



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047648
(43) 공개일자 2024년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/60 (2024.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 37/04 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/093 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/60 (2024.01)
B01J 23/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0126923

(22) 출원일자 2022년10월05일

심사청구일자 2022년10월05일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

이지형

서울특별시 종로구 종로31가길 25-5, 1103호 (연지동)

(74) 대리인

특허법인 플러스

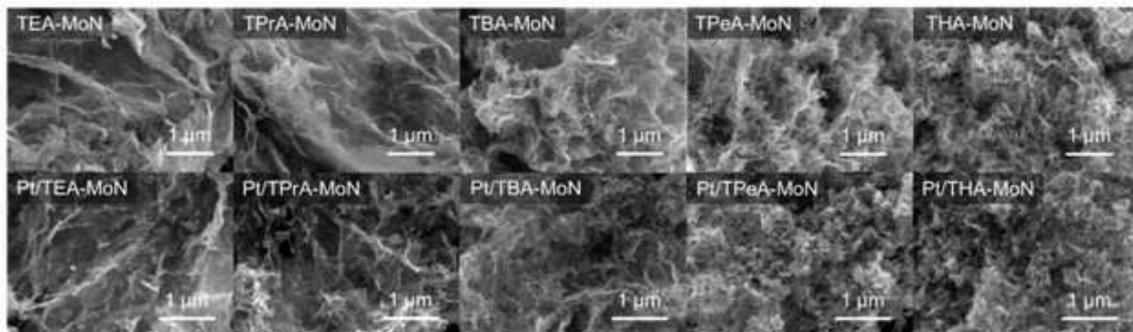
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공성 나노시트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 흡을 포함할 수 있고, 흡에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있는 다공성 나노시트 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 27/24* (2013.01)
- B01J 35/33* (2024.01)
- B01J 37/04* (2013.01)
- B01J 37/08* (2013.01)
- B01J 37/30* (2013.01)
- C25B 1/04* (2022.01)
- C25B 11/093* (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163980
과제번호	2020R1A2C3008671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결함 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135250
과제번호	2021M3H4A1A03049662
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	광전극 탠덤 소자 기반 저가 고순도 그린수소 생산 시스템 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

MoS₂ 나노시트를 제조하는 제1단계;

상기 MoS₂ 나노시트를 질소 분위기 하에서 열처리하여 MoN 나노시트를 제조하는 제2단계; 및

상기 MoN 나노시트에 백금을 포함하는 용액과 반응시켜 백금이 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 제3단계; 를 포함하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 MoS₂ 나노시트는 복수의 MoS₂ 나노시트 전구체가 유기 양이온을 포함하는 물질로 적층되어 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 MoS₂ 나노시트를 암모니아 가스로 700 내지 900℃의 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 열처리를 통해 홀이 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계는 MoN 나노시트를 H₂PtCl₆ 수용액과 60 내지 80℃의 온도로 1 내지 3 시간 동안 교반하는 단계인 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3단계는 백금(Pt) 이온과 MoN의 몰리브덴(Mo) 이온 간의 치환 반응을 통해 백금 단일 원자가 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 7

MoN 나노시트에 있어서,
표면에 홈을 포함하며,
상기 홈의 일부에 백금 원자가 도입된 다공성 나노시트.

청구항 8

제7항에 있어서,
백금 단일 금속에 의한 XRD 2-Theta 값이 나타나지 않는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트.

청구항 9

제7항 및 제8항 중 어느 한 항에서 따른 다공성 나노시트; 를 포함하는 전기화학적 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 전기화학적 촉매는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 홈을 포함할 수 있고, 홈에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있는 다공성 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전세계 인구가 증가함에 따라 화석연료 사용량은 지속적으로 증가해 왔고 이러한 화석연료는 카본 다이옥사이드(carbon dioxide)와 같이 지구온난화에 악영향을 주는 물질을 배출하고 매장량 고갈에 대한 문제가 있어 이를 대체할 에너지원에 대한 연구가 계속되어 왔다. 이에 따라 에너지 밀도가 크고 환경 친화적인 수소가 화석연료의 대체 물질로 소개되었고, 이러한 수소를 생산에 사용되는 전기화학적 촉매 물질은 주로 백금을 사용하지만 에너지 효율이 낮고, 가격이 비싸다는 단점이 존재하기 백금을 대체할 수 있도록 쉽게 구할 수 있으며 활성이 높은 전기화학적 촉매의 개발이 필요하다.

