



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월14일
(11) 등록번호 10-1866865
(24) 등록일자 2018년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/06 (2006.01) C01B 3/04 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
C01B 3/042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0012031
(22) 출원일자 2017년01월25일
심사청구일자 2017년01월25일
(56) 선행기술조사문헌
ACS CATAL. 2016, 6, 532-541*
KR1020150114006 A*
KR1020150020145 A*
KR1020150081191 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
진 샤오안
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

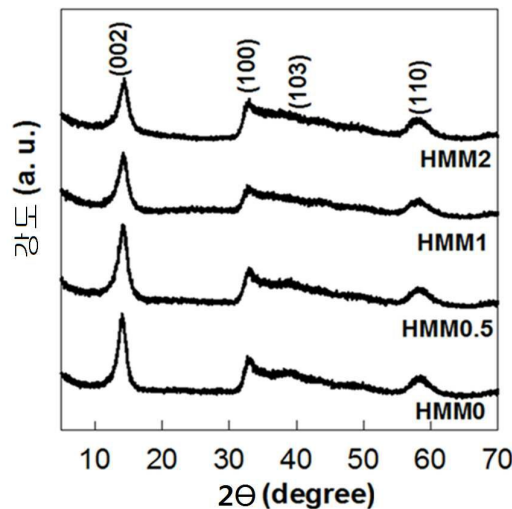
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 나노시트 혼성체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매

(57) 요약

박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 소량의 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 혼성화됨으로써, 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 재적층이 방지되고, 활성자리가 많이 노출되도록 하는 효과를 갖는 나노시트 혼성체, 상기 나노시트 혼성체의 제조 방법, 및 상기 나노시트 혼성체를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 45/02 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

C01B 2203/1029 (2013.01)

C01B 2203/1088 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)

연구과제명 박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트-함유 용액 및 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼합함으로써 나노시트 혼성체를 형성하는 것을 포함하는, 나노시트 혼성체의 제조 방법으로서,

상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 보다 더 적은 양으로서 혼합되며,

상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 사이에 삽입되어 재적층을 방지하는 것인,

나노시트 혼성체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속은 Zn, Mo, Ti, Re, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노시트 혼성체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속은 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노시트 혼성체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트-함유 용액은, 제 1 금속 칼코겐화물을 알킬리튬 용액과 반응시킨 후 용매에 분산시켜 제조되는 것인, 나노시트 혼성체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는, 제 2 금속-함유 용액, 과산화수소, 및 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액을 혼합하여 제조되는 것인, 나노시트 혼성체의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 형성된 나노

시트 혼성체를 포함하며,
다공성 구조를 갖는, 나노시트 혼성체로서,
상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 보다 더 적은 양으로서 혼합되며,
상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 사이에 삽입되어 제적층을 방지하는 것인,
나노시트 혼성체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 제 1 금속은 Zn, Mo, Ti, Re, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 나노시트 혼성체.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
상기 제 2 금속은 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 나노시트 혼성체.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 나노시트 혼성체를 포함하는, 수소-발생 반응용 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 수소-발생 반응은 물의 전기 분해 반응을 포함하는 것인, 수소-발생 반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 나노시트 혼성체, 상기 나노시트 혼성체의 제조 방법, 및 상기 나노시트 혼성체를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소가 미래에 화석연료의 대체에너지로 주목 받으면서 수소 생산 및 저장 연구가 활발히 진행 되고 있다. 이를 위하여 수소 저장 합금, 수소 저장 탱크, 수소 발생 촉매 등의 활용이 제안되고 있다. 이중 수소 저장 합금의 경우 수소 저장 용량의 한계 및 내구성의 열화가 발생되고 있다. 수소 저장 탱크의 경우, 화재/폭발 안전성이 취약하다. 이에 따라, 필요에 의하여 수소를 생산하는 수소 발생 촉매를 활용한 수소 공급 방안이 주목 받고 있다.

[0003] 수소 발생 촉매에 의하여 수소를 공급하는 방법은 수소 발생 촉매와 전해질 용액 하에서 H^+ 을 환원시켜 수소를 발생시킨다. 이 때 수소 발생 촉매는 백금, 알루미늄, 마그네슘, 코발트, 니켈 혹은 이들의 합금화된 촉매, $NaBH_4$ 등을 활용하고 있다. 지금까지 백금이 가장 우수하다고 알려져 있지만 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있고 에너지 효율이 낮은 점이 있다. 이를 대체하기 위해서 성능이 우수하면서도 값 싼 촉매 개발이 시급하다.

