



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2019-0051557

(43) 공개일자

2019년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)

B01J 27/049 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 23/78 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2017-0147367

(22) 출원일자

2017년11월07일

심사청구일자

2017년11월07일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 701호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

엠디샤히눌 이슬람

서울특별시 마포구 고산3길 9, 301호 (노고산동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 층상 나노하이브리드, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 촉매

(57) 요약

서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는 층상 나노하이브리드, 상기 층상 나노하이브리드의 제조 방법, 및 상기 층상 나노하이브리드를 포함하는 전기 촉매에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 27/049 (2013.01)

B01J 35/026 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/9016 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A5A1015365

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-선도연구센터지원사업-이공학분야(S/ERC)

연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터

기 여 율 50/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A17069463

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)

연구과제명 포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구

기 여 율 50/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.01 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는, 층상 나노하이브리드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

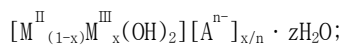
상기 층상 나노하이브리드는 메조동공을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

z 는 0.1 내지 15의 양의 수임.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속 칼코게나이드 나노시트는 하기 화학식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

T는 Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, 또는 Pt를 포함하는 전이 금속이고,
X는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card-type)의 구조를 가지는 것인, 층상 나노하이브리드.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 층상 나노하이브리드를 포함하는, 전기 촉매로서,

상기 층상 나노하이브리드는 배터리에서 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction)용 촉매 및 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction)용 촉매로서 이중 기능성 촉매 활성을 갖는 것인,

전기 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전기 촉매는 상기 배터리의 캐소드로서 포함되는 것인, 전기 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 배터리는 이차 전지, 연료 전지, 공기 전지, 또는 황 전지를 포함하는 것인, 전기 촉매.

청구항 10

표면 전하를 가지는 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 층상 이중 수산화물 나노시트 분산액을 준비하는 단계;

상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 함유하는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 및

상기 층상 이중 수산화물 나노시트 분산액과 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 자기조립시킴으로써 교대로 적층된 초격자 구조의 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계

를 포함하는, 층상 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트의 몰비는 전하 균형 비율을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

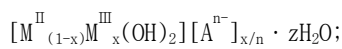
상기 층상 나노하이브리드는 메조동공을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

z 는 0.1 내지 15의 양의 수임.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 전이 금속 칼코게나이드 나노시트는 하기 화학식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

T는 Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, 또는 Pt를 포함하는 전이 금속이고,

X는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것임.

청구항 16

제 10 항에 있어서,

상기 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card-type)의 구조를 가지는 것인, 층상 나노하이브리드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는 층상 나노하이브리드, 상기 층상 나노하이브리드의 제조 방법, 및 상기 층상 나노하이브리드를 포함하는 전기 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 증가하는 에너지 수요와 환경 인식은 높은 경제적 타당성과 환경 친화성을 가지는 효율적인 에너지 변환 및 저장 기술의 개발에 관한 많은 연구 활동을 불러 일으켰다. 가장 유망한 옵션 중 하나로서, 물 분해(water-splitting)는 풍부한 태양 에너지를 사용자에게 친숙한 화학 에너지로 전환하는 능력 때문에 주목받고 있다. 상기 물 분해 반응은 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)과 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER)의 두 가지 반쪽 반응으로 이루어지지만, 이전에 개발된 대부분의 전기 촉매는 OER 또는 HER에 대해서만 활성이다. 상기 물 분해 기술의 실질적인 사용을 위해, 상기 OER 및 HER 공정 모두에 효율적인 이중기능성(bifunctional) 전기 촉매 활성제를 연구하는 것이 매우 필요하다. HER 전기 촉매와 비교하여, 상기 OER는 4 개의 전자를 동시에 전달할 필요가 있기 때문에 더 큰 과전압을 갖는 더 느린 반응 속도를 나타낸다. 따라서, 효율적인 OER 전기 촉매의 개발은 효과적인 물 분해 반응을 달성하는데 매우 중요하다. Pt, Ru, 및 Ir와 같은 몇몇 귀금속, 및 이들의 산화물은 HER 및 OER에 대한 우수한 전기 촉매 활성을 나타내지만, 이들의 높은 비용 및 낮은 존재량은 실용적인 전기 촉매로서 이들 물질의 상업적 사용을 좌절시킨다. 대안으로서, 3d 전이 금속-기반 화합물은 낮은 비용 및 풍부한 존재량 때문에 연구에 대한 관심이 높다. 일 예에 있어서, 3d 전이 금속-함유 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxides, LDHs)은 OER에 대한 유망한 전기 촉매 가능성을 나타낸다. 상기 LDH 화합물의 전기 촉매적 활성이 물 분해 기술의 상용화를 충족시키기에 여전히 만족스럽지 않기 때문에, 나노구조 제조 및 혼성화와 같은 많은 시도가 이들 물질의 전기 촉매 성능을 향상시키기 위해 제조되었다. 일 예에 있어서, 상기 LDH의 2D 나노시트로의 박리는 효과적인 양성자-결합 전자 전달과 반응물의 신속한 확산을 가능하게 하는 넓은 양면(bifacial) 표면에서 많은 반응 부위를 제공하여 전기 촉매 활성을 향상시키는데 효과적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본원은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는 층상 나노하이브리드, 상기 층상 나노하이브리드의 제조 방법, 및 상기 층상 나노하이브리드를 포함하는 전기 촉매를 제공하고자 한다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원의 제 1 측면은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는, 층상 나노하이브리드를 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 층상 나노하이브리드를 포함하는 전기 촉매로서, 상기 층상 나노하이브리드는 물분해 반응에서 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction)용 촉매 및 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction)용 촉매로서 이중 기능성 촉매 활성을 갖는 것인, 전기 촉매를 제공한다.

[0007] 본원의 제 3 측면은, 표면 전하를 가지는 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 층상 이중 수산화물 나노시

