 및 탈황 촉매, 폐SCR촉매 등의 산업부산물로부터 얻을 수 있다¹⁻³⁾.

바나듐 산화물은 VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅ 등의 다양한 산화물이 존재하며, 이 산화물들은 대표적인 상변이 물질(metal-insulator transition material)로서, 상전이온도(phase transition temperature, Tc)를 경계로 광학적 특성과 전기적 특성이 급격히 변화한다. 즉 저온의 영역에서 단사정계(monoclinic) 결정구조를 갖는 반도체적인 특성이 상전이온도를 지나 고온에서는 사방정계 루틸(tetragonal rutile) 구조의 금속성 물질로 변하면서, 적외선 영역의 광 투과도가 급속히 감소하거나 전기저항이 급격히 줄어들게 된다. 이런 특성은 온도변화에 가역적이며, 열에 의한 가역적 변화를 갖는 열변색특성(thermochromism)을 이용하여 저에너지 소비형 smart window, 고집적, 저전력 메모리소자 등으로 활용되고 있다⁴⁻⁵⁾.

이와 같은 열변색 특성을 갖는 물질들을 제조하는 방법으로는 화학적 기상 증착법(CVD; chemical vapor deposition), 반응성 마그네트론과 이온빔 증착법(reactive magnetron and ion beam sputtering), 펄스형 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 졸-겔법(sol-gel process), 환원법, 전구체 분말의 열분해, 수열합성법 등 다양한 제조방법들이 있는데^{6-8,11)}, 각 제조방법에 따른 사용에너지 및 시작물질 등을 정리하여 Table 1에 정리하였다.

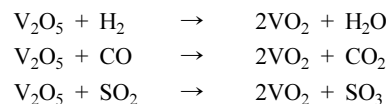
VO₂, V₂O₃, V₂O₅의 상전이온도는 각각 68°C,

134°C, 250°C으로서 가장 낮은 상전이온도를 갖는 이산화바나듐이 소재 활용 면에서 실용적이라 할 수 있고, 더욱 이산화바나듐에 W, Mo, Nb, Ta 등의 전이금속이나, Pt, Au, Ag 등의 귀금속 등을 첨가할 경우, 금속 결정배열을 좀더 낮은 온도에서 안정적으로 결정구조변화를 이룰 수 있기 때문에 실온범위(Tc = 37 ~ 47°C)의 열변색 특성을 복합 금속산화물에 대해 최근 많은 연구가 진행되었다⁹⁻¹²⁾.

탈질용 폐SCR촉매 등의 2차 자원으로부터 회수를 통해 얻을 수 있는 최종산물인 오산화바나듐은 단순히 철강용 소재로 활용될 수 있는데¹³⁻¹⁵⁾, 본 연구는 이 오산화바나듐을 에너지절감용 유리소재와 저전력 메모리소재 등의 원료로 사용할 수 있는 저온 열변색 특성을 갖는 이산화바나듐을 제조하고자 하였다. 이산화바나듐의 제조방법으로는 기상 환원반응법으로서, 적정 환원가스인 수소(8 mo%)와 환원반응을 통하여 열변색 VO₂를 제조하였고, 이 제조실험에 대해서 반응온도, 반응시간, 열처리온도 등의 영향을 고찰하여 최적의 반응조건을 도출하였고, 첨가제(dopant)로서 일정량 첨가된 텅스텐의 영향으로 열변색 VO₂의 상전이 온도가 낮아짐을 기기분석을 통해 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

열변색성 이산화바나듐의 생성은 아래의 화학반응식에 나타난 바와 같이, +5가 바나듐 산화물이 수소, 일산화탄소, 아황산가스 등의 환원가스에 의한 환원반응으로 생성된다.