[0004] 대한민국 등록특허 제10-1495755호는, 수소 발생 촉매, 수소 발생 장치 및 그 제조방법에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 나노시트 혼성체, 상기 나노시트 혼성체의 제조 방법, 및 상기 나노시트 혼성체를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트-함유 용액 및 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼합함으로써 나노시트 혼성체를 형성하는 것을 포함하는, 나노시트 혼성체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 형성된 나노시트 혼성체를 포함하며, 다공성 구조를 갖는, 나노시트 혼성체를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 나노시트 혼성체를 포함하는, 수소-발생 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 소량의 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 혼성화됨으로써, 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 재적층이 방지되고, 활성자리가 많이 노출되도록 하는 효과를 가진다.

[0011] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 혼성체의 제조 방법에 의하면, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트와 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면 성질이 유사하며, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는 표면에 음의 전하를 띄어 콜로이드 상태일 때 안정하게 존재할 수 있으며, 이에 따라, 이들의 혼성화 시 양의 전하를 띄는 이온과 재조합함으로써 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 재적층 방지 효과를 더 향상시킬 수 있다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 혼성체를 이용하여 촉매를 제조함으로써 우수한 수소 발생 반응용 촉매 활성을 가지며 종래의 백금 촉매보다 저렴한 수소 발생 반응용 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 나노시트 혼성체의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 나노시트 혼성체의 전자 주사 현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 나노시트 혼성체의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 나노시트 혼성체의 원소 맵핑 데이터이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 나노시트 혼성체의 마이크로 라만 데이터이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 나노시트 혼성체를 포함하는 촉매의 수소-발생 반응 활성 데이터를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 “할로겐”은 주기율표의 17 족에 속하는 할로겐 원소가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트-함유 용액 및 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트를 혼합함으로써 나노시트 혼성체를 형성하는 것을 포함하는, 나노시트 혼성체의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속은 Zn, Mo, Ti, Re, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 예를 들어, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트는 MoS_2 , TiS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , MoTe_2 , WTe_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , ReSe_2 , SnS_2 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속은 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 , RuO_2 , CoO_2 , TiO_2 , V_2O_5 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 혼성체는 두 종류의 박리화된 나노시트가 혼성화됨으로써 나노시트들의 재적층이 방지되고 다공성 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 혼성체의 제조 방법에 있어서, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트-함유 용액은, 제 1 금속 칼코겐화물을 알킬리튬 용액과 반응시킨 후 용매에 분산시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬리튬은 n-부틸리튬을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 칼코겐화물과 상기 알킬리튬 용액과의 반응은 상온에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 반응은 약 30 시간 내지 약 80 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 반응은 약 24 시간, 약 48 시간, 또는 약 72 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 반응은 불활성 분위기 하에서 수행되는

것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 불활성 분위기 하에서 수행되는 것은, 질소 기체, 아르곤 기체, 네온 기체, 헬륨 기체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 불활성 기체를 포함하는 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 아르곤 기체 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 칼코겐화물과 상기 알킬리튬 용액과의 반응 후 제 1 금속 칼코겐화물을 형성하고, 상기 제 1 금속 칼코겐화물로부터 상기 알킬리튬을 세척한 후 건조시킨 후, 용매에 분산시켜 초음파에 의해 박리화함으로써 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 용매는 증류수를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 혼성체의 제조 방법에 있어서, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는, 제 2 금속-함유 용액, 과산화수소, 및 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액을 혼합하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 후 원심분리하여 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트를 침전물로서 수득하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트를 제조하기 위한 상기 혼합은 약 10 시간 내지 약 30 시간 동안 혼합용액을 교반시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합은 약 5 시간, 약 12 시간, 약 24 시간, 또는 약 30 시간 동안 진행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 교반은 상온에서 진행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속-함유 용액은 할로겐화 제 2 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드에 포함된 알킬의 탄소수는 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide), 또는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 혼성체는 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 혼성체는 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트와 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 정전기적 인력에 의해 혼성화 된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 0 중량% 초과 내지 약 10 중량% 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 8 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 8 중량% 인 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 따른 상기 나노시트 혼성체를 촉매 용도로 사용시, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 촉매 활성이 현저히 감소될 경우가 있다. 이는, 상기 촉매 활성은 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트에서 대부분 기인하는 것이고, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트를 소량 첨가하면 혼성화 물질의 다공성을 제어할 수 있고 금속 칼코겐화물의 적층을 방지할 수 있어 촉매 활성을 향상시킬 수 있지만, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 같은 질량에서의 활성이 높은 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 함량이 적어지면서 전체적인 활성은 낮아질 수 있다.