[0004] 한편, 이황화몰리브덴(MoS₂)은 몰리브덴(Molybdenum)과 황(Sulfur)으로 구성된 무기화합물로서, 전이금속칼코겐 화합물로 분류된다. 이와 같은 이황화몰리브덴은 벌크 상태의 경우 간접 밴드갭을 가지지만 단일층으로 박리할 경우 직접 밴드갭을 가지는 반도체 특성을 나타내고, 수소가 반응할 수 있는 표면 활성 자리로 인하여 백금을 대체하여 수소 발생반응의 촉매로 활용하기 위한 연구가 계속되고 있다.

[0005] 그러나 이러한 이황화몰리브덴을 이용한 전기화학적 촉매는 다음과 같은 문제점을 가지고 있어서 수소 발생반응의 촉매로 활용하는데 어려움이 있다.

[0007] 첫번째, 이황화몰리브덴을 이용한 전기화학적 촉매는 낮은 전기전도성을 가짐으로 인하여 전자나 이온의 이동 및 확산이 원활히 이루어지지 못하기 때문에 촉매 활성이 충분하지 못한 문제가 있다. 이와 같은 문제점을 해소

하기 위하여 상기 이황화몰리브덴과 전기전도성이 우수한 금속을 혼합하여 촉매를 제조하는 기술이 소개되었으나, 이 경우 전기전도성이 향상됨은 별론으로, 두 가지 물질의 혼합에 따른 촉매의 구조적 안정성이 크게 저하되어 전기화학적 안정성을 담보할 수 없는 문제가 있다.

[0009] 두번째, 가사 이황화몰리브덴에 금속을 도입하고 구조적/전기화학적 안정성까지 확보한다 하더라도, 상기 이황화몰리브덴과 금속을 나노 사이즈의 시트 형태로 제조되는 경우 수소가 반응할 수 있는 반응자리가 충분치 않아서 촉매활성을 충분히 확보할 수 없는 문제가 있다. 즉, 이황화몰리브덴 금속 나노시트가 촉매로 반응할 수 있는 표면 활성자리를 충분히 확보할 수 없어서 전기화학적 촉매로의 효율을 충분히 확보할 수 없는 문제점이 보고되었다.

[0011] 세번째, 상기 이황화몰리브덴과 금속을 나노 사이즈의 시트 형태로 제조하는 방법으로 금속 단일 원자를 홀이 도입된 2차원 형태의 나노시트에 도입하는 방법 소개되었고, 이 경우 금속 단일 원자 형태 모든 원자가 표면 활성 자리로 기능할 수 있어 매우 높은 무게당 활성을 보일 수 있다. 일반적으로 단일 원자 촉매의 최적의 성능을 위해서는 substrates가 높은 전기전도도, 빠른 이온 확산 속도, 단일 원자와의 강한 결합, 화학적 안정성 등의 조건을 필요로 한다. 그러나, 금속 단일 원자 상태는 높은 표면에너지를 가지게 되어 쉽게 응집하게 되는 문제가 있다. 즉 금속 단일 원자가 최적의 촉매 성능을 나타내기 위해서는 응집되지 않고 많은 표면 활성자리를 제공해야 하는데, 이와 같은 응집을 방지할 수 없어서 금속 단일 원자 고유의 우수한 촉매 특성을 충분히 활용하지 못하는 문제가 있다.

[0013] 이에 따라, 시트 형태로 구현되어 촉매로서의 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있고, 이와 동시에 표면 활성자리를 증가시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있으며, 나아가 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 담보할 수 있는 고효율 전기화학적 촉매에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 2018-0090590 (2018.08.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 홀을 포함할 수 있고, 홀에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있는 다공성 나노시트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 MoS₂ 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 MoS₂ 나노시트를 질소 분위기 하에서 열처리하여 MoN 나노시트를 제조하는 제2단계 및 상기 MoN 나노시트에 백금을 포함하는 용액과 반응시켜 백금이 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 제3단계를 포함하는 다공성 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1단계의 MoS₂ 나노시트는 복수의 MoS₂ 나노시트 전구체가 유기 양이온은 포함하는 물질로 적층되어 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 제2단계는 MoS₂ 나노시트를 암모니아 가스로 700 내지 900℃의 온도로 열처리하는 것을 특징으로 할

수 있다.