트 분산액을 준비하는 단계; 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 함유하는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 층상 이중 수산화물 나노시트 분산액과 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 자기조립시킴으로써 교대로 적층된 초격자 구조의 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하는, 층상 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본원의 구현예들에 있어서, 반대로 하전된 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH)과 전이 금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide, TMD)의 정전기적으로 유도된 자기조립을 통해 층상 나노하이브리드를 합성하는 간단한 프로토콜을 제공한다.
- [0009] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 TMD 나노시트 및 상기 LDH 나노시트간의 삽입(intercalative) 혼성화는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 및 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 대한 신규 이중기능성(bifunctional) 전기 촉매를 탐색하는 효율적인 방법을 제공할 수 있다. 서로 반대로 하전된 TMD 나노시트와 LDH 나노시트 사이의 정전기적 인력은 층상 정렬된 층상 나노하이브리드 초격자(superlattice)를 수득할 수 있다. 이것은 상기 TMD와 상기 LDH 층의 교대적층된(interstratified) 초격자의 첫 번째 예이다. 상기 수득된 헤테로적층된(heterolayered) 나노하이브리드(nanohybrid)는 매우 다공성인 구조와 확장된 표면적을 가지며, 이것은 상기 적층된 나노시트들의 카드집 형태(house-of-cards-type) 적층을 가지는 층상 나노하이브리드를 제공할 수 있다.
- [0010] 본원의 구현예들에 따른 상기 층상 나노하이브리드는 현저히 낮은 과전압 및 Tafel 기울기를 갖는 매우 우수한 OER 전기 촉매 성능을 나타내며, 이것은 전구체인 LDH 나노시트, TMD 나노시트, 및 이들의 물리적 혼합물의 것보다 훨씬 우수하고, 이것은 무기 고체의 전기 촉매 기능을 최적화할 때 삽입 혼성화의 놀라운 장점을 강조한다.
- [0011] 또한, 본원의 구현예들에 따른 층상 나노하이브리드는 전구체인 TMD 나노시트와 비교하여, 상기 HER에 대해 훨씬 높은 전기 촉매 활성을 나타내며, 상기 층상 나노하이브리드는 신재생 에너지 기술의 잠재 응용 분야에 적합한 고효율 및 우수한 내구성을 지닌 OER 및 HER를 위한 경제적으로 실현 가능한 이중기능성 전기 촉매를 연구하기 위한 신규 분자규모의 혼성화 전략을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (A) 헤테로적층된 NAM 하이브리드(Ni-Al-LDH/MoS₂) 및 NFM 나노하이브리드(Ni-Fe-LDH/MoS₂)의 합성 방법을 나타낸 모식도, 및 (B 및 C) NFM 나노하이브리드, NAM 나노하이브리드, 및 이들의 전구체 물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, NAM-2 나노하이브리드 및 NFM-2 나노하이브리드의 단면 HR-TEM 이미지이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, (A 및 C) NAM 나노하이브리드 및 NFM 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지, 및 (B 및 D) NAM 나노하이브리드 및 NFM 나노하이브리드의 EDS 원소 맵을 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, NAM 및 NFM 나노하이브리드, 전구체인 Ni-Al-LDH/Ni-Fe-LDH, 및 MoS₂ 나노시트에 대한 (A 및 C) 질소 흡착-탈착 등온선 및 (B 및 D) 동공(pore) 크기 분포 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, NAM 및 NFM 나노하이브리드, 전구체인 Ni-Al-LDH/Ni-Fe-LDH, 및 MoS₂ 나노시트의 (A 및 D) OER에 대한 LSV 곡선, (B 및 E) Tafel 그래프, 및 (C 및 F) 시간대전류법(chronoamperometric) 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, NAM 및 NFM 나노하이브리드, 전구체인 Ni-Al-LDH/Ni-Fe-LDH, 및 MoS₂ 나노시트의 (A 및 B) HER에 대한 LSV 곡선, (C 및 D) Tafel 그래프, 및 (E) 시간대전류법(chronoamperometric) 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 제 1 측면은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는, 층상 나노하이브리드를 제공한다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 서로 반대의 표면 전하를 가지는 박리된 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 반대로 하전된 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트와 전이 금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide, TMD) 나노시트의 정전기적으로 유도된 자기조립을 통해 층상 나노하이브리드를 합성하는 간단한 프로토콜을 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 박리된 상기 층상 이중 수산화물 및 박리된 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트가 정전기적으로 유도된 자기조립을 통해 재적층된 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트와 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 서로 반대의 표면 전하를 가지는 것일 수 있다. 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트와 상기 층상 이중 수산화물 나노시트가 서로 반대의 표면 전하를 가짐으로써, 정전기적으로 유도된 자기조립을 통해 층상 나노하이브리드를 간단하게 혼성화(hybridization)될 수 있다. 예를 들어, 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트는 음의 표면 전하를 가지는 것일 수 있고, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 양의 표면 전하를 가지는 것일 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card-type)의 구조를 가지는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이 금속 디칼코게나이드와 상기 층상 이중 수산화물의 자기조립에 의한 혼성화에 의하여 카드집 형태의 구조가 형성된 것일 수 있고, 이러한 상기 카드집 형태의 구조로 인한 엮임 대면 상호작용에 의하여 열유도 확산의 범위가 줄어들므로 상기 층상 나노하이브리드는 더욱 향상된 열안정성을 보일 수 있으며, 또한 그 구조로 인하여 화학적 안정성 역시 향상될 수 있다.

- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 메조동공을 포함하는 다공성 층상 나노하이브리드일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조동공을 포함하는 층상 나노하이브리드는 그 횡단면이 균등한 간격을 가지는 평행 정렬된 프린지(fringe) 패턴을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공의 크기는 약 2 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 메조동공의 크기는 약 2 nm 내지 약 30 nm, 약 2 nm 내지 약 25 nm, 약 2 nm 내지 약 20 nm, 약 2 nm 내지 약 15 nm, 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 2 nm 내지 약 5 nm, 약 2 nm 내지 약 3 nm, 약 3 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 25 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있다:
- [0031] [화학식 1]
- [0032] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;
- [0033] 상기 화학식 1에서,
- [0034] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, z 는 0.1 내지 15의 양의 수임.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온으로 이루어진 층상구조를 가지고 상기 화학식 1에서 +2가 금속이온의 일부가 +3가 이온으로 치환되어 금속 이중 수산화염이 양전하를 띠고 있게 된다. 따라서, 물질 전체의 전하를 중성으로 유지하기 위하여 층간의 공간에 음이온(A^{n-})이 안정화되게 된다. 이러한 층상 이중 수산화염은 일반적으로 수용액상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 합성할 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 가시광을 흡수하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이 금속 칼코게나이드 나노시트는 하기 화학식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있다:
- [0039] [화학식 2]
- [0040] TX_2 ;
- [0041] 상기 화학식 2에서,
- [0042] T는 Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, 또는 Pt를 포함하는 전이 금속이고, X는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것임.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TMD의 높은 전기 전도성과 높은 전기 촉매 기능성은 상기 LDH를 위한 유용한 혼성화 매트릭스로서 효과적인 물질이며, 상기 층상 나노하이브리드는 OER-활성 LDH와 HER-활성 TMD 사이의 혼성화가 전체 물 분해의 적용에 적합한 이중기능성 전기 촉매를 생성할 수 있다. 상기 LDH와 상기 TMD 물질간의 친밀한 전자 커플링(coupling)과 화학적 상호작용은 혼성화 효과의 극대화를 통해 이들의 성분들의 박리된 2D 나노시트의 층상 정렬(ordering)에 의해 달성될 수 있다. 또한, 상기 LDH 나노시트 및 상기 TMD 나노시트의 재적층은 각 성분 나노시트의 전기 촉매 성능을 향상시키는데 유리한 표면적의 확장을 가지는 메조동공(mesoporous) 카드집 형태(house-of-cards-type) 적층 구조를 형성한다. 이러한 두 개의 상이한 무기 나노시트의 층간 구조가 상승 작용으로 결합된 기능성을 갖는 새로운 형태의 인공 초격자 물질에 대한 효율적인 경로

를 제공할 수 있다.