[0043] 본원의 제 2 측면은, 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 형성된 나노시트 혼성체를 포함하며, 다공성 구조를 갖는, 나노시트 혼성체를 제공한다.

[0044] 본 측면에 따른 상기 나노시트 혼성체의 제조 방법은 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수

있다.

- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속은 Zn, Mo, Ti, Re, Sn, Cd, W, Pb, Bi, Zr, Nb, Ge, Ga, In, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트는 MoS_2 , TiS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , MoTe_2 , WTe_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , ReSe_2 , SnS_2 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속은 Ti, Ru, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, V, Zn, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트는 MnO_2 , RuO_2 , CoO_2 , TiO_2 , V_2O_5 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트보다 더 적은 양으로서 혼합되며, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 사이에 삽입되어 재적층을 방지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 혼성체는 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트와 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 정전기적 인력에 의해 혼성화 된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 0 중량% 초과 내지 약 10 중량% 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 8 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 8 중량% 인 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 따른 상기 나노시트 혼성체를 촉매 용도로 사용시, 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 촉매 활성이 현저히 감소될 경우가 있다. 이는, 상기 촉매 활성은 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트에서 대부분 기인하는 것이고, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트를 소량 첨가하면 혼성화 물질의 다공성을 제어할 수 있고 금속 칼코겐화물의 적층을 방지할 수 있어 촉매 활성을 향상시킬 수 있지만, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 같은 질량에서의 활성이 높은 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 함량이 적어지면서 전체적인 활성은 낮아질 수 있다.
- [0054] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 나노시트 혼성체를 포함하는, 수소-발생 반응용 촉매를 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 나노시트 혼성체에 대하여, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 기재된 내용이 동일하게 적용될 수 있다.
- [0055] 상기 나노시트 혼성체는 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트 사이에 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 삽입되어 형성된 나노시트 혼성체를 포함하며, 다공성 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트보다 더 적은 양으로서 혼합되며, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트가 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 사이에 삽입되어 재적층을 방지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트 혼성체는 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트와 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트가 정전기적 인력에 의해 혼성화 된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 0 중량% 초과 내지 약 10 중량% 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 박리화된 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 중량에 대한 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 8 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%,

또는 약 5 중량% 내지 약 8 중량% 인 것일 수 있다.

[0059] 상기 박리화된 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 수소-발생 반응용 촉매 활성이 현저히 감소될 경우가 있다. 이는, 상기 수소-발생 반응용 촉매 활성은 상기 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트에서 대부분 기인하는 것이고, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트를 소량 첨가하면 혼성화 물질의 다공성을 제어할 수 있고 금속 칼코겐화물의 적층을 방지할 수 있어 촉매 활성을 향상시킬 수 있지만, 상기 제 2 금속 산화물 나노시트의 중량 비율이 10 중량%를 초과할 경우 같은 질량에서의 활성이 높은 제 1 금속 칼코겐화물 나노시트의 함량이 적어지면서 전체적인 활성은 낮아질 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소-발생 반응은 물의 전기 분해 반응을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 따른 나노시트 혼성체를 이용한 수소-발생 반응용 촉매는 우수한 수소 발생 활성을 가지며 종래의 백금 촉매보다 저렴한 수소 발생 반응용 촉매를 제공할 수 있다.

[0063] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0066] <박리화된 MoS₂ 나노시트의 제조>

[0067] MoS₂ 0.3 g (Sigma Aldrich)을 1.6 M의 n-부틸리튬(Sigma Aldrich) 30 mL에 넣고 불활성 분위기에서 72 시간 동안 상온에서 반응시켜 MoS₂ 나노시트를 제조하였다. 그 후 헥산 (JUNSEI)을 이용하여 상기 제조된 MoS₂ 나노시트로부터 과량의 n- 부틸리튬을 세척하고 진공 조건 하에서 건조시켰다. 건조된 샘플 0.1 g을 취해서 100 mL 증류수에 분산시켜서 한 시간 동안 초음파 (Branson 5510)에 의해 박리화시켰다.