- [0021] 또한, 상기 제2단계는 열처리를 통해 홀이 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 제3단계는 MoN 나노시트를 H_2PtCl_6 수용액과 60 내지 80°C의 온도로 1 내지 3 시간 동안 교반하는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 제3단계는 백금(Pt) 이온과 MoN의 몰리브덴(Mo) 이온 간의 치환 반응을 통해 백금 단일 원자가 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 MoN 나노시트에 있어서, 표면에 홀을 포함하며, 상기 홀의 일부에 백금 원자가 도입된 다공성 나노시트를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 백금 단일 금속에 의한 XRD 2-Theta 값이 나타나지 않는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상술한 다공성 나노시트를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다.
- [0027] 또한, 상기 전기화학적 촉매는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명은 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 홀을 포함할 수 있고, 홀에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있어서, 현재 상용화 되어 있는 Pt/C 보다 경제적이고 효율이 우수한 촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 전자주사현미경 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 투과전자현미경이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 주사투과전자현미경 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 Hydrogen evolution reaction (HER) 촉매활성 결과를 분석한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 XANES/EXAFS를 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0034] 상술한 바와 같이, 단일 원자 촉매의 최적의 성능을 위해서는 substrates가 높은 전기전도도, 빠른 이온 확산 속도, 단일 원자와의 강한 결합, 화학적 안정성 등의 조건을 필요로 하는데, 종래 이를 이용한 전기화학적 촉매는 낮은 전기적 특성, 구조적 안정성 문제 또는 충분한 촉매 효율을 나타내지 못하는 문제 등으로 인해 백금을 대체할 수 있을 정도의 효율과 경제성을 얻을 수 없는 문제가 있다.
- [0035] 이에 본 발명은 MoS_2 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 MoS_2 나노시트를 질소 분위기 하에서 열처리하여 MoN 나노시트를 제조하는 제2단계 및 상기 MoN 나노시트에 백금을 포함하는 용액과 반응시켜 백금이 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 제3단계를 포함하는 다공성 나노시트의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하

였다.

