



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0134686

(43) 공개일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 21/076 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01) B01J 27/24 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 21/0768 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0060493

(22) 출원일자 2019년05월23일

심사청구일자 2019년05월23일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)

사라드 반두 파틸

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 종합과학관 310호(대현동)

오승미

제주특별자치도 제주시 서사로23길 39-2(삼도일동)

(74) 대리인

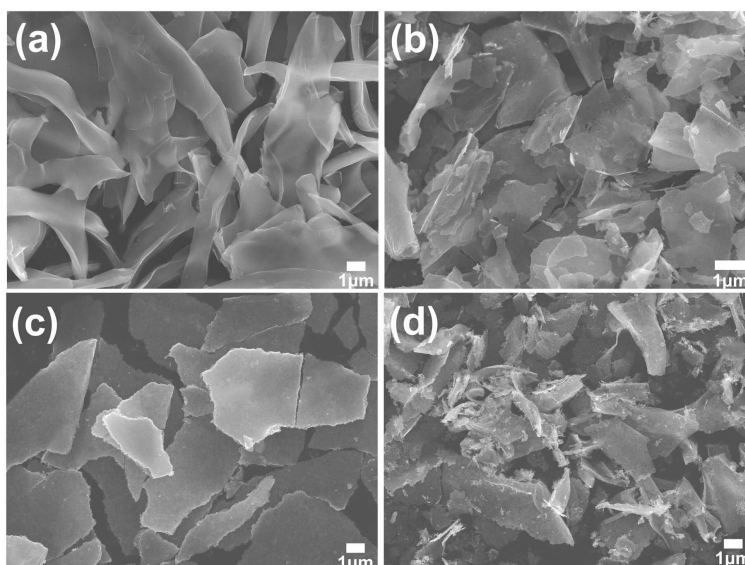
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트, 상기 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드, 및 상기 하이브리드를 포함하는 전기화학 촉매**

(57) 요약

홀(hole)을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트, 상기 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드, 및 상기 하이브리드를 포함하는 전기화학 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 27/24 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

H01M 4/90 (2013.01)

H01M 4/9016 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083228
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 홀(hole)을 포함하는, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 홀의 직경은 1 nm 내지 70 nm 범위인 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트.

청구항 3

(a) 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 형성하고; 및

(b) 상기 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 질소-함유 기체 하에서 열처리하여 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 획득하는 것을 포함하는,

2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 2 차원 티타늄 산화물 나노시트는, 양성자화된 세슘 티타네이트를 박리시켜 형성되는 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 열처리는 700℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 질소-함유 기체는 NH_3 , N_2 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법.

청구항 7

2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드로서,

상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 하나 이상의 홀(hole)을 포함하는 것이며, 상기 금속 층상이중수산화물이 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 상에서 성장된 것인,

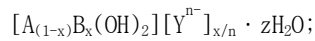
2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

A는 +2가의 금속 양이온이고,

B는 +3가의 금속 양이온이며,

Y^{n-} 는 CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n은 1, 2, 또는 3이고,

z는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 A는 Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인,

2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 하이브리드 100 중량부에 대하여 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 0.01 내지 0.5의 몰비로 포함하는 것인,

2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 포함하는, 전기화학 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는, 전기화학 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 홀(hole)을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트, 상기 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드, 및 상기 하이브리드를 포함하는 전기화학 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 자원고갈과 환경오염이 심각하여 이를 해결하기 위하여 에너지 관련 분야의 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도, 금속-공기 전지, 연료전지, 물 전해조 등은 여러 가지 장점 때문에 미래의 에너지 장치로서 주목을 받고 있다. 상기와 같은 에너지 장치들의 공통점은 산소 분자를 환원시키거나 발생시키는 일련의 과정을 포함하고 있다는 것인데, 이러한 환원의 발생 과정은 높은 전압을 필요로 하는 부진한 반응이기 때문에 효율적인 촉매가 필요하다.