- [0045] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 층상 나노하이브리드를 포함하는 전기 촉매로서, 상기 층상 나노하이브리드는 배터리에서 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction)용 촉매 및 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction)용 촉매로서 이중 기능성 촉매 활성을 갖는 것인, 전기 촉매를 제공한다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TMD와 상기 LDH 나노시트간의 삽입(intercalative) 혼성화는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 및 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 대한 신규 이중기능성(bifunctional) 전기 촉매를 탐색하는 효율적인 방법을 제공할 수 있다. 두 개의 반대로 하전된 상기 TMD와 LDH 나노시트 사이의 정전기적 인력은 층상 정렬된 층상 나노하이브리드 초격자(superlattice)를 획득할 수 있다. 이것은 상기 TMD와 상기 LDH 층의 교대적층된(interstratified) 초격자의 첫 번째 예이다. 상기 획득된 헤테로적층된(heterolayered) 나노하이브리드(nanohybrid)는 매우 다공성인 구조와 확장된 표면적을 가지며, 이것은 상기 제적층된 나노시트들의 카드집 형태(house-of-cards-type) 적층을 가지는 층상 나노하이브리드를 제공할 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 따른 상기 층상 나노하이브리드는 현저히 낮은 과전압 및 Tafel 기울기를 갖는 매우 우수한 OER 전기 촉매 성능을 나타내며, 이것은 전구체인 LDH 나노시트, TMD, 및 이들의 물리적 혼합물의 것보다 훨씬 우수하고, 이것은 무기 고체의 전기 촉매 기능을 최적화할 때 삽입 혼성화의 놀라운 장점을 강조한다.
- [0048] 또한, 본원의 구현예들에 따른 층상 나노하이브리드는 전구체인 TMD와 비교하여, 상기 HER에 대해 훨씬 높은 전기 촉매 활성을 나타내며, 상기 층상 나노하이브리드는 신재생 에너지 기술의 잠재 응용 분야에 적합한 고효율 및 우수한 내구성을 지닌 OER 및 HER를 위한 경제적으로 실현 가능한 이중기능성 전기 촉매를 연구하기 위한 신규 분자규모의 혼성화 전략을 제공한다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기 촉매는 상기 배터리의 캐소드(cathode)로서 포함되는 것일 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 이차 전지, 연료 전지, 공기 전지, 또는 황 전지를 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 제 3 측면은, 표면 전하를 가지는 층상 이중 수산화물 나노시트를 함유하는 층상 이중 수산화물 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 함유하는 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 층상 이중 수산화물 나노시트 분산액과 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트를 자기조립시킴으로써 교대로 적층된 초격자 구조의 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하는, 층상 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 서로 반대의 표면 전하를 가지는 박리된 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트 및 박리된 층상 이중 수산화물 나노시트가 교대로 적층된 초격자 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트는 각각 박리되고, 박리된 상기 층상 이중 수산화물 나노시트 및 박리된 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트가 정전기적으로 유도된 자기조립을 통해 제적층되어 층상 나노하이브리드를 제조하는 것일 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트의 몰비는 전하 균형 비율을 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트의 몰비는 약 0.1 내지 약 10인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트와 상기 전이 금속 디칼코게나이드 나노시트의 몰비는 약 0.1 내지 약 10, 약 0.1 내지 약 8, 약 0.1 내지 약 6, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.5 내지 약 10, 약 1 내지 약 10, 약 2 내지 약 10, 약 4 내지 약 10, 약 6 내지 약 10, 또는 약 8 내지 약 10인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-

card-type)의 구조를 가지는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이 금속 디칼코게나이드와 층상 이중 수산화물의 자기조립에 의한 혼성화에 의하여 카드집 형태의 구조가 형성된 것일 수 있고, 이러한 상기 카드집 형태의 구조로 인한 엮기 대 면 상호작용에 의하여 열유도 확산의 범위가 줄어들므로 상기 층상 나노하이브리드는 더욱 향상된 열안정성을 보일 수 있으며, 또한 그 구조로 인하여 화학적 안정성 역시 향상될 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 나노하이브리드는 메조동공을 포함하는 다공성 층상 나노하이브리드일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조동공을 포함하는 층상 나노하이브리드는 그 횡단면이 균등한 간격을 가지는 평행 정렬된 프린지(fringe) 패턴을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조동공의 크기는 약 2 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 메조동공의 크기는 약 2 nm 내지 약 30 nm, 약 2 nm 내지 약 25 nm, 약 2 nm 내지 약 20 nm, 약 2 nm 내지 약 15 nm, 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 2 nm 내지 약 5 nm, 약 2 nm 내지 약 3 nm, 약 3 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 25 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있다:

[0061] [화학식 1]

[0062] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0063] 상기 화학식 1에서,

[0064] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고, M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, z 는 0.1 내지 15의 양의 수임.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온으로 이루어진 층상구조를 가지고 상기 화학식 1에서 +2가 금속이온의 일부가 +3가 이온으로 치환되어 금속 이중 수산화염이 양전하를 띠고 있게 된다. 따라서, 물질 전체의 전하를 중성으로 유지하기 위하여 층간의 공간에 음이온(A^{n-})이 안정화되게 된다. 이러한 층상 이중 수산화염은 일반적으로 수용액상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 합성할 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중 수산화물 나노시트는 가시광을 흡수하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이 금속 칼코게나이드 나노시트는 하기 화학식 2로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있다:

[0069] [화학식 2]

[0070] TX_2 ;

[0071] 상기 화학식 2에서,

[0072] T는 Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, 또는 Pt를 포함하는 전이 금속이고, X는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것임.