- [0036] 이를 통해, 본 발명은 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 흡을 포함할 수 있고, 흡에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있어서, 현재 상용화 되어 있는 Pt/C 보다 경제적이고 효율이 우수한 촉매를 제조할 수 있다.
- [0039] 이하 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법을 설명한다.
- [0040] 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법은 MoS₂ 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 MoS₂ 나노시트를 질소 분위기 하에서 열처리하여 MoN 나노시트를 제조하는 제2단계 및 상기 MoN 나노시트에 백금을 포함하는 용액과 반응시켜 백금이 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 제3단계를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법 제1단계는 MoS₂ 나노시트를 제조하는 단계이다.
- [0042] 최근 다양한 신재생에너지 기술의 핵심적인 역할을 하고 있는 전기/광촉매 물질에서는 기존의 고가의 귀금속 촉매물질을 대체하거나 사용량을 줄이기 위해 촉매물질의 밴드구조, 다공성조절, 전도성제어, 비정질화, 결합구조 생성 등의 방법과 함께 귀금속 입자의 크기를 줄이는 등의 시도를 통해 성능 향상 및 귀금속 사용량의 감소를 유도하고 있다. 특히 귀금속을 단일 원자 형태로 촉매를 제작하게 되면 이론상 모든 원자가 표면 활성 자리로 기능할 수 있어 매우 높은 무게당 활성을 보일 수 있어서, 귀금속 단일 원자를 구멍이 도입된 2차원 형태의 나노시트에 도입하는 방법이 각광을 받고 있다.
- [0043] 그러나 단일 원자 상태는 매우 높은 표면에너지를 가지게 되어 쉽게 응집하는 경향이 있어 이를 방지하기 위해 substrates에 강하게 고정할 필요가 있으나, 나노시트 형태의 구조를 유지하며 단일 금속 원자의 응집을 방지하는 기술은 현재까지 소개된 바 전혀 없다.
- [0044] 한편, substrates가 구멍이 뚫린 나노시트의 형태를 가지는 경우 이온 및 물질의 확산속도가 향상되며 결합으로 인해 귀금속 단일 원자가 강하게 결합하는 자리를 제공할 수 있다. 이에 본 발명은 제1단계에서 층상구조를 가지는 복수의 MoS₂ 나노시트 전구체를 유기 양이온은 포함하는 물질로 재적층함으로써 house-of-card 형태의 MoS₂ 나노시트를 형성하고, 제2단계에서 질소분위기의 열처리를 통해 흡이 형성된 MoN 나노시트를 구현하여 결합으로 인해 단일 금속 원자의 응집이 강하게 결합하게 함으로써 상술한 문제를 극복하였다.
- [0045] 보다 구체적으로 전자주사현미경 이미지(FE-SEM)인 도 1을 참조하면, 상기 제1 및 2단계를 통해 제조한 본 발명에 따른 MoN 나노시트에서 흡이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 층간 이온의 크기가 커짐에 따라 2차원 나노시트의 적층구조가 더 불규칙해지고 많은 손상이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 다만 여전히 다공성의 2차원 나노시트의 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다
- [0046] 또한 X선 회절패턴을 나타내는 도 2를 참조하면, 상기 제1 및 2단계를 통해 제조한 본 발명에 따른 MoN 나노시트들은 층간 이온의 종류와 상관없이 δ-MoN 상과 Mo₅N₆ 상이 섞여 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 후술할 제3 단계를 통해 백금 단일 원자를 도입한 Pt-MoN 나노시트의 경우에도 두 개의 상이 모두 나타나 혼성화 전에 비해 Mo₅N₆ 상에 의한 X-선 회절 피크가 더 강해지는 것을 확인할 수 있다. 한편, Pt 금속에 의한 X-선 회절 패턴이 나타나지 않는 것을 통해 Pt 금속 입자가 형성되지 않았고 Pt-MoN 나노시트의 결합한 것을 알 수 있다.
- [0048] 이를 위해 상기 제1단계에서는 MoS₂ 나노시트를 제조하기 위하여 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 MoS₂ 나노시트의 제조방법을 통해 제조할 수 있어서 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, MoS₂에 n-butyl lithium solution(1.6 M in hexane)을 섞어 10 내지 100 시간 동안 반응시켜 Li⁺ 이온이 층간에 삽입된 LiMoS₂를 합성한 후 n-butyl lithium이 제거하는 제1-1 단계 및 이후 합성된 LiMoS₂를 증류수에 넣고 0.5 내지 2시간 초음파로 분산함으로써 MoS₂가 박리된 MoS₂ 나노시트 전구체 콜로이드를 수득하는 제1-2단계를 수행할 수 있다. 이후 수득한 MoS₂ 나노시트 전구체 콜로이드에 유기 양이온은 포함하는 물질에 의해 적층된 MoS₂ 나노시트를 수득하는 제1-3단계를 수행할 수 있다.