[0003] 현재, 대표적으로는 백금계 또는 이리듐계 촉매들이 사용되고 있으나, 상기 백금계 또는 이리듐계 촉매들은 가격이 비싸고, 자원이 한정되어 있다는 단점이 있다.

[0004] [선행기술문헌]

[0005] 대한민국 공개특허 제10-2016-0039844호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 홀(hole)을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트, 상기 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드, 및 상기 하이브리드를 포함하는 전기화학 촉매를 제공하고자 한다.

[0007] 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

[0008] 본원의 제 1 측면은, 하나 이상의 홀(hole)을 포함하는, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, (a) 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 형성하고; 및 (b) 상기 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 질소-함유 기체 하에서 열처리하여 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 획득하는 것을 포함하는, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드로서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 하나 이상의 홀(hole)을 포함하는 것이며, 상기 금속 층상이중수산화물이 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 상에서 성장된 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 제공한다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 포함하는, 전기화학 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따르면, 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트로부터 하나 이상의 홀을 포함하는 신규 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 획득할 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 하나 이상의 홀을 포함하는 신규 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 상기 나노시트 형태에 의해 극대화된 표면적을 가짐과 동시에 홀에 의해 전해질 및 이온의 이동이 더욱 수월하게 되어, 결과적으로는 향상된 전기화학 특성 및 촉매 성능을 기대할 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 하나 이상의 홀을 포함하는 신규 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 상기 홀에 의해서 나노시트가 더욱 큰 표면적을 가지며 포러스해지는 효과를 기대할 수 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 가격이 저렴하고, 독성이 적으며 우수한 전도성을 갖는 상기 신규 2 차원 티타늄 질화물 나노시트와, 전기촉매 특성을 갖는 금속 층상이중수산화물로부터, 향상된 전기화학적 촉매 특성을 갖는 하이브리드 복합체를 제조할 수 있다. 또한, 본원의 구현예들에 따르면, 상기 하이브리드 복합체는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 향상된 촉매적 활성을 가지므로, 물 분해 또는 리튬 산소전지 등 에너지 저장 디바이스에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 동결건조한 티타네이트 나노시트 및 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (b) 700℃, (c) 800℃, 및 (d) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 X-선 회절 패턴이다.

도 2의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 동결건조한 티타네이트 나노시트 및 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (b) 700℃, (c) 800℃, 및 (d) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 SEM 이미지이다.

도 3의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 동결건조한 티타네이트 나노시트 및 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (b) 700℃, (c) 800℃, 및 (d) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 TEM 이미지이다.

도 4의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (a) 700℃, (b) 800℃, 및 (c) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 고배율TEM 이미지이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) TiN 나노시트, (b) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (d) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (e) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 X-선 회절 패턴이다.

도 6의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (b) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (d) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 SEM 이미지이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 1 M KOH에서 (a) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (b) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (d) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 iR-분극 곡선(iR-corrected polarization curves)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재