[0069] <박리화된 MnO₂ 나노시트의 제조>

[0070] 20 mL의 0.6 M 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide; Sigma Aldrich)와 3 wt%의 H₂O₂ (삼전시약)에 0.3 M의 MnCl₂·H₂O (Sigma Aldrich) 10 mL를 같이 혼합하고 하루 동안 상온에서 교반시켰다. 교반된 용액을 원심분리기에 돌린 후 침전물을 여과하여 박리화된 MnO₂ 나노시트를 수득하였다.

[0072] <나노시트 혼성체의 제조>

[0073] 먼저 제조된 상기 박리화된 MoS₂ 나노시트-함유 용액과 상기 박리화된 MnO₂ 나노시트를 혼합하고 0.1M HCl 용액을 이용하여 재적층시킨 후 수득된 침전물을 에탄올과 물로 충분히 세척하여 건조시켜 나노시트 혼성체를 제조하였다. 본 실시예에서는, 하기와 같이 상기 나노시트 혼성체 제조시 MoS₂에 대한 MnO₂의 중량%를 다양하게 하여 샘플들을 제조하였으며, 하기와 같이 표기하였다.

[0074] HMM0 : MoS₂ 나노시트만 포함 (비교예)

[0075] HMM0.5 : MnO₂ / MoS₂ = 0.5 중량%

[0076] HMM1 : MnO₂ / MoS₂ = 1 중량%

[0077] HMM2 : MnO₂ / MoS₂ = 2 중량%

[0078] H-MnO₂: MnO₂ 나노시트만 포함 (비교예)

[0080] [실험예]

[0081] 실험예 1: 나노시트 혼성체의 특성 분석

[0082] 상기 실시예로부터 제조된 나노시트 혼성체들의 물성을 확인하기 위하여, 분말 X-선 회절 분석, 전자주사현미경 (FE-SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 이미지 측정, 원소 맵핑 및 라만 분석을 수행하였다.

[0084] 도 1은, 상기 합성한 물질들의 분말 X-선 회절패턴이다. 모든 샘플들은 MoS₂ 피크를 나타내며, 박리화된 MnO₂

피크는 나타나지 않았는데, 이는 소량의 층상 MnO_2 나노시트가 박리화된 MoS_2 나노시트 사이에 골고루 분포되어 있는 것임을 나타낸다.

[0085] 도 2는, 전자주사현미경 이미지(FE-SEM)이고, 도 3은, 투과전자현미경 이미지 (TEM)이미지이다. 모든 샘플 이미지를 통하여 박리화된 나노시트 모양을 가지고 있고 다공성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 도 4는, 원소 맵핑 데이터를 나타낸다. 샘플들 중 HMM2를 분석한 결과로서, Mo, S, Mn, O가 모두 골고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라, 제조된 나노시트 혼성체에서 MoS_2 와 MnO_2 가 잘 섞여 있음을 알 수 있다.

[0087] 도 5는, 마이크로 라만 분석 데이터이다. 모든 샘플들은 전형적인 MoS_2 라만 피크를 나타내고 MnO_2 와 혼성화 한 비율이 클수록 E_{2g}^1 피크는 위치 변화가 없는 반면 A_{1g} 피크는 적색 편이(red shift)가 일어 나는 것을 알 수 있다. E_{2g}^1 는 Mo와 S는 면 내 진동 모드(in-plane vibration mode)이고, A_{1g} 는 S의 면 외 진동 모드(out-of-plane vibration mode)이므로, A_{1g} 피크가 이동한 것은 MnO_2 나노시트와의 혼성화가 MoS_2 나노시트들의 적층을 막아 준 것임을 알 수 있다. 또한, 이것은 MnO_2 나노시트와의 혼성화를 통해 MoS_2 의 활성자리가 증가되는 것을 의미한다.

[0089] 실험예 2: 수소-발생 반응용 촉매 성능 측정

[0090] 상기 실시예에서 수득된 나노시트 혼성체 4 mg을 취하여 0.8 mL의 3차 증류수와 0.2 mL의 이소프로판올(삼전시약) 혼합 용액에 넣은 후, 5 wt%의 나피온 (Sigma-Aldrich) 용액 20 μL 을 추가하여 초음파(Branson 5510)를 통해 분산시켰다. 상기 분산시킨 용액 10 μL 를 취하여 유리상 탄소(glassy carbon, GC) 회전 디스크 전극(rotating disk electrode, RDE; ALS 사)에 샘플링하여 수소-발생 반응용 촉매를 제조하였다. 기준전극으로는 SCE 전극을 사용하였으며, 상대전극으로 Pt 와이어를 사용하였다. RRDE-3A 회전 링 디스크 전극 장치(rotating ring disk electrode apparatus; ALS 사)를 이용하여 수소 발생 반응에 대한 촉매 활성을 테스트하였다.