본 실험에서는 환원반응을 위한 가스로서 수소를 사용하고, 질소 등의 불활성 기체와 혼합하여 수소의 농

Table 1. Manufacturing techniques and applications of thermochromic materials

| Techniques | Energy sources/Reagents | Starting materials | Products and applications |
|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Sputtering | R.F magnetron Ion-beam | V | Coated film (Windows) |
| Evaporation | Electron-beam | V | Coated film |
| Fusion | Organic acid (flux) | V ₂ O ₅ | Powder (Sensors) |
| Reductive reaction | CO, H ₂ , SO ₂ | V ₂ O ₅ | Powder |

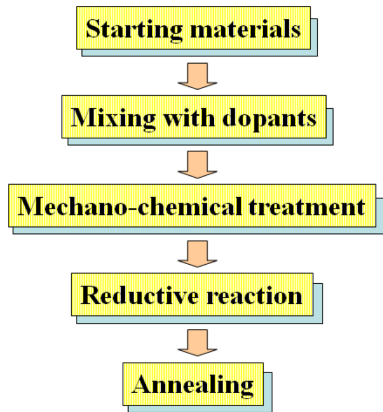


Fig. 1. Procedure of preparation of thermochromic vanadium dioxide.

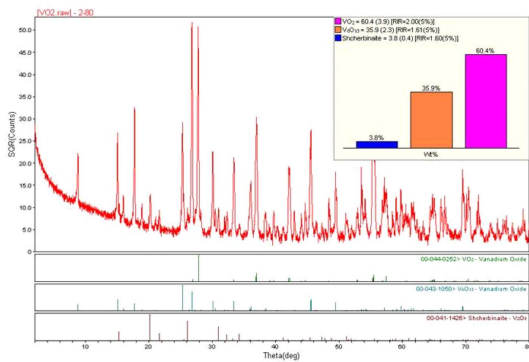


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of VO₂ as reference material (monoclinic VO₂).

도가 8 vol%(8 vol% of H₂, N₂ balance)의 비율이 되도록 하여 반응시켰다.

Fig. 1과 같은 공정을 거쳐 열변색성 이산화바나듐을 제조함에 있어서, 시작 원료물질로서는 오산화바나듐 (GR grade, 99.2%, Alfar Aesar)를 사용하였고, 텅스텐 첨가 화합물(doping agent)로서 WO₃(GR grade, Junsei Chemical Co.)나 (NH₄)₂WO₄(GR grade, Junsei Chemical Co.)를 사용하였다.

Fig. 2와 같은 반응 장치도를 이용하여 제조된 열변색성 이산화바나듐의 생성물 확인을 위해 기준물질(reference material)로서 VO₂ 특급시약(GR grade, 99.0%, Alfar Aesar)을 사용하여 X-선 회절분석(XRD Rigaku RINT 2000)로서 비교 평가하였다. Fig. 3은 기준물질로서 사용한 monoclinic VO₂의 X-선 회절분석

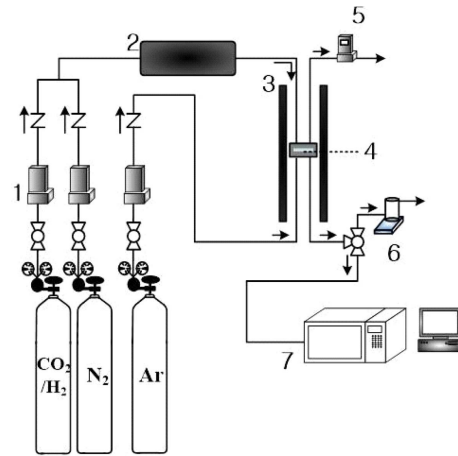


Fig. 3. Schematic diagram of reductive reaction system. (1. MFCs, 2. Mixing chamber, 3. Furnace & Reactor, 4. Raw materials (reactants), 5. flowmeter, 6. Bubble flowmeter, 7. GC & PC)

결과 그래프이다.