[0074] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0076] [실시예]

[0077] <충상 나노하이브리드의 제조>

[0078] 전구체인 Ni-Al-LDH와 Ni-Fe-LDH는, 이전에 보고된 바와 같이, 공침법을 사용하여 질산염 형태로 합성되었다. 모든 경우에서, 해당 금속 질산염 전구체가 사용되었다. $M^{2+}:M^{3+}$ (여기서 $M = Ni, Al$, 및 Fe)의 혼합 몰비는 Ni-Al-LDH 및 Ni-Fe-LDH에 대해 각각 pH 8.0 및 pH 10.0에서 3:1이었다. 두 종류의 LDH 물질의 박리는 N_2 흐름 하에서 1 mg mL^{-1} 의 포름아미드 농도로 전구체 분말을 분산시킴으로써 달성되었다. 박리된 MoS_2 나노시트는, 본 연구원들의 보고된 방법에 따라 벌크 MoS_2 분말의 리튬화-수산화(lithiation-hydroxylation) 반응에 의해 제조되었다. 헤테로적층된 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 Ni-Al-LDH 또는 Ni-Fe-LDH의 포름아미드 분산액 및 박리된 MoS_2 나노시트를 N_2 분위기에서 실온에서 일정한 교반하에서 합성되었다. 상기 재적층된 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 6,000 rpm의 원심분리함으로써 복원되었고, 포름아미드 및 무수 에탄올로 세척되었고, 마지막으로 65°C 에서 24 시간 동안 진공-건조되었다. 박리된 MoS_2 의 계산된 농도는 0.17 mg mL^{-1} 이다. Ni-Al-LDH와 Ni-Fe-LDH의 경우 이들은 각각 0.25 mg mL^{-1} 와 0.21 mg mL^{-1} 이다. MoS_2 와 Ni-Al-LDH의 중량% 비율은 전하 영역 균형(1:1.1), 균형(1:1.4), 및 과량의 LDH(1:1.9)에 기초하여 상기 나노시트의 충상 재적층을 조정하기 위해 다양했다. 상기 수득된 나노하이브리드는 Ni-Al-LDH/ MoS_2 에 대해 NAM-1, NAM-2, 및 NAM-3으로 표시된다. Ni-Fe-LDH/ MoS_2 나노하이브리드 비율은 (1.11), (1:1.3), 및 (1:1.9)이고, 각각 NFM-1, NFM-2, 및 NFM-3으로 표시된다.

[0080] <특성 분석 방법>

[0081] 모든 유형의 나노하이브리드의 결정 구조는 Rigaku D/Max-2000/PC 회절계($Cu K\alpha$ 방사선, 298 K)를 사용하여 분말 XRD 분석으로 조사되었다. 본 실시예의 물질의 결정 형태를 연구하기 위해, FE-SEM(JEOL JSM-6700F) 및 HR-TEM/SAED(Jeol JEM-2100F, 가속 전압 200 kV)가 사용되었다. 본 실시예의 물질의 N_2 흡착-탈착 등온선 측정은 BET 기계(Micromeritics ASAP 2020, 77 K)로 수행되었다.

[0082] 촉매 잉크는 촉매 2 mg과 5 중량% Nafion 용액 20 μL 를 1 시간 동안 초음파로 혼합된 용액 Milli-Q 물/이소프로판올(4/1, v/v)의 2.5 mL에 분산시킴으로써 수득되었다. 작업 전극을 준비하기 위해, 10 μL 의 촉매 잉크가 유리 탄소 전극(직경 3 mm, ALS Co.) 위에 적하되었고 50°C 에서 건조되었다. 백금 와이어, SCE, 및 1.0 M KOH 용액은 각각 상대 전극, 기준 전극, 및 전해질로서 사용되었다. 측정된 포텐셜은 가역 수소 전극(RHE)을 기준으로 정규화되었다. 회전 디스크 전극(rotating disk electrode, RDE), CV, 및 LSV의 모든 실험은 RRDE-3A(ALS Co.)를 회전자(rotator)로서 사용하고 IVIUM 분석기를 일반적인 3-전극 셀로서 사용함으로써 수행되었다. 측정 전에, 질소 가스가 30 분 동안 전해액 내에 버블링되었다. 그런 다음, LSV 곡선이 5 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 0.2 V에서 0.8 V까지 vs. SCE 전극에서 측정되었다. LSV 곡선으로부터 $\log(J)$ 에 대해 과전압 Z 를 플롯함으로써, Tafel 기울기가 수득되었다. 상기 모든 실험은 실온에서 수행되었다. LDH와 해당 나노하이브리드의 안정성을 시험하기 위해, 10 mA cm^{-2} 의 고정 전류 밀도(j)에서 정전류 측정이 수행되었다.

[0084] <특성 분석 결과>

[0085] 도 1A의 상부 패널에 나타난 바와 같이, Ni-Al-LDH- MoS_2 및 Ni-Fe-LDH- MoS_2 (각각 NAM 및 NFM으로 표시됨)의 헤테로적층된 나노하이브리드는 MoS_2 나노시트의 콜로이드 분산액의 Ni-Al-LDH 또는 Ni-Fe-LDH 나노시트로의 첨가에 의해 합성된다. 상기 생성된 나노하이브리드의 물리화학적 특성에 대한 조성의 영향을 조사하기 위해서, 3가지 종류의 LDH/ MoS_2 비율이 적용된다; 1.1(NAM-1)과 1.11(NFM-1)의 영역-균형 비율(area-balanced ratio), 1.4(NAM-2)와 1.35(NFM-2)의 전하-균형 비율(charge-balanced ratio), 및 1.9(NAM-3 및 NFM-3)의 LDH-초과 비율(LDH-excess ratio). 전하-균형 비율을 갖는 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드는 재적층 공정 후에 $-0.15 \sim -0.2 \text{ mV}$ 의 거의 제로 제타 전위를 나타내며, 이것은 전구체 나노시트의 전하 보상을 확인하는 것이다.