된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 하나 이상의 홀(hole)을 포함하는, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트에 포함된 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 70 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 메조기공(mesoporous) 및/또는 마이크로기공을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 제 2 측면은, (a) 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 형성하고; 및 (b) 상기 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 질소-함유 기체 하에서 열처리하여 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 수득하는 것을 포함하는, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[0032] 본원의 제 2 측면에 따른 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박리된 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 양성자화된 세슘 티타네이트를 박리시켜 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 박리된 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 양성자화된 세슘 티타네이트를 형성한 후, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 함유하는 용액을 이용하여 박리시켜 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 함유하는 용액을 이용하여 박리시키는 단계 후에, 생성된 나노시트를 건조하여 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 수득하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드에 포함된 알킬기의 탄소수는 1 내지 10일 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.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트에 포함된 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 70 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 700℃ 내지 약 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리가 약 700℃ 미만에서 수행될 경우, 아나타제(anatase) 티타늄 산화물이 관찰될 수 있으며, 또한 티타늄 질화물로의 상변화가 일어나지 않을 수 있으므로, 상기 열처리는 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 850℃, 또는 약 850℃ 내지 약 900℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도가 증가할수록 상기 티타늄이 낮은 산화 상태를 가지게 되어, 제조되는 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 기공 크기가 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 기체는 NH_3 , N_2 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 메조기공(mesoporous) 및/또는 마이크로기공을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 제 3 측면은, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 및 금속 층상이중수산화물을 포함하는 하이브리드로서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는 하나 이상의 홀(hole)을 포함하는 것이며, 상기 금속 층상이중수산화물이 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 상에서 성장된 것인, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 제공한다.
- [0045] 본원의 제 3 측면에 따른 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드에 대하여, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 금속 층상이중수산화물은 하기 화학식 1로서 표시될 수 있다:
- [0047] [화학식 1]
- [0048]
$$[\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x(\text{OH})_2][\text{Y}^{n-}]_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O};$$
- [0049] 상기 화학식 1에 있어서, A는 +2가의 금속 양이온이고, B는 +3가의 금속 양이온이며, Y^{n-} 는 CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, n은 1, 2, 또는 3이고, z는 0.1 내지 15의 수임.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드는, 상기 금속 층상이중수산화물의 전구체를 포함하는 혼합 수용액에 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 첨가한 후 수열 합성하여 상기 금속 층상이중수산화물을 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트 상에서 성장시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 합성은 약 120℃ 내지 약 180℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 합성은 약 120℃ 내지 약 180℃, 약 120℃ 내지 약 160℃, 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 140℃ 내지 약 180℃, 약 140℃ 내지 약 160℃, 또는 약 160℃ 내지 약 180℃에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트는, 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 형성하고, 및 상기 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 질소-함유 기체 하에서 열처리함으로써 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 2 차원 티

타늄 질화물 나노시트는, 양성자화된 세슘 티타네이트를 형성한 후, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 함유하는 용액을 이용하여 박리하여 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 형성하고, 및 상기 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 질소-함유 기체 하에서 열처리함으로써 수득될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드에 포함된 알킬기의 탄소수는 1 내지 10일 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.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트에 포함된 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 홀의 직경은 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 70 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 700℃ 내지 약 900℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리가 약 700℃ 미만에서 수행될 경우, 아나타제(anatase) 티타늄 산화물이 관찰될 수 있으며, 또한 티타늄 질화물로의 상변화가 일어나지 않을 수 있으므로, 상기 열처리는 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 850℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 850℃, 또는 약 850℃ 내지 약 900℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도가 증가할수록 상기 티타늄이 낮은 산화 상태를 가지게 되어, 제조되는 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 기공 크기가 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 기체는 NH_3 , N_2 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 100 중량부에 대하여 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 약 0.01 내지 0.5의 몰비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 몰비에 따라 제조되는 상기 하이브리드의 촉매 활성이 조절될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드는, 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드는 메조기공(mesoporous) 및/또는 마이크로기공을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0065] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 포함하는, 전기화학 촉매를 제공한다.
- [0066] 본원의 제 4 측면에 따른 전기화학 촉매에 대하여, 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 또는 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면, 제2 측면, 또는 제 3 측면에 기재된 내용은 본원의 제 4 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학 촉매는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 우수한 전도성을 갖는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트와 전기화학 촉매적 활성을 갖는 금속 층상이중수산화물을 수열합성하여 향상된 전기화학적 촉매 특성을 갖는 하이브리드를 제조할 수

있다.