여러 반응조건을 통해서 생성된 이산화바나듐의 열변색특성 발현은 고온의 tetragonal 결정구조에서 저온의 monoclinic 구조로 변화되는 상전이온도를 측정함으로써 알 수 있는데, 이 상전이온도는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, DSC821, Mettler Toledo) 분석을 통해 측정하였고, 생성된 이산화바나듐 결정의 모양, 크기 및 표면 상태를 알기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope, S4700, Hitachi)분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 환원온도 변화에 따른 VO₂ 생성

V₂O₅와 수소의 환원반응에 있어서, 환원온도조건을 475°C, 500°C, 525°C로 변화시키면서 반응시켰으며, 각 조건에서 생성된 VO₂ 생성물에 대해서 XRD 분석을 실시하여 Fig. 4에 수록하였다.

Fig. 4에서 나타난 바와 같이 525°C 온도조건에서 생성된 이산화바나듐의 X선 회절분석 결과상으로 제 1 피크(2θ = 28°)가 VO₂ 결정의 (011)면의 피크가 일치하고, 제 2피크(2θ = 57°)에서 VO₂ 결정의 (022)면의 피크가 일치하는 등 기준 물질의 VO₂의 XRD 피크와 가장 유사하게 나타났다.

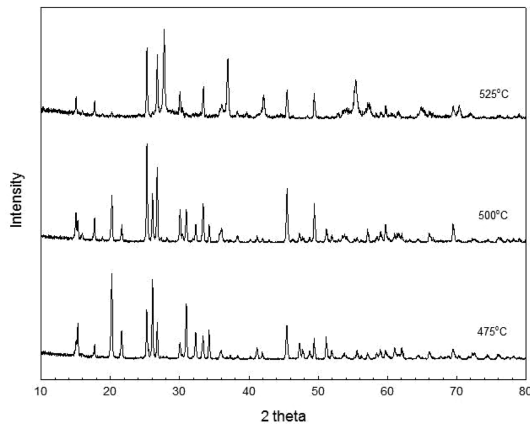


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of VO₂ products with the variation of reductive reaction temperature.

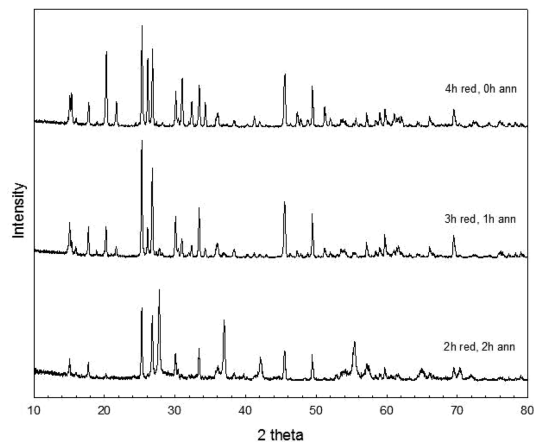


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of VO₂ products with the variation of annealing time. (reaction temperature is fixed with 525°C)

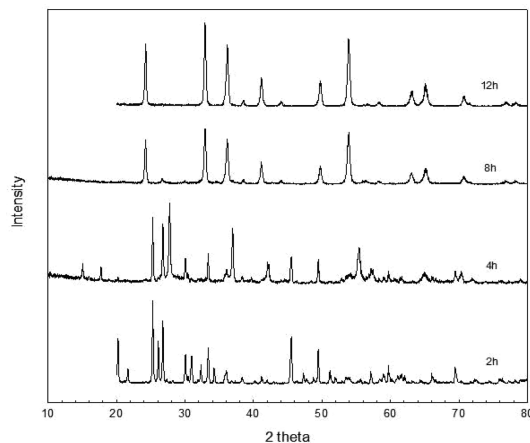


Fig. 5. X-ray diffraction analysis of VO₂ products with the variation of reductive reaction time. (reaction temperature is fixed with 525°C)

3.2. 환원 반응시간 변화에 따른 VO₂ 생성

환원반응의 온도를 525°C로 고정하고, V₂O₅와 수소의 반응시간을 2 h, 4 h, 8 h, 12 h으로 변화시키면서 환원 반응시켰으며, 각 조건에서 생성된 VO₂ 생성물에 대해 XRD 분석을 실시하여 Fig. 5에 수록하였다.