- [0086] 상기 수득된 NAM 및 NFM 나노하이브리드의 결정 구조는 분말 X-선 회절 (XRD) 분석을 통해 조사되었다. 도 1B 및 도 1C에 나타난 바와 같이, 전구체인 Ni-Al-LDH 및 Ni-Fe-LDH 물질은 일반적으로 면내(in-plane) (100) 및 (110) 반사뿐만 아니라 강렬한 (001) 반사도를 나타내며, 이것은 육각형 LDH 상의 질산염 형태로 잘 색인될 수 있다. 상기 TMD 상의 전형적인 브래그(Bragg) 반사는 초기 MoS₂ 물질에 대해 식별 가능하다. 전구체 물질과 마찬가지로, 본 실시예의 모든 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 모두 낮은 2θ 영역에 일련의 (001) 피크를 나타내고, 이것은 층상-정렬된 적층 구조의 형성을 나타낸다. 본 실시예의 NAM과 NFM 나노하이브리드의 추정된 기저(basal) 간격 (~1.0-1.3 nm)은 상기 LDH 및 TMD 층의 결정학적 두께의 합계보다 약간 더 작지만 비슷하며, 이것은 이들 두 종류의 나노시트의 교대적층된(interstratification)에 대한 확실한 증거를 제공한다. 본 실시예의 나노하이브리드들의 약간 더 작은 기저 간격은 반대로 하전된 LDH와 TMD 나노시트 사이의 정전기적 인력의 결과에 기인한다. 본 실시예의 나노하이브리드들 중, 상기 전하-균형 조성으로 합성된 NAM-2와 NFM-2는 가장 강하고 가장 급격한 (001) 반사를 나타내며, 두 종류의 나노시트로 구성된 잘 정렬된 헤테로적층된 물질을 형성하는데 전하-균형 조성의 중요성을 강하게 시사한다. 이와는 대조적으로, 전하 보상 음이온 종의 혼입(incorporation)에 의해 발생하는 상기 성분 나노시트들의 더 좋지 못한(poorer) 정렬을 반영하여, 상이한 조성을 가지는 다른 나노하이브리드의 경우보다 더 넓고 더 확산된 XRD 피크가 관찰된다. 상기 (001) 반사 이외에도, 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 MoS₂와 LDH 성분의 원래의 2D 구조의 유지를 분명하게 보여주는 2θ = ~35° 및 ~60°에서 상기 면내 (100)_{MoS2}, (100)_{LDH}, 및 (110)_{LDH} 반사를 나타낸다.
- [0087] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드의 단면 HR-TEM 이미지는 교대로 적층된 LDH 및 MoS₂ 나노시트의 헤테로적층된 초격자의 형성을 명확히 나타낸다. ~0.5-0.51 nm의 더 작은 간격을 갖는 격자 선은 상기 Ni-Al-LDH/Ni-Fe-LDH 층에 해당하는 반면, ~0.62 nm의 더 큰 간격을 갖는 격자 선은 상기 MoS₂ 층으로 할당된다.
- [0088] 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드의 결정 모폴로지 및 공간 원소 분포는 FE-SEM 및 에너지 분산 분광법(EDS)-원소 매핑 분석을 통해 모니터링된다. 도 3에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 일반적으로 시트-같은 결정(crystallite)의 다공성 카드집 형태 적층 구조를 나타내며, 이것은 이들 물질의 높은 다공성을 나타낸다. 어떠한 공간 분리 없이 LDH와 MoS₂ 나노시트의 균일한 혼합은 본 실시예의 나노하이브리드들의 전체 영역에서 니켈, 알루미늄, 철, 몰리브덴, 및 황 원소의 균일한 분포에 의해 확인된다 (도 3B 및 도 3D 참조).
- [0089] 본 실시예의 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드의 표면적 및 동공 구조는 N₂ 흡착-탈착 등온선 측정을 통해 측정된다. 도 4A 및 도 4C에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 $p/p_0^{-1} > 0.45$ 에서 뚜렷한 히스테리시스(hysteresis)를 나타내고 $p/p_0^{-1} < 0.4$ 에서 무시할만한 N₂ 흡착을 나타내며, 대부분의 다공성은 나노시트의 카드집 형태 적층 구조에 의해 형성된 메조동공에 기인한다고 강조한다. 이 결과는 FE-SEM 결과와 상당히 일치한다 (도 3). 전하-균형 조성을 갖는 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드의 관찰된 등온선은, 좁고 넓은 단면 및 상호연결 채널을 갖는 잘 정렬된 동공의 존재를 반영하여 IV-형 및 H2-형 히스테리시스로 분류될 수 있다. 반대로, 전하-불균형 조성을 갖는 다른 나노하이브리드는 일반적으로 슬릿-형태의 동공을 가지는 평판-같은 입자의 응집체로부터 유래한 H3-형 히스테리시스 루프(loop)를 나타낸다. 이러한 발견은 이러한 물질들이 상기 전하-균형 조성을 갖는 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드보다 더 개방적이고 덜 규칙적인 동공 구조를 가지고 있음을 강력하게 시사한다.
- [0090] Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식에 근거한 표면적 계산에 따르면, 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 NAM-1, NAM-2, NAM-3, NFM-1, NFM-2, 및 NFM-3에 대해 각각 49.6, 65.6, 34.8, 56.7, 72.3, 및 41.9 m² g⁻¹의 확장된 표면적을 가지며, 이것들은 전구체 나노시트의 표면적 (Ni-Al-LDH, Ni-Fe-LDH, 및 MoS₂에 대해 각각 33.7, 38.4, 및 12.3 m² g⁻¹)보다 더 넓다. 본 실시예의 나노하이브리드들의 동공 크기 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 평가된다. 도 4B 및 도 4D에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 모든 재적층된 나노하이브리드들은 평균 직경이 ~4-7 nm인 메조동공을 나타내며, 이것은 FE-SEM 결과로부터 나타난 바와 같이, 재적층된 나노시트의 카드집 형태 적층으로부터 기인한다. 상기 전하-균형 조성을 갖는 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드는 다른 나노하이브리드들 보다 좁은 공극 크기 분포를 가지며, 이것은 형성자(former)의 더 많은 정렬된 동공 구조를 반영한다. 이 결과는 전하-보상 이온 종의 개입 없이 상기 전하-균형 비율에서 반대로 하전된

LDH 및 MoS₂ 나노시트의 단단한 적층 구조의 형성에 기인한다.

[0091] 본 실시예의 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 각 성분의 전기 촉매 기능성에 대한 삽입 혼성화의 영향을 조사하기 위해, OER 및 HER 모두에 대한 전기 촉매로서 시험된다. 상기 나노하이브리드의 OER 촉매 활성은 기준 전극으로서 포화 칼로멜 전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하는 표준 3 전극 시스템에서 N₂ 흐름하에서 1 M KOH 수용액에서 5 mV s⁻¹의 스캔 속도로 평가된다. 도 5a는, Ni-Al-LDH/Ni-Fe-LDH와 MoS₂의 경우와 비교하여, 상기 NAM/NFM 나노하이브리드의 선형 스위프 전압전류법 (linear sweep voltammetry, LSV) 곡선을 나타낸다. MoS₂뿐만 아니라 전구체인 Ni-Al-LDH 및 Ni-Fe-LDH와 비교하여, 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 더 작은 과전압 및 더 큰 전류 밀도로 훨씬 우수한 OER 전기 촉매 활성을 나타내며, 이것은 LDH의 전기 촉매 기능성에서 MoS₂와의 혼성화의 현저한 장점을 강조한다.

[0092] 도 5A 및 도 5D에 나타난 바와 같이, 상기 NAM과 NFM 나노하이브리드는 상기 전구체 Ni-Al-LDH (0.45 V), Ni-Fe-LDH (0.37 V), 및 MoS₂ (0.56 V)보다 0.31-0.38 V 및 0.25-0.36 V의 더 작은 과전압을 나타낸다. 상기 전구체 나노시트의 OER 동역학에 대한 혼성화의 영향을 조사하기 위해, 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드의 Tafel 기울기는 각각 56-65 mV decade⁻¹ 및 45-56 mV decade⁻¹로 계산된다. 도 5B 및 도 5E에 나타난 바와 같이, 이 값들은 전구체 Ni-Al-LDH (71 mV decade⁻¹), Ni-Fe-LDH (62 mV decade⁻¹), 및 MoS₂ (76 mV decade⁻¹)의 값보다 더 작으며, 이것은 상기 두 나노시트의 삽입 혼성화 시 OER 동역학의 향상을 분명하게 나타낸다. LDH의 상기 OER 기능성에 대한 혼성화의 유리한 효과를 더욱 검증하기 위해, 연구 중인 모든 물질의 내구성을 비교하기 위해서 안정성 테스트를 실행하였다. 도 5C 및 도 5F에 나타난 바와 같이, 상기 모든 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 작업 포텐셜(working potential)의 높은 안정성을 나타내며, 이것은 최대 ~15,000 초보다 짧은 작동 포텐셜의 급격한 증가를 나타내는 상기 LDH 및 MoS₂ 전구체와는 현저한 대조를 이룬다. 본 실시예의 나노하이브리드들 중에서, 전하-균형 조성을 가지는 상기 NAM-2와 NFM-2 나노하이브리드는 일반적으로 43,000 초 이상까지도 현저한 변화 없이 우수한 전기화학적 안정성을 나타내며, 이것은 헤테로적층된 나노하이브리드의 전기 촉매 내구성을 향상시키는 것에서 LDH와 MoS₂ 층의 친밀한 교대적층의 중요한 역할을 강조한다.