[0069] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 향상된 촉매적 활성을 가지므로, 물 분해 또는 리튬 산소전지 등 에너지 저장 디바이스에 활용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 이하, 실시예에 의하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0074] 2 차원 티타늄 질화물 나노시트의 제조

[0075] 고상반응법 (solid state reaction) 및 연속적인 1 M HCl 처리에 의해 층상 세슘 티타네이트 또는 상기 층상 세슘 티타네이트의 양성자화된 (protonated) 유도체가 합성되었다. 먼저, 고상반응법을 통해 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.67}\text{O}_2$ 를 제조한 후, 10 g 당 1 M의 HCl 1 L 비율로 혼합하여 3 일간 스테어링함으로써 산처리를 진행하여 Cs^+ 가 H^+ 로 치환하였다. 이 때, 상기 산 용액은 매일 새롭게 갈아주었다.

[0076] 그 다음으로, 3 g의 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.67}\text{O}_2$ 당 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 ($\text{TBA} \cdot \text{OH}$) 용액을 $\text{H}^+/\text{TBA}^+ = 1$ 비율을 가지며 수용액 부피가 500 mL이 되도록 넣고 5 일간 180 rpm으로 셰이킹하여 박리하여 2 차원 티타늄 산화물 나노시트를 수득하였다. 박리한 나노시트는 4,000 rpm에서 30 분간 원심분리하여 상등액을 수득하고, 수득한 상등액은 1 일간 투석한 후 동결건조하였다.

[0077] 그 후, 동결건조하여 얻은 박리된 2 차원 티타늄 산화물 나노시트 분말을 보트에 넣고, 튜브 퍼니스에서 NH_3 , 50 sccm으로 흘려주며 700°C, 800°C, 900°C에서 각각 3 시간 동안 열처리하여 하나 이상의 홀을 포함하는 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 수득하였다.

[0079] 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드의 제조

[0080] 먼저, 금속 층상이중수산화물로서 0.3 mmol의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mmol의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.75 mmol의 우레아 (urea), 및 0.05 mmol의 시트르산 삼나트륨(trisodium citrate)이 혼합된 수용액 50 mL를 준비하였다.

[0081] 다음으로, 준비된 수용액에 상기 실시예에서 합성된 2 차원 티타늄 질화물 나노시트를 넣고 초음파 처리를 진행하였다.

[0082] 초음파 처리 진행 후, 상기 용액을 150°C에서 24 시간 수열합성함으로써 상기 금속 층상이중수산화물(NiFe-LDH)이 2 차원 티타늄 질화물 나노시트(TiN) 상에 성장하도록 하여 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드를 수득하였다. 수득된 하이브리드는 증류수와 에탄올로 워싱 후, 50°C에서 건조하였다.

[0084] 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드의 특성 분석

[0085] 상기 실시예에서 제조된 하이브리드들의 결정 구조는 상온에서 Ni-필터된(filtered) Cu K α 방사선을 이용하여 Rigaku 회절계를 사용하여 분말 XRD 분석을 수행함으로써 관찰되었다.

[0086] FE-SEM 및 TEM 현미경 사진은 각각 Jeol JSM-6700F 및 Jeol JEM-2100F 전자 현미경을 사용하여 수득되었다.

[0087] 상기 실시예에서 제조된 하이브리드들의 OER 특성은 선형주사전압전류측정법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV)를 통해 평가되었다.