Fig. 5에서 나타난 바와 같이 4 h에서 생성된 VO₂가 기준 물질의 XRD 피크와 가장 유사하게 나타났으며, 이후 더 경과된 반응시간에서는 VO₂ 피크가 사라지고 있어, 생성된 VO₂가 다른 화합물로 바뀌고, VO₂ 수율은 낮아질 것으로 예측되었다.

3.3. 생성된 VO₂의 열처리(annealing) 시간 변화

V₂O₅와 수소의 환원반응의 생성물 VO₂는 생성과정에서 받은 열로 인해 결정조직이 불균일하기 때문에, 그 열응력을 제거함으로써 보다 안정적인 상태를 얻을 수 있는데¹³⁻¹⁴⁾, 본 실험에서 환원반응시간이 지난 후에, 생성된 VO₂를 일정한 온도 상태에 있도록 하여 열처리(annealing)를 하고자 하였다.

환원반응을 4시간 시키고, 열처리하지 않고 바로 꺼낸 생성물과, 환원시간 3시간과 열처리 1시간, 환원시간 2시간과 열처리 2시간시킨 생성물 등 3종에 대해서 XRD 분석을 실시하여 Fig. 6에 수록하였다. 그림에 나타난 바와 같이 열처리된 VO₂의 경우, XRD의 피크 세기(intensity)는 줄었지만, 결정면들의 피크가 좀더 단순해지고, sharp해졌음을 알 수 있고, 이와 같은 열처리 과정이 VO₂의 결정이 안정적이며, 그에 따라 열변색 특성을 좀 더 명확하게 갖을 수 있을 것으로 예측된다.

3.4. 전이금속의 도핑에 의한 VO₂ 열변색 특성 변화

수소가스의 환원반응을 통해 생성된 VO₂의 열변색 특성을 측정하는 방법으로서 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석을 통해 결정의 상변이온도를 측정할 수 있다. 이것은 VO₂가 monoclinic 결정 구조에서 tetragonal 결정 구조로 변하는 과정에서 상전이 잠열을 흡수하게 되어, DSC 분석 곡선에서 흡열 피크가 나타나게 된다.

본 실험에서는 반응조건 변수 실험을 통해 최적화 반응조건인 525°C, 4 h, 수소가스 8 vol%의 반응조건을

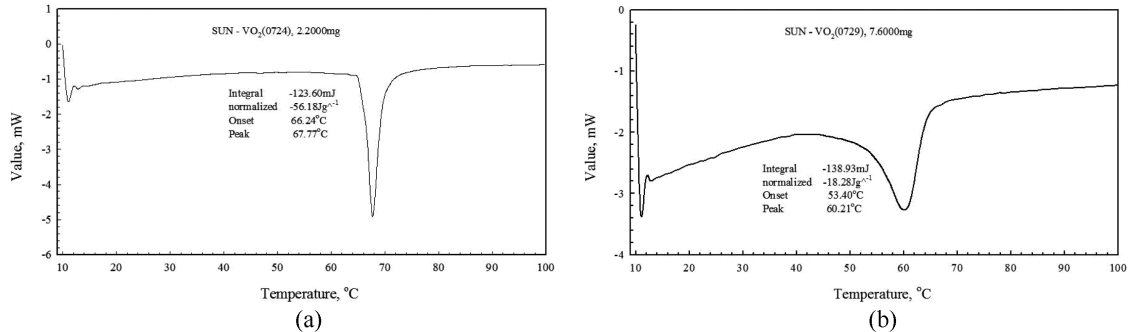


Fig. 7. DSC diagram of VO₂ reaction products under 525°C, 4 h, and vol% of H₂ (DSC condition : N₂ atmosphere, scanning temp = 10 ~ 100°C). (a) VO₂ reaction product, (b) VO₂-W[2 wt%] reaction product.