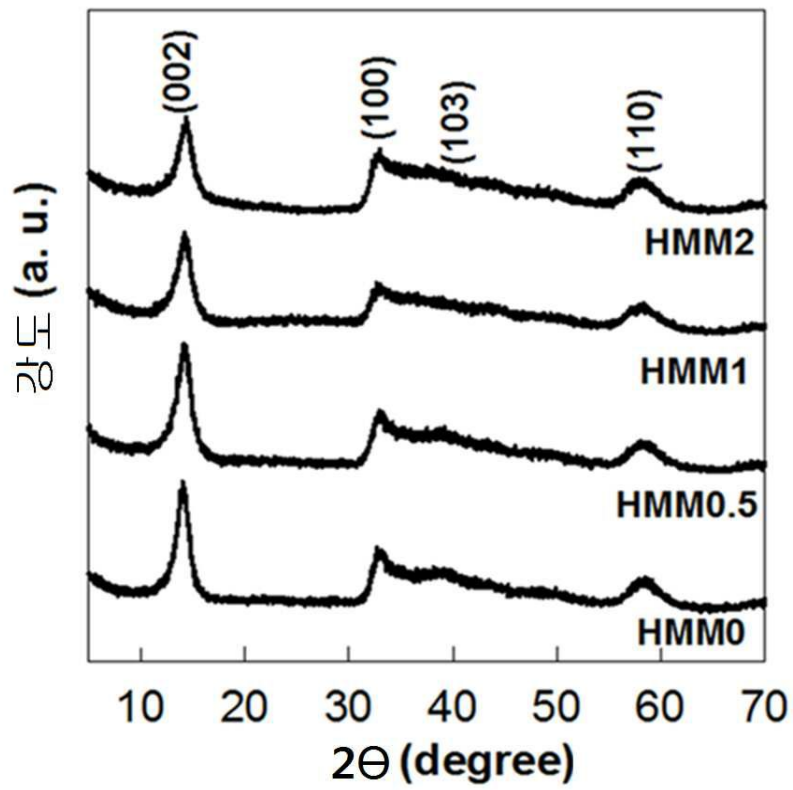
[0092] 도 5는, 수소-발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 촉매 활성 측정에 대한 결과 데이터이다. 모든 샘플은 0.5 M H_2SO_4 용액에서 측정하였고, 스캔 속도(scan rate)는 5 mV/s로 측정하였다. 모든 혼성체 샘플은 MnO_2 를 혼성화 하지 않은 HMMO 보다 더 높은 개시 전압(onset potential)을 나타내었다. 이를 통하여, 박리화된 MnO_2 나노시트와 혼성화한 후 촉매활성이 현저히 증가되었음을 확인 할 수 있다.

[0094] 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.

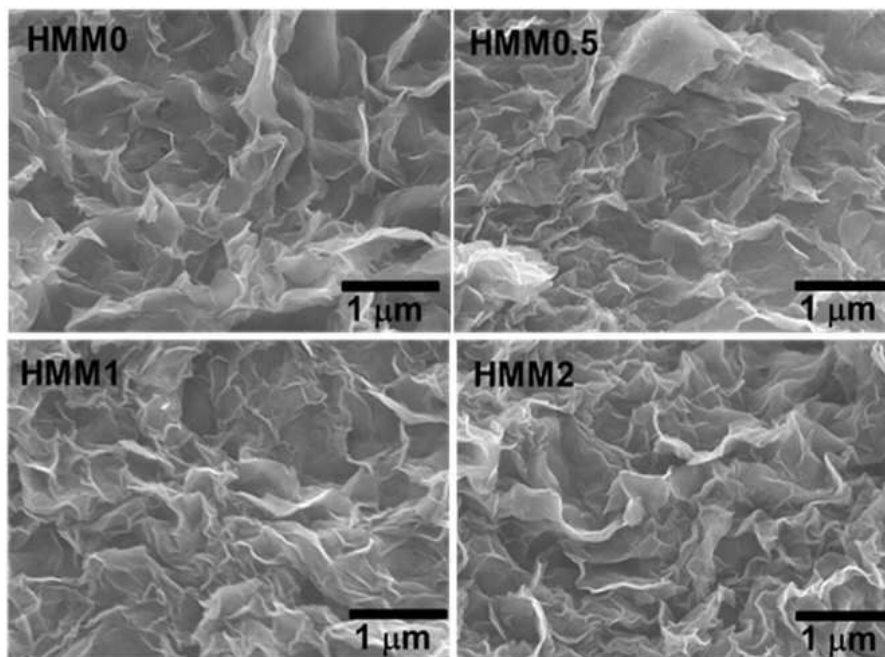
[0095] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