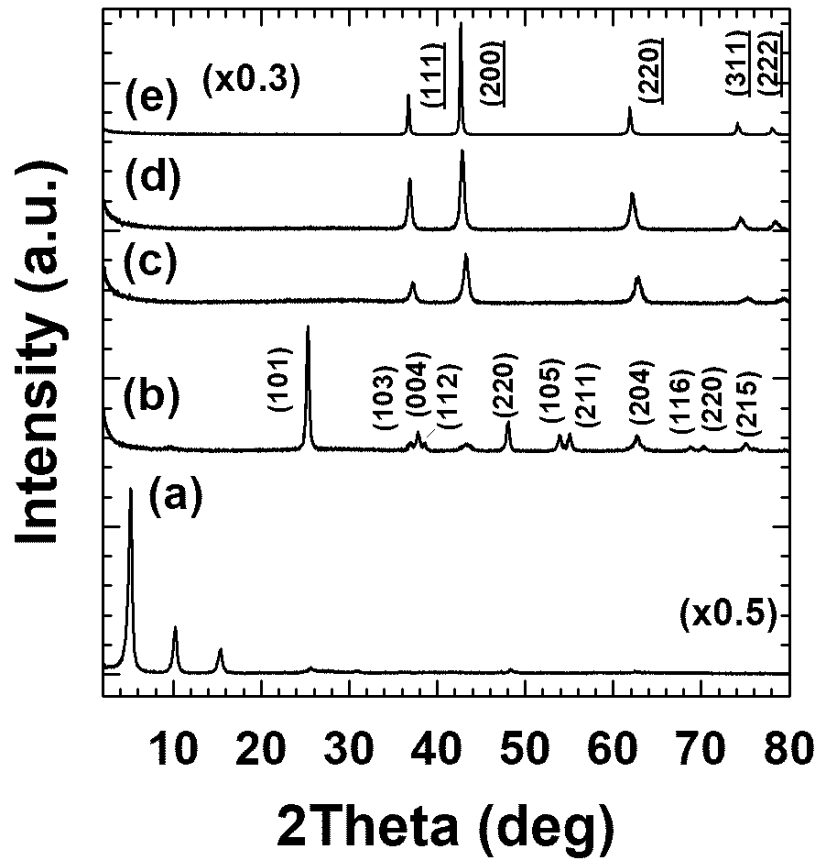
[0088] 이를 위해, 활성 물질 2 mg, 전도성 카본(Vulcan XC 72 R, Fuel Cell Store) 2 mg, 및 Nafion(5 wt% in mixture of lower aliphatic alcohols and water, contains 45% water, Aldrich) 50 μL 를 3 차수와 아이소프로필알콜 (2-propanol, 99.5%, Junsei)을 부피비로 4:1로 섞은 용액 2.5 mL에 넣고 30 분 이상 초음파 처리하여 분산시킴으로써 잉크를 제조하였다. 그 후, 직경 3 mm의 글래스카본(GC) 전극에 10 μL 를 올려 50°C 오븐

에서 건조하여 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였고, 카운터 전극으로는 백금 와이어를 사용하였다. 전해질로는 1 M KOH를 사용하였다. 측정 전, 30 분 정도 산소(O₂)로 전해질을 퍼징하였다. 이렇게 구성한 3 전극계에서 GC 전극을 1,600 rpm으로 회전시키며 0.1 내지 0.7 V (V vs. SCE) 범위에서 5 mV/s로 스캔하며 LSV를 측정하였다.