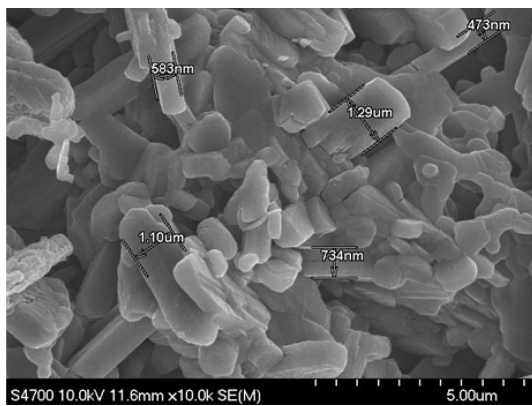


Fig. 8. SEM image of thermochromic VO₂ particles with rod-shape of 400 ~ 1,300 nm width.

기준으로 하여, 반응물에 첨가물로서 전이금속인 텅스텐이 함유되도록 하였으며, 함유시킨 W의 함량을 2 ~ 6%로 변화 시키며 VO₂ 생성반응을 진행하였다. 그 결과 W의 함량이 2 wt%인 조건에서 생성된 생성물이 가장 VO₂ 열변색 특성을 선명히 나타내었으며, Fig. 7의 DSC 분석 결과에 나타난 바와 같이, 상전이온도가 67.77°C에서 60.21°C로 낮아졌으며, 이는 VO₂ 열변색 특성이 보다 낮은 온도에서 나타날 수 있는 소재의 실용화에 도움이 될 수 있다.

Fig. 8은 위의 조건에서 제조된 VO₂ 결정의 전자현미경(SEM) 분석 사진이다.

4. 결 론

본 연구에서는 에너지절감용 유리소재와 저전력 메모리소재 등의 원료로 사용할 수 있는 저온 열변색 특성

을 갖는 이산화바나듐을 수소가스와의 기상 환원반응을 통하여 제조하였다.

생성된 이산화바나듐의 XRD 분석치와 기준물질 monoclinic VO₂의 XRD 분석치를 비교함으로써, 수소는 8 mo%-N₂ balance가 가장 적합한 반응가스 농도였으며, 반응온도 525°C, 반응시간 4시간이 monoclinic 결정의 VO₂ 생성에 있어서 가장 최적조건임을 알 수 있었다. 반응시간 4시간에는 반응후 생성물의 열처리(post-annealing) 시간을 1시간 정도가 포함되어 있으며, 이 사후 열처리 과정은 생성과정의 불안한 VO₂ 결정을 좀더 안정적으로 만들어, 그에 따른 열변색 특성을 명확하게 갖게 할 것으로 판단된다.

또한 원소기준으로 2 wt%가 되도록 첨가성분(dopant) 텅스텐을 첨가하여 제조된 이산화바나듐은 상전이온도를 7.56°C(ΔTc, °C = 67.77-60.21) 강하시켰음을 DSC 분석을 통해 확인하였다. 이와 같이 상전이온도 강하는 VO₂ 열변색 특성을 좀더 낮은 온도에서 나타내게 함으로써, 스마트 유리 소재로 활용함에 있어서, 에너지절감 등 상용화에 도움이 될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2016년 산업통상자원부의 지원을 받아, 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지자원순환 기술개발사업을 수행한 연구과제(과제번호 20165010100890)를 수행한 결과로서, 지원에 감사드립니다.