- [0049] 이때 만일 상기 제1단계에서 MoS₂ 나노시트 전구체 콜로이드를 유기 양이온을 통해 적층하지 않은 MoS₂ 나노시트를 사용하는 경우 충분한 표면 활성자리를 확보하지 못해 촉매 효율이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 유기 양이온을 포함하는 물질은, 복수의 MoS₂ 나노시트 전구체 사이에 정전기적 인력을 이용하여 적층 또는 개재되어 MoS₂ 나노시트를 적층시킬 수 있는 공지의 통상적인 유기 양이온을 포함하는 물질일 수 있으며, 이에 대한 비제한적인 예로 상기 유기 양이온을 포함하는 물질은 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion)을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion) 중에서 TEAOH(Tetraethylammonium hydroxide), TPrAOH (Tetrapropylammonium hydroxide), TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide), TPeAOH (Tetrapentylammonium hydroxide), THAOH (Tetrahexylammonium hydroxide)를 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 TPrAOH (Tetrapropylammonium hydroxide)를 사용할 수 있다.
- [0052] 이와 같이 제1단계를 통해 제조한 2차원 형태의 상기 MoS₂ 나노시트에 홀을 형성하기 위해 제2단계에서는 MoS₂ 나노시트를 암모니아 가스로 700 내지 900℃의 온도로 열처리할 수 있으며, 보다 바람직하게는 암모니아 가스로 750 내지 850℃의 온도로 열처리할 수 있다. 이와 같은 암모니아 가스 분위기 하에서 MoS₂ 나노시트를 열처리하여 홀을 형성하는 방법은 본 발명의 목적에 부합하는 공지의 열처리 방법이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 상기 제1단계에서 수득한 MoS₂ 나노시트에 암모니아 가스를 50 내지 200 sccm의 유량으로 흘려주며 열처리 온도는 700 내지 900℃에서, 200℃/h의 승온속도를 유지하며 1시간동안 열처리를 수행할 수 있다. 이때 만일 상기 제2단계의 열처리 온도가 700℃ 미만일 경우 MoN으로의 상변화가 발생하지 않거나 표면 기공이 충분히 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 제2단계의 열처리 온도가 900℃를 초과하는 경우 목표로 한 MoN이 아닌 다른 질화물이 형성되거나 구조가 심하게 파괴되는 문제가 있을 수 있다.
- [0053] 한편 상기 제2단계에서 암모니아 가스 분위기에서 열처리를 수행함으로써 황이 질소로 치환된 MoN 나노시트를 제조할 수 있는데, 이 경우 황이 질소로 치환되면서 표면 음이온 결합이 형성되어 다른 나노구조체와의 혼성화에 유리할 수 있으며 전도성이 향상되어 전기 촉매 및 전극소재로 사용할 때 유리한 점이 있을 수 있다.
- [0055] 다음, 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법 제3단계는 상기 MoN 나노시트에 백금을 포함하는 용액과 반응시켜 백금이 도입된 Pt-MoN 나노시트를 제조하는 단계이다.
- [0056] 일반적으로 금속 단일 원자 촉매의 최적의 성능을 위해서는 substrates가 높은 전기전도도, 빠른 이온 확산 속도, 단일 원자와의 강한 결합, 화학적 안정성 등의 조건을 필요로 한다. 본 발명은 상기 제1 및 제2단계를 통해 홀이 도입된 MoN 나노시트를 제조함으로써 결합을 형성하여 금속 단일 원자의 응집을 방지하고 나노시트와 강하게 결합을 시킬 수 있다. 다만, 나노시트에 금속 단일 원자를 도입하는 것은 전기전도성 등 촉매로서의 특성이 향상됨은 별론으로, 두 가지 물질의 혼합에 따른 나노시트의 구조적 안정성이 크게 저하되어 전기화학적 안정성을 담보할 수 없는 문제가 있다.
- [0057] 이에 본 발명은 상기 제3단계에서 백금(Pt) 이온과 MoN의 몰리브덴(Mo) 이온 간의 치환 반응을 통해 백금 단일 원자가 도입된 Pt-MoN를 구현함으로써 상술한 문제를 해결하였다.
- [0058] 보다 구체적으로 본 발명에 따른 상기 제3단계를 통해 금속 단일 원자로 백금을 MoN 나노시트에 도입한 투과전자현미경(TEM)인 도 3을 참조하면, 상술한 전자주사현미경 이미지와 같이 얇은 나노시트에 홀이 도입된 형태임을 확인할 수 있으며 백금 원자와의 혼성화 이후에도 비교적 구조를 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0059] 또한 도 4의 주사투과전자현미경(STEM) 이미지를 통해서도 상대적으로 밝은 점으로 나타나는 원자가 백금 원자로 입자 형태로 뭉쳐 있는 부분 없이 균일하게 MoN 나노시트에 고정되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0060] 이와 같이 본 발명은 상기 제3단계에서 2차원 나노시트에 금속 단일 원자를 도입하기 위해 MoN 나노시트를 H₂PtCl₆ 수용액과 60 내지 80 ℃의 온도로 1 내지 3 시간 동안 교반하는 단계를 수행할 수 있다. 이때 만일 상기 제3단계를 60 ℃ 미만의 온도에서 수행하는 경우 백금 원자가 충분히 치환되지 않는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 제3단계를 80 ℃ 초과의 온도에서 수행하는 경우 빠른 치환반응으로 인해 나노시트 구조가 파괴되는

문제가 있을 수 있다.