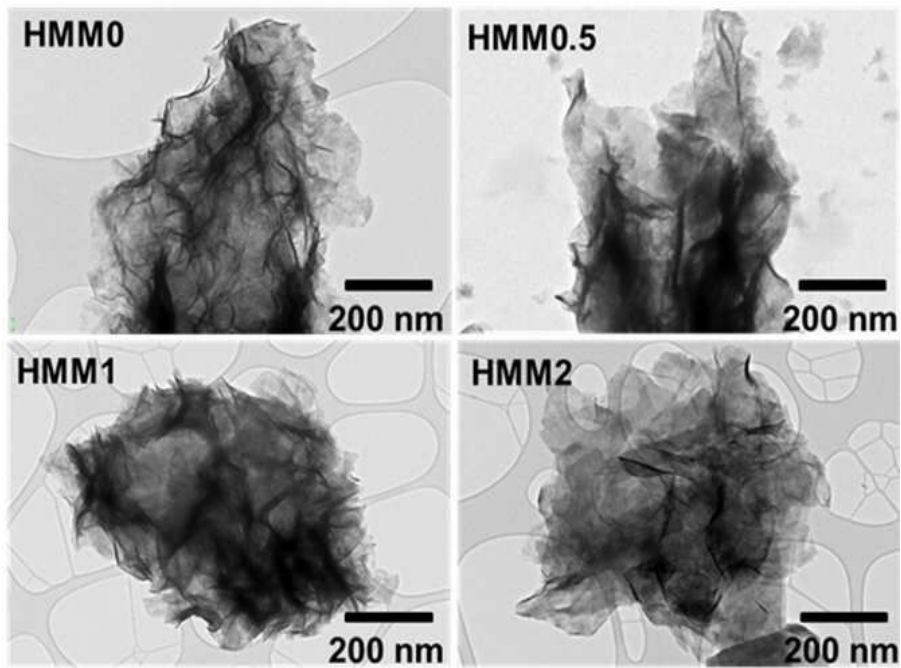
도면1



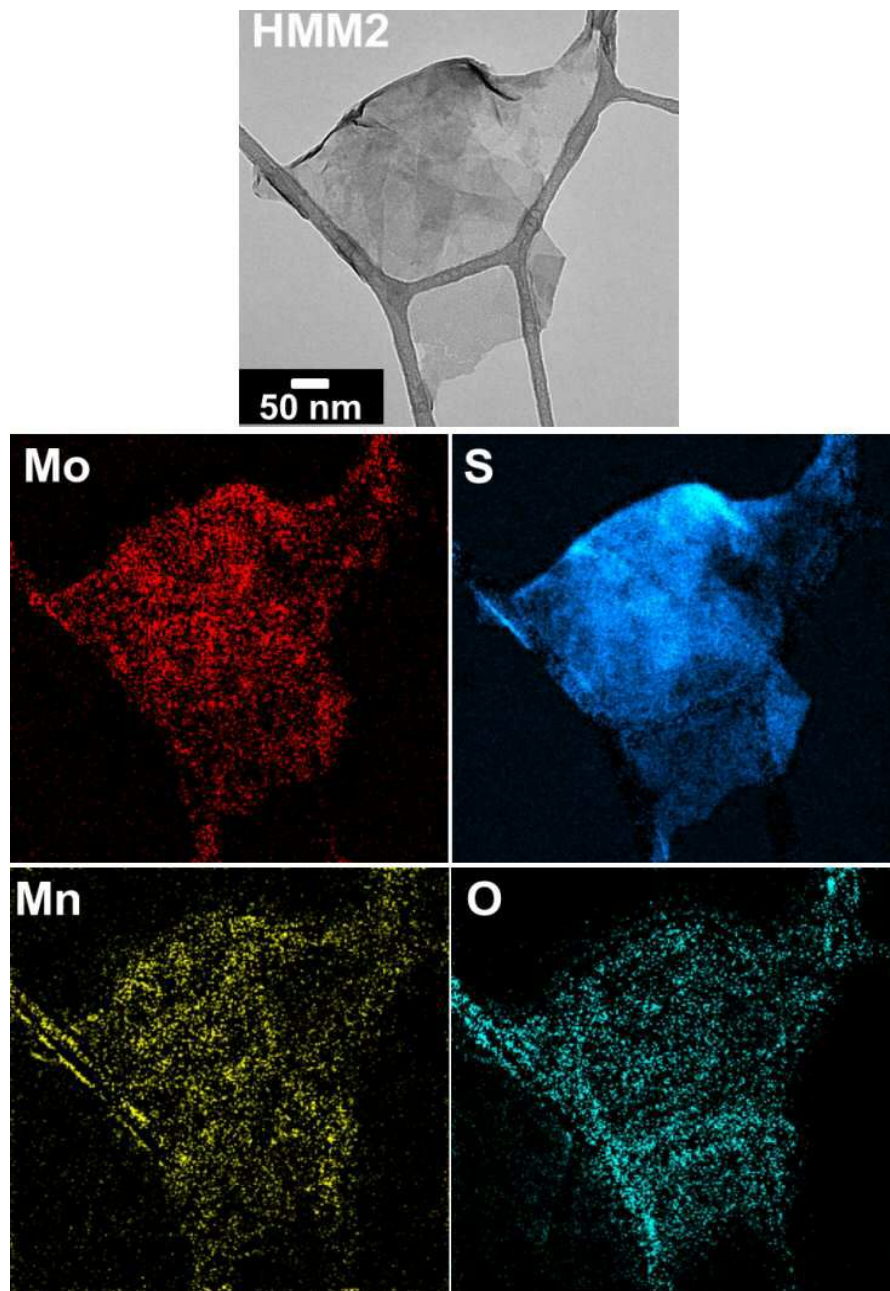