[0093] 또한, 상기 MoS₂ 물질은 유망한 HER 전기 촉매 중 하나이기 때문에, 본 실시예의 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드는 HER에 대한 전기 촉매로서 시험된다. 도 6A 및 도 6B는 상기 전구체인 Ni-Al-LDH, Ni-Fe-LDH, 및 MoS₂ 나노시트 뿐만 아니라, 상기 NAM 및 NFM 나노하이브리드에 의해 유도된 HER에 대한 LSV 곡선을 도시한다. 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 상기 전구체 MoS₂보다 현저히 우수한 HER 전기 촉매 기능성을 나타내며, 이것은 상기 MoS₂의 HER 활성에 대한 LDH와의 혼성화의 유익한 효과를 강조한다. 상기 OER 테스트의 경우와 같이, 전하-균형 조성을 가지는 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드는 다른 나노하이브리드 및 MoS₂보다 더 작은 과전압으로 더 많은 전기 촉매적 활성을 나타내며, 이것은 본 실시예의 상기 하이브리드의 상기 HER 전기 촉매 성능을 최적화하는데 있어서 전하 균형 및 적층 순서의 결정적인 역할을 나타낸다. 본 실시예의 물질들의 HER 동역학은 또한 Tafel 기울기를 측정하여 측정된다. 도 6C 및 도 6D에 나타난 바와 같이, 상기 모든 NAM과 NFM 나노하이브리드는 상기 전구체 MoS₂ (129 mV decade⁻¹)와 비교하여 각각 67-91 mV decade⁻¹과 82-107 mV decade⁻¹의 더 작은 Tafel 기울기를 나타낸다. 도 6E의 상기 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드 및 MoS₂의 내구성 테스트에 따르면, 상기 NAM-2 및 NFM-2 나노하이브리드는 36,000 초의 장기 테스트 동안 우수한 내구성을 나타낸다. 이들 물질과 비교하여, 전구체인 MoS₂는 HER 활성의 느리지만 연속적인 감소를 나타내며, LDH 나노시트와의 혼성화 시 안정성의 향상을 나타낸다. 산성 조건에서 본 실시예의 삽입 나노하이브리드의 우수한 내구성은 친밀하게 혼성된 헤테로적층된 초격자의 향상된 안정성에 대한 증거로서 간주될 수 있다.

[0095] <결론>

[0096] TMD와 LDH 나노시트간의 삽입(intercalative) 혼성화는 OER 및 HER에 대한 신규 이중기능성(bifunctional) 전기 촉매를 탐색하는 효율적인 방법을 제공할 수 있다. 두 개의 반대로 하전된 MoS₂와 LDH 나노시트 사이의 정전기적 인력은 층상 정렬된 NAM 및 NFM 초격자(superlattice)를 수득한다. 이것은 TMD와 LDH 층의 교대적층된

(interstratified) 초격자의 첫 번째 예이다. 상기 수득된 헤테로적층된(heterolayered) 나노하이브리드(nanohybrid)는 매우 다공성인 구조와 확장된 표면적을 가지며, 이것은 상기 제적층된 나노시트의 카드집 형태(house-of-cards-type) 적층에 기인한다. 본 실시예의 상기 나노하이브리드들 중, 전하-균형 조성을 가지는 본 실시예의 상기 NFM-2 나노하이브리드는 0.25 V의 현저히 낮은 과전압 및 $45 \text{ mV decade}^{-1}$ 의 Tafel 기울기를 갖는 매우 우수한 OER 전기 촉매 성능을 나타내며, 이것은 전구체인 LDH 및 MoS_2 나노시트, 및 이들의 물리적 혼합물의 것보다 훨씬 우수하고, 이것은 무기 고체의 전기 촉매 기능을 최적화할 때 삽입 혼성화의 놀라운 장점을 강조한다. 전구체인 MoS_2 와 비교하여, 이 물질은 HER에 대해 훨씬 높은 전기 촉매 활성을 나타내며, 이것은 혼성화의 유익한 역할을 확인한다. 이 연구는 신재생 에너지 기술의 잠재 응용 분야에 적합한 고효율 및 우수한 내구성을 지닌 OER 및 HER를 위한 경제적으로 실현 가능한 이중기능성 전기 촉매를 연구하기 위한 신규 분자 규모의 혼성화 전략을 제공한다.

[0098]

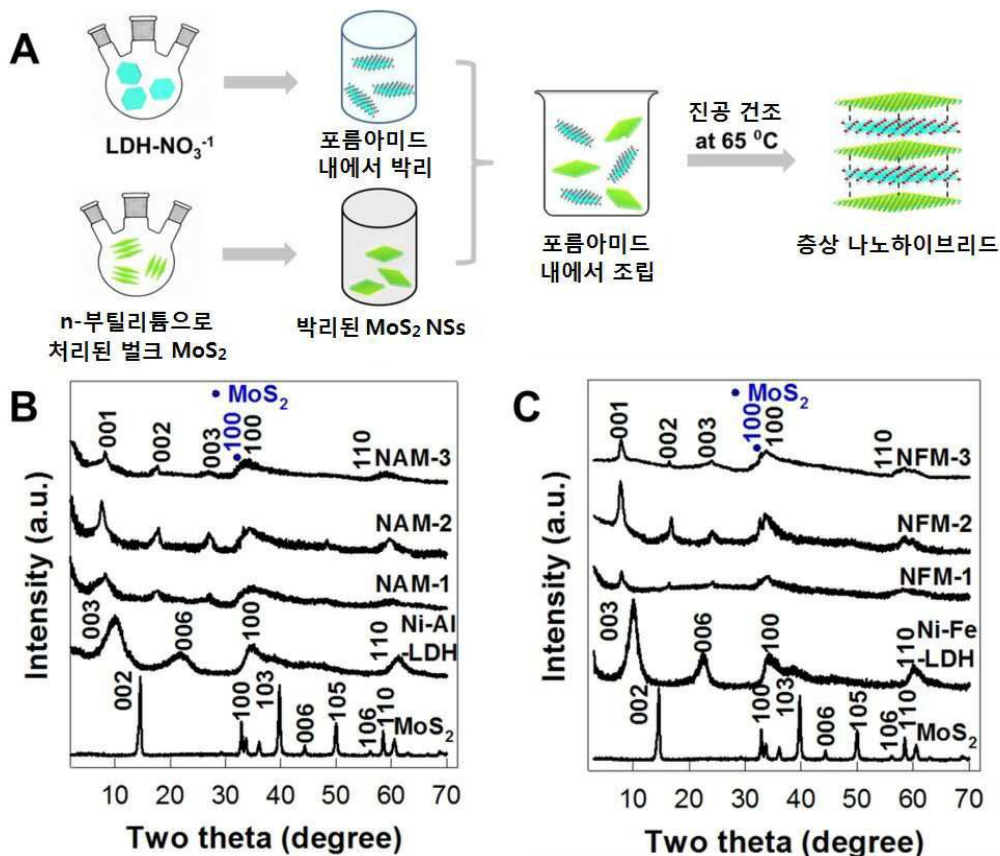
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0099]