- [0063] 다음 본 발명에 따른 다공성 나노시트에 대하여 설명한다.
- [0064] 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 다공성 나노시트의 제조방법과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.
- [0065] 본 발명은 MoN 나노시트에 있어서 표면에 흡을 포함하며 상기 흡의 일부에 백금 원자가 도입된 다공성 나노시트를 제공한다. 이때 본 발명의 일 실시예에 의하면, 백금 단일 금속에 의한 XRD 2-Theta 값이 나타나지 않는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0066] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트의 X선 회절패턴을 나타내는 도 2를 참조하면, 백금 단일 금속에 의한 X-선 회절 패턴이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통해 백금 금속 입자가 뭉쳐서 형성되지 않았고 Pt-MoN 나노시트의 형태로 백금 단일 원자가 나노시트에 결합한 것을 알 수 있다.
- [0068] 한편, 본 발명은 상술한 다공성 나노시트를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공하며, 상기 전기화학적 촉매는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용될 수 있다.
- [0069] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노시트에 대한 Hydrogen evolution reaction (HER) 촉매 활성 결과데이터인 도 5를 참조하면, TPrA로 적층하여 합성한 Pt/TPrA-MoN의 수소발생촉매 활성이 가장 좋았는데, 이는 다공성 나노시트 구조를 갖지 않는 Pt/Bulk-MoN에 비해 크게 향상된 성능임을 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 다공성 나노시트는 적은 백금 양으로도 상용화된 백금 기반 촉매와 유사한 촉매활성을 나타낼 수 있어서 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있어서, 현재 상용화 되어 있는 Pt/C 보다 경제적이고 효율이 우수한 촉매를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0072] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0074] **실시예 1 - 다공성 나노시트의 제조**
- [0075] MoS₂ 나노시트는 아래와 같은 방법으로 합성하였다.
- [0076] MoS₂에 n-butyllithium solution (1.6 M in hexane)을 섞어 72시간 동안 반응시켜 Li⁺ 이온이 층간에 삽입된 LiMoS₂를 합성하고, Hexane으로 씻어 남아있는 n-butyllithium이 없도록 하였다. 이 후 합성된 LiMoS₂를 증류수에 넣고 1시간 초음파로 분산하여 MoS₂를 박리해서 나노시트 콜로이드를 수득하였다. 수득한 MoS₂ 나노시트 콜로이드에 양이온 물질로 Tetraethyl ammonium hydroxide (alkyl: ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl)를 넣고 교반 하여 Tetraethyl ammonium 양이온에 의해 MoS₂ 나노시트가 적층 될 수 있도록 하고, 얻어진 침전물은 물로 충분히 씻고 동결건조하였다.
- [0077] MoN나노시트는 아래와 같은 방법으로 제조하였다.
- [0078] 수득한 MoS₂ 나노시트에 NH₃가스를 100 sccm의 유량으로 흘려주며 열처리를 하였고, 이때 열처리 온도는 800℃에서 진행을 했고 열처리 승온속도는 200℃/h였다.
- [0079] 최종 다공성 나노시트는 아래와 같은 방법으로 제조하였다.
- [0080] 수득한 MoN 나노시트를 3차 증류수에 넣고 1시간 초음파로 분산하여 균일한 suspension을 만들었다. 이 후 1 mM H₂PtCl₆ 수용액을 앞에서 만든 suspension에 넣어 교반 하여 두 용액을 균일하게 섞었다. 섞인 용액을 수증기가

빠져나갈 수 없도록 밀봉한 상태로 70도에서 2시간 동안 교반 하면서 Pt 이온과 MoN의 Mo 이온 간의 치환 반응을 통해 Pt 단일 원자가 도입된 MoN 나노시트를 합성하였다.

실시예 2 내지 5 - 다공성 나노시트의 제조

상기 실시예 1과 동일하게 다공성 나노시트를 제조하되, 하기 표 1과 같이 양이온 물질을 각각 Tetrapropyl ammonium hydroxide, Tetrabutyl ammonium hydroxide, Tetrapentyl ammonium hydroxide, Tetrahexyl ammonium hydroxide을 사용하여 다공성 나노시트를 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 1에서 MoS₂ 나노시트 제조시 박리하지 않은 MoS₂를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

표 1

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
백금 도입 전	TEA-MoN	PrA-MoN	TBA-MoN	TPeA-MoN	THA-MoN	Bulk-MoN
백금 도입	Pt/TEA-MoN	Pt/TPrA-MoN	Pt/TBA-MoN	Pt/TPeA-MoN	Pt/THA-MoN	Pt/Bulk-MoN

실험예 1- SEM 이미지

상기 실시예들에 대하여 전자주사현미경 이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F)를 확인하고 이를 도 1에 나타내었다.