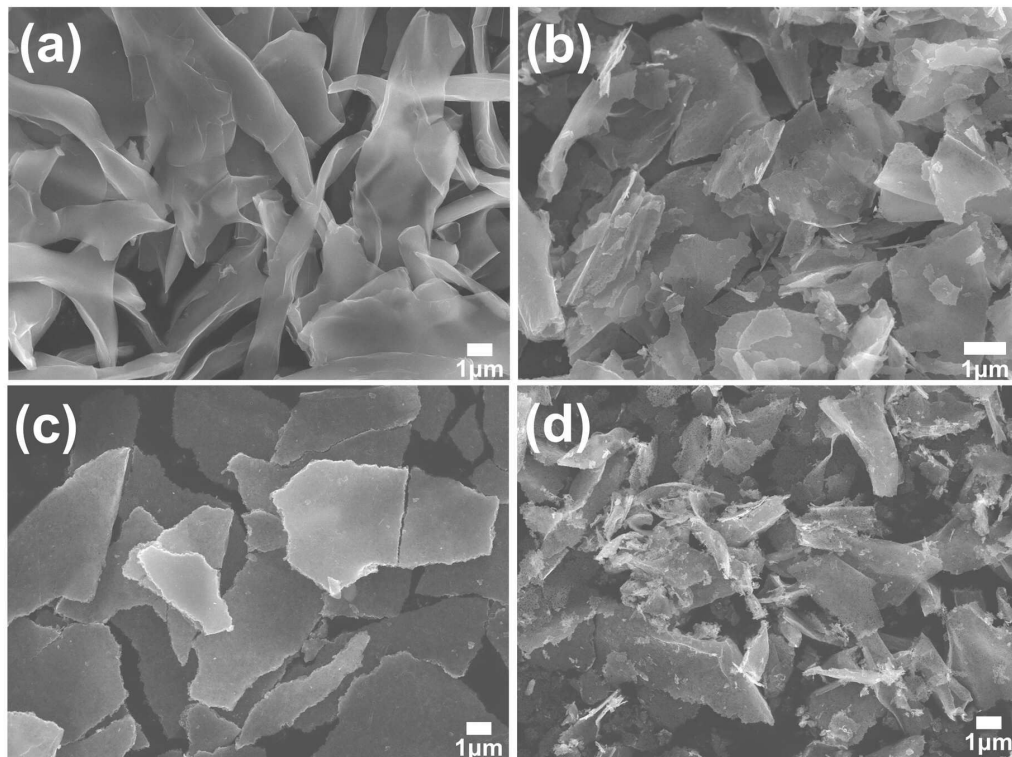
- [0090] 도 1은, (a) 동결건조한 티타네이트 나노시트 및 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (b) 700℃, (c) 800℃, 및 (d) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 X-선 회절 패턴이다. 도 1에서 나타낸 바와 같이, 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 NH₃ 분위기에서 열처리한 뒤, 2 차원 티타늄 질화물 나노시트인 TiN이 생성되었음을 알 수 있었다.
- [0091] 도 2 내지 도 4는, (a) 동결건조한 티타네이트 나노시트 및 상기 동결건조한 티타네이트 나노시트를 (b) 700℃, (c) 800℃, 및 (d) 900℃에서 각각 열처리한 물질의 SEM 이미지(도 3), TEM 이미지(도 3), 및 고배율 TEM 이미지(도 4)이다.
- [0092] 도 2 내지 도 4에 나타낸 바와 같이, 상기 질소-함유 기체 하에서 열처리 과정 후, 수득된 2 차원 티타늄 질화물이 큰 이방성을 가지며 시트 형태를 가지는 동시에, 하나 이상의 홀이 생겼음을 관찰할 수 있었다.
- [0093] 도 5는, (a) TiN 나노시트, (b) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (d) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (e) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 X-선 회절 패턴이다.
- [0094] 상기 하이브리드 물질들에서, TiN 및 NiFe-LDH의 회절 패턴을 확인할 수 있었다.
- [0095] 도 6은, (a) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (b) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (d) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 SEM 이미지이다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 큰 TiN 나노시트에 LDH가 성장되어 붙어 있는 형상을 관찰할 수 있었다.
- [0096] 도 7은, 1 M KOH에서 (a) TiN(0.08)@NiFe-LDH, (b) TiN(0.16)@NiFe-LDH, (c) TiN(0.24)@NiFe-LDH, 및 (d) TiN(0.32)@NiFe-LDH 하이브리드의 iR-분극 곡선(iR-corrected polarization curves)이다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 제조된 2 차원 티타늄 질화물 나노시트-금속 층상이중수산화물 하이브리드(TiN-NiFe LDH hybrid)가 낮은 오버포텐셜을 가지며, 좋은 OER 촉매 활성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [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