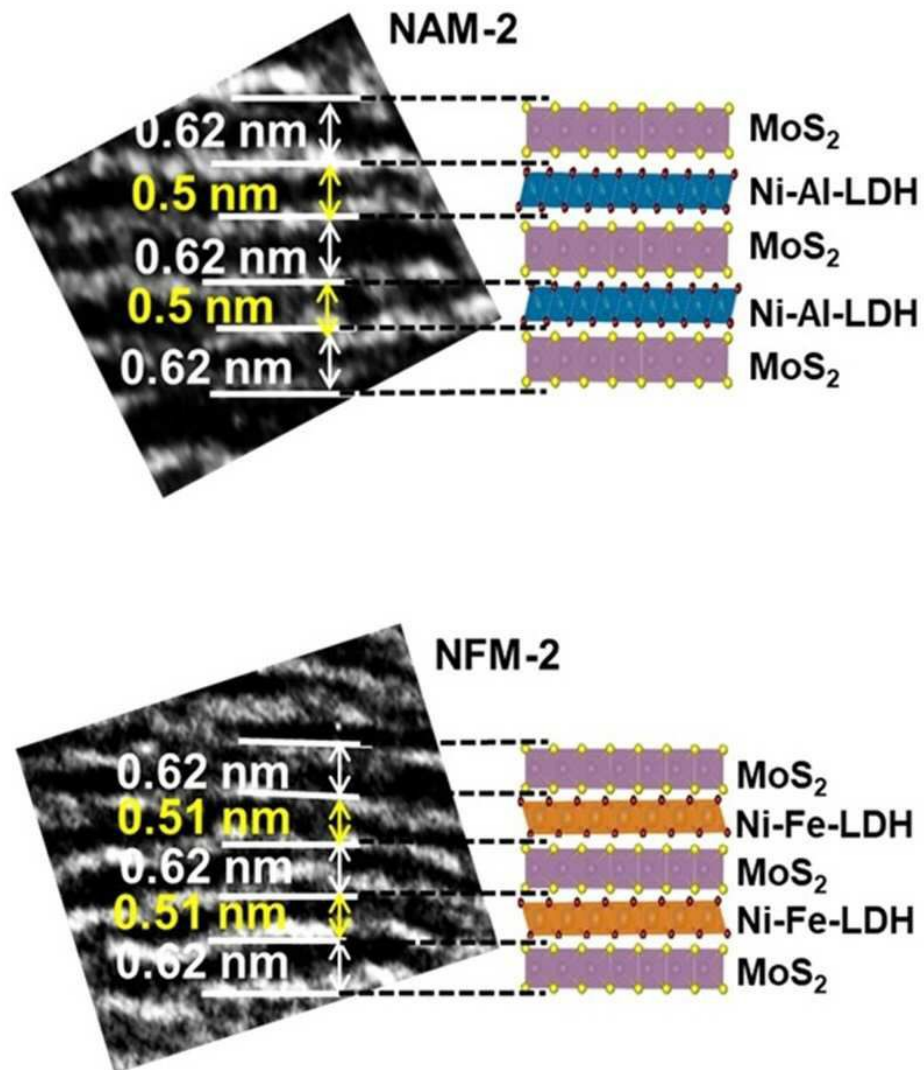
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