도면2



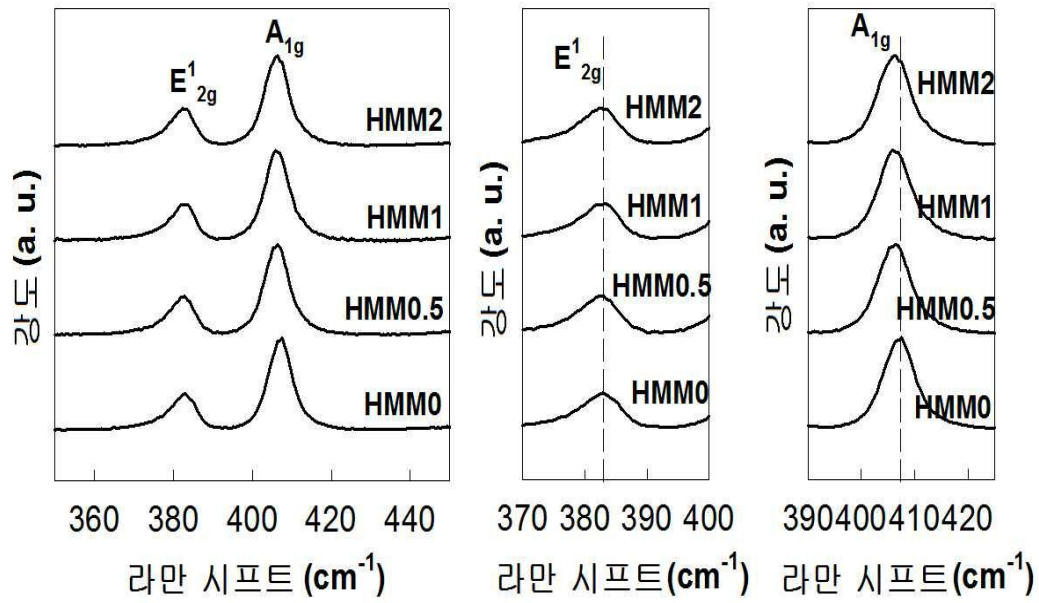
도면3



도면4



도면5



도면6