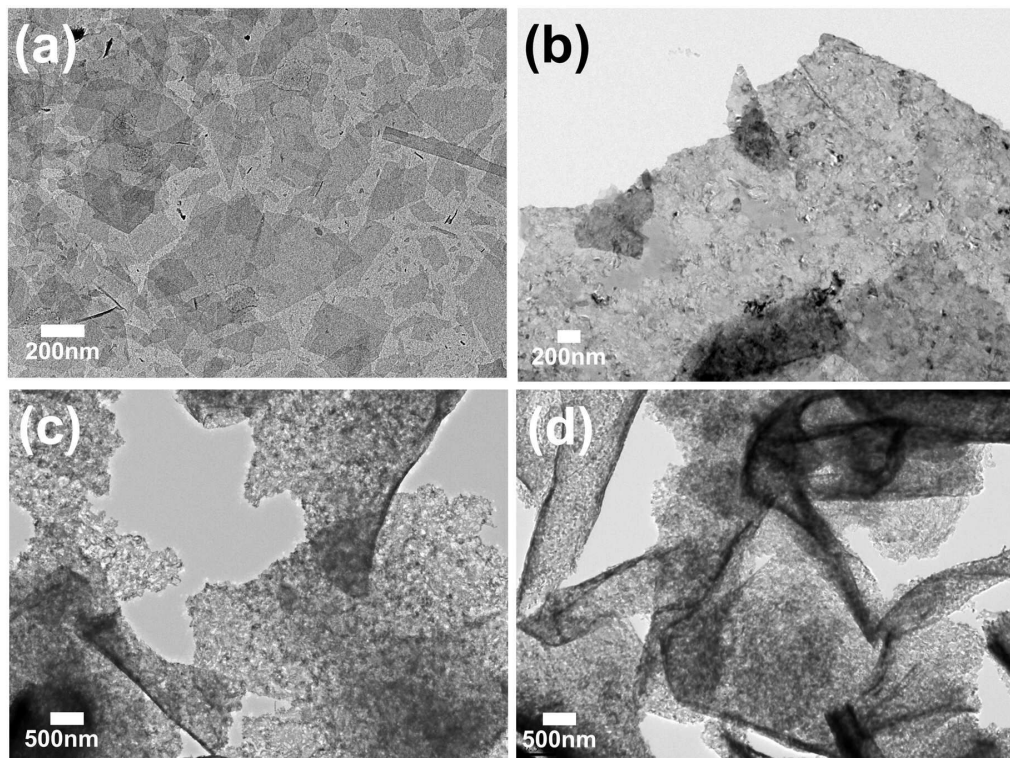
도면1



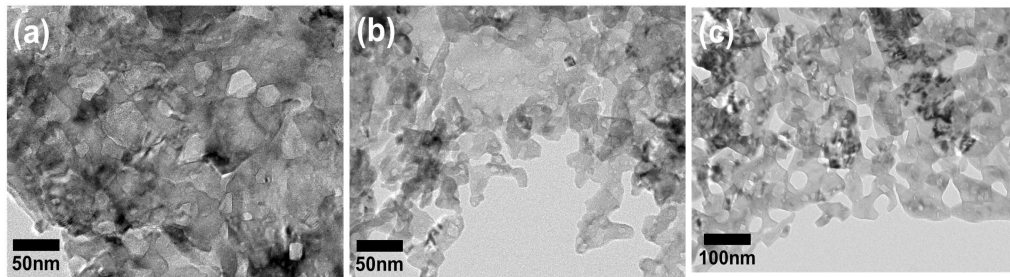
도면2