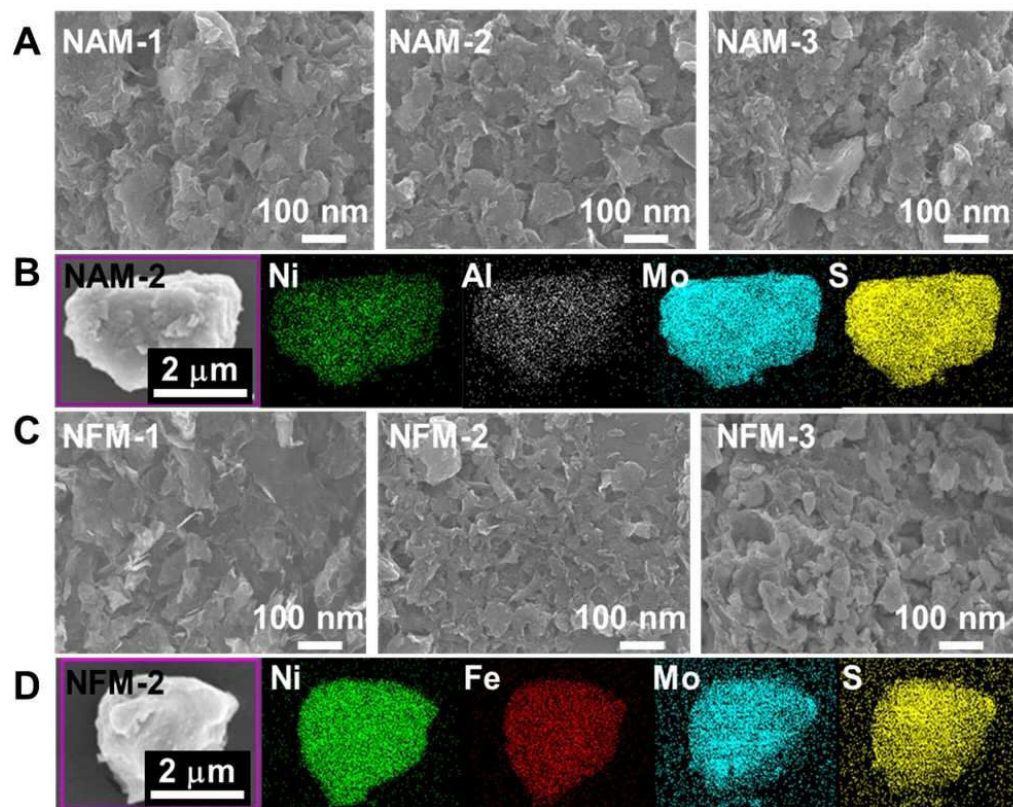
도면1



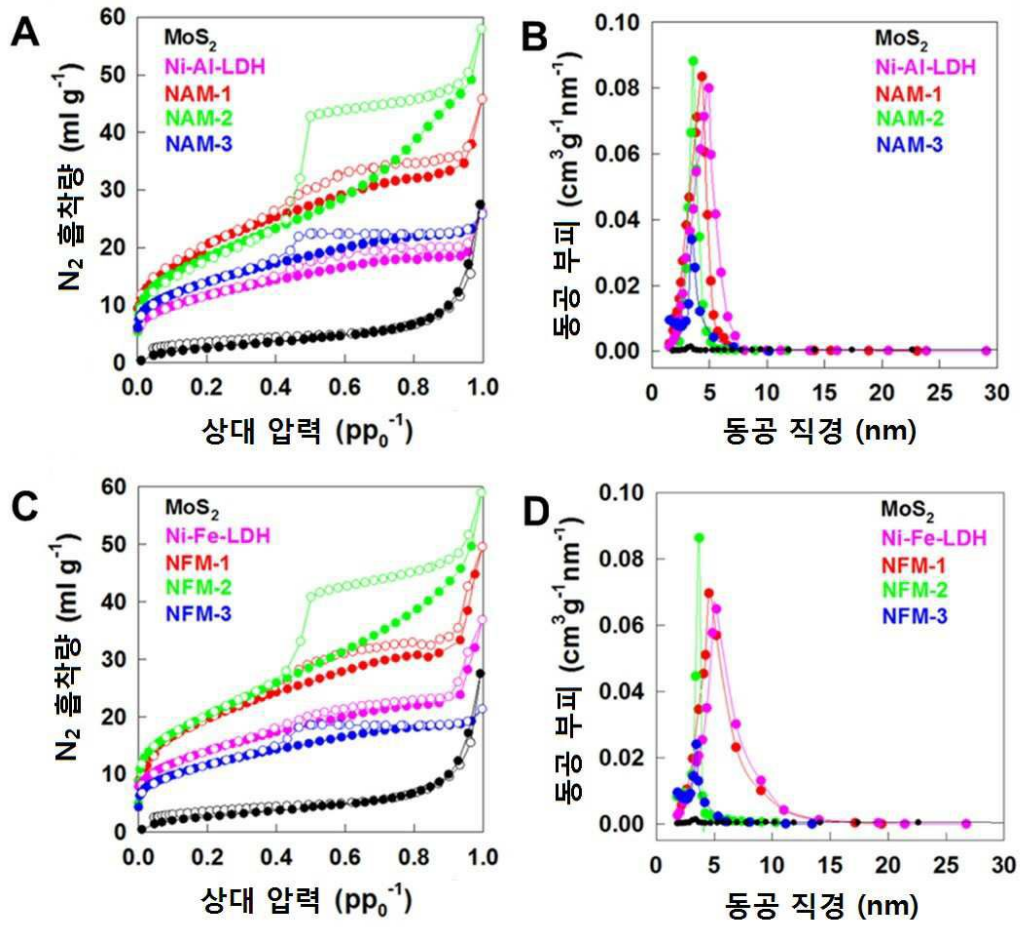
도면2



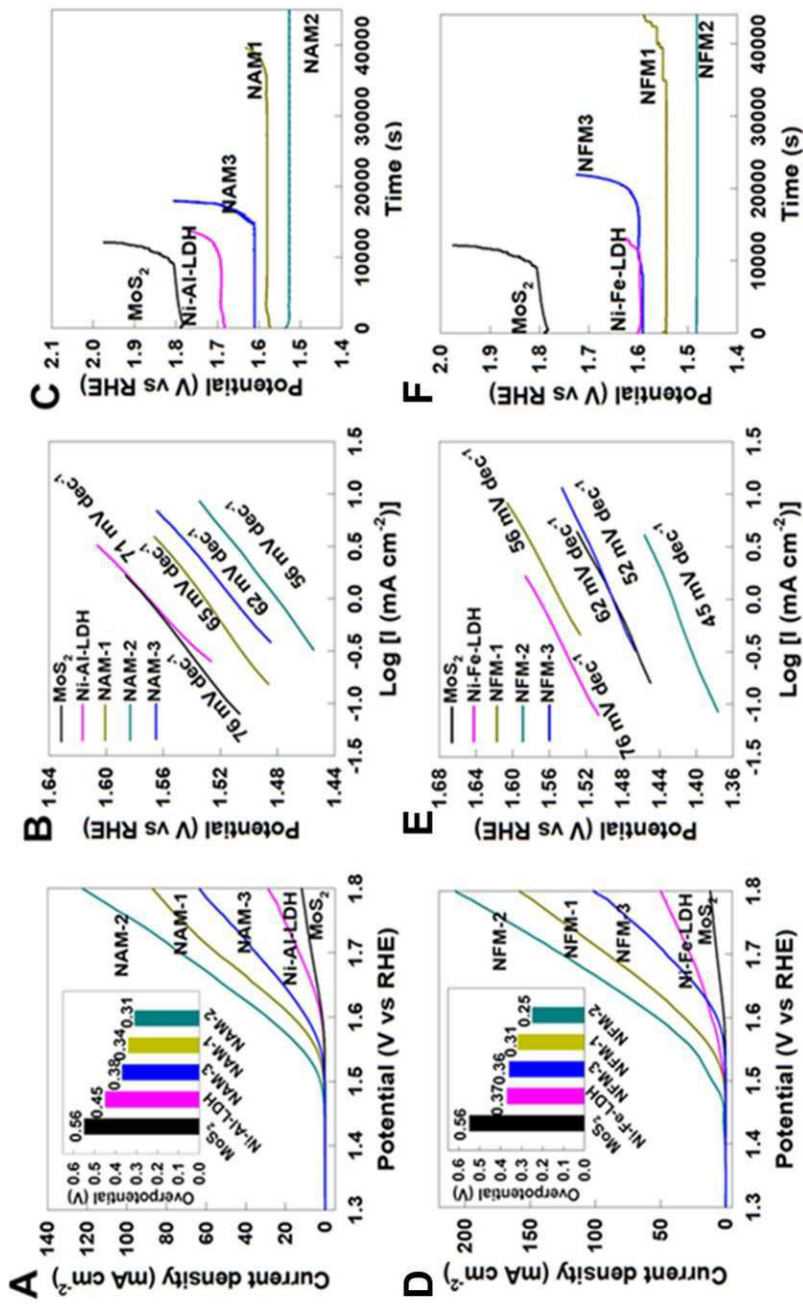
도면3



도면4



도면5



도면6