도 1을 참조하면, 모든 실시예들의 MoN 나노시트에서 구멍이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 층간 이온의 크기가 커짐에 따라 2차원 나노시트의 적층구조가 더 불규칙해지고 많은 손상이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 다만 Pt-MoN의 경우 나노시트 구조의 손상이 약간 더 발생하지만 여전히 다공성 2차원 나노시트의 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다.

실험예 2 - X선 회절패턴 분석

상기 실시예에 X선 회절패턴 (X-ray diffraction, 회사: Rigaku/MiniFlex)을 분석하고 이를 도 2에 나타내었다.

도 2를 참조하면 모든 실시예들이 층간 이온의 종류와 상관없이 δ-MoN 상과 Mo₅N₆ 상이 섞여 있는 것을 알 수 있다. 이때 백금 단일 원자를 도입한 Pt-MoN 나노시트의 경우에도 두 개의 상이 모두 나타나나 혼성화 전에 비해 Mo₅N₆ 상에 의한 X선 회절 피크가 더 강해지는 것을 확인할 수 있다. 또한, Pt 금속에 의한 X선 회절 패턴이 나타나지 않는 것을 통해 Pt 금속 입자가 형성되지 않았다는 것을 알 수 있다.

실험예 3 - TEM 이미지

상기 실시예들에 대하여 투과전자현미경이미지를 확인하고 이를 도3에 나타내었다.

도 3을 참조하면, 전자주사현미경 이미지와 같이 얇은 나노시트에 구멍이 도입된 형태임을 확인할 수 있으며 Pt 원자와의 혼성화 이후에도 비교적 구조를 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0103] **실험예 4 - STEM이미지**

[0104] 상기 실시예들에 대하여 주사투과전자현미경을 확인하고 이를 도 4에 나타내었다.

[0105] 도 4를 참조하면, 상대적으로 밝은 점으로 나타나는 원자가 백금 원자로 입자 형태로 뭉쳐 있는 부분 없이 균일하게 MoN 나노시트에 고정되어 있음을 확인할 수 있다.

[0107] **실험예 5 - 수소발생반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 성능 측정.**

[0108] 상기 실시예들에 대하여 Hydrogen evolution reaction (HER) 촉매활성 결과를 분석하고 이를 도 5에 나타내었다. 상기 실시예들은 0.5M H₂SO₄ 용액에서 전기화학촉매 측정을 하였고 scan rate는 5mV/s로 하였다.

[0109] 도 5를 참조하면, 측정결과 TPrA로 적층 하여 합성한 Pt/TPrA-MoN의 수소발생촉매 활성이 가장 좋았고 이는 다공성 나노시트 구조를 갖지 않는 Pt/Bulk-MoN에 비해 크게 향상된 성능을 보였으며 적은 백금 양으로도 상용화된 백금 기반 촉매와 유사한 촉매활성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

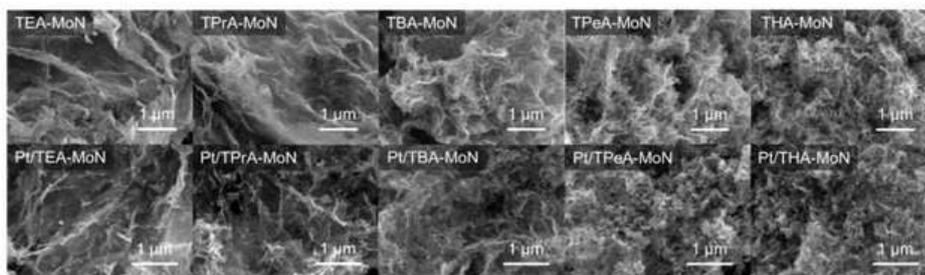
[0111] **실험예 6 - XANES/EXAFS 분석**

[0112] 도 6을 참조하면, XANES/EXAFS 결과에서 보면 층간 이온의 크기가 커짐에 따라 Mo-N 결합의 배위수가 감소하는 것을 통해 더 큰