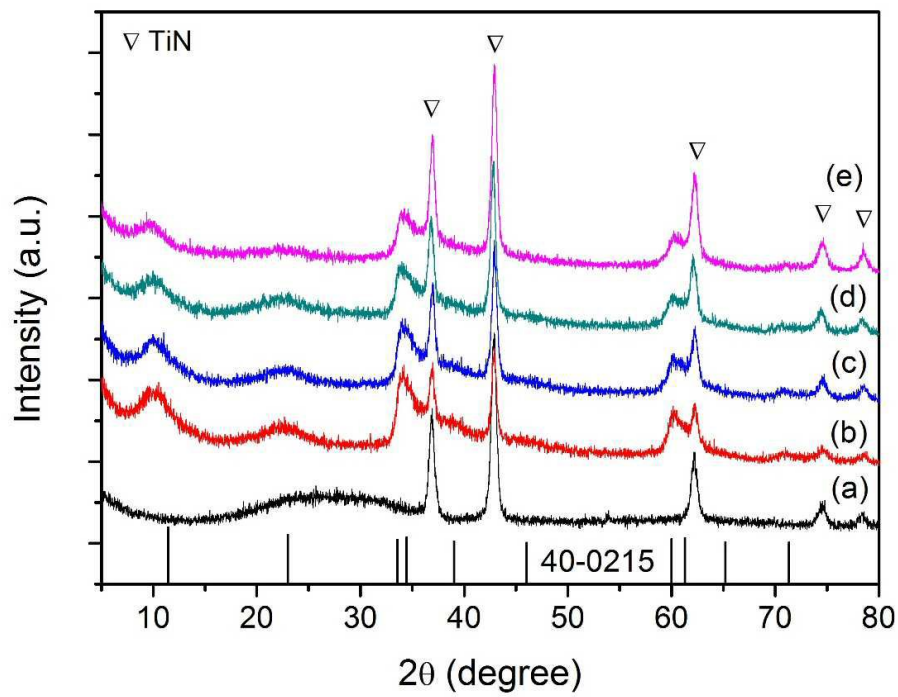
도면3



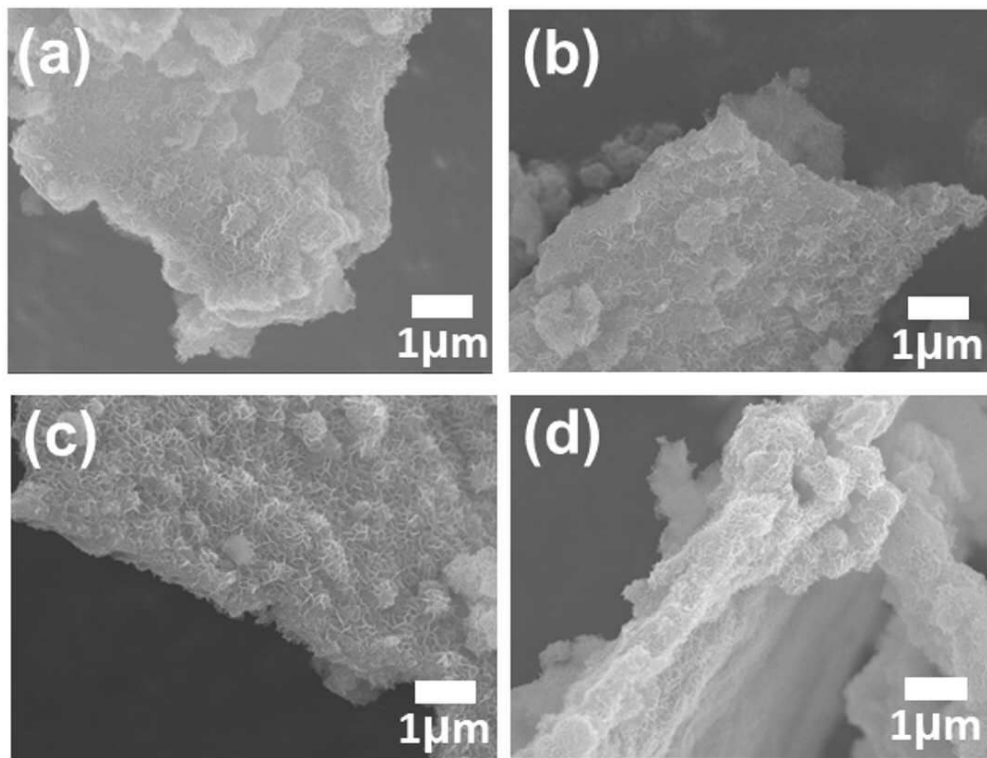
도면4



도면5



도면6



도면7