References

1. S. H. Choi, 1987 : Study on extraction of vanadium using

- reactions of V_2O_5 with ammonium sulfate, Dissertation of Master, Korea University.
2. T. H., Nguyen and M. S., Lee, 2013 : Recovery of molybdenum and vanadium from acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction, J. of Korean Ins. of Resources Recycling, **22(4)**, pp.3-11.
 3. H. T. Jang and W. S. Cha, 2015 : Deactivation of V_2O_5/TiO_2 catalytic system on the sulfuric oxides V_2O_5/TiO_2 , J. of the Korea Academiol-Industrial Cooperation Society, **16(11)**, pp.7433-7438.
 4. J. W. Lee, I. H. Park, and C. W. Jung, 2005 : Formation of VO_2 thin film with metal-insulator-transition property, Applied Chemistry, **9(1)**, pp.89-92.
 5. J. H. Cho, 2009 : Process development of thermochromic window using VO_2 materials, MOKE Report - Industrial Technology Development Business of Renewable Energy, KICET20091003
 6. Kang, L., Gao, Y., and Luo, H., 2009 : A novel solution process for the synthesis of VO_2 thin films with excellent thermochromic properties, Applied materials & interface, **1(10)**, pp.2211-2218.
 7. Qi, J., Ning, G., and Lin, Y., 2008 : Synthesis, characterization and thermodynamic parameters vanadium dioxide, Material Research Bulletin, **43**, pp.2300-2307.
 8. Zeng, C., Zhang, J., Luo, G., Ye, J., and Wu, M., 2000 : Preparation of vanadium dioxide powders by thermolysis of a precursor at low temperature, J. of Mat. Sci., **35**, pp.3425-3429.
 9. Kana, J. B., et al., 2010 : Thermochromic nanocrystalline Au- VO_2 composite thin films prepared by radiofrequency inverted cylindrical magnetron sputtering, Thin Solid Film, **518**, pp1641-1647.
 10. Dejene, F. B. and Ocaya, R. O., 2010 : Electrical, optical and structural properties of pure and gold-coated VO_2 thin films on quartz substrate, Current Applied Physics, **10**, pp.508-512.
 11. H. D. Lee, D. H. Son, W. K. Lee, Y. E. Jin, G. D. Lee, and S. S. Park, 2015 : Hydrothermal Synthesis of Vanadium (IV) Dioxide and its Thermochromic Property, Appl. Chem. Eng., **26(4)**, pp.427-431.
 12. J. W. Park, S. S. Park, B. H. Ahn, S. S. Hong, and G. D. Lee, 2015 : A Study on the Thermochromic properties of Ti-doped Vanadium Dioxide, Clean Technology, **21(4)**, pp.235-240.
 13. H. R. Kim, J. Y. Lee, and J. S. Kim, 2012 : Leaching of Vanadium and Tungsten from Spent SCR Catalysts for De-NOx by Soda Roasting and Water Leaching Method, J. of Korean Ins. of Resources Recycling, **21(6)**, pp.65-73.
 14. J. H. Kim and J. K. Yang, 1995 : Recovery of Valuable Metals from the Desulfurizing Spent Catalyst Used in Domestic Petrochemical Industry, J. of Korean Ins. of Resources Recycling, **4(3)**, pp.2-9.
 15. J. H. Oh, M. S. Kim, H. D. Shin, and J. W. Min, 2007 : A Study of the Research Trends and the Material flow on the Unrecycled Materials in Korea - The Current Situation of Recycling Technology for Waste Resources in Korea(2), J. of Korean Ins. of Resources Recycling, **16(2)**, pp.63-76.
 16. J. W. Lee and C. W. Jung, 2006 : Effect of annealing on structural and electrical properties of VO_x thin films, J. of Korean Ind. Eng. Chem., **17(5)**, pp.471-475.
 17. Ye, J., et al., 2010 : Preparation, Characterization and properties of thermochromic tungsten-doped vanadium dioxide thermal reduction and annealing, J. of Alloys and Compounds, **504**, pp.503-507.

최 승 훈

- 1995 고려대학교 공학박사
 - 2008 한국원자력연구원 위촉연구원
 - 현재 서남대학교 생명화학공학과 교수
-

이 춘 부

- 2017 고려대학교 공학박사
 - 현재 에스티시 대표
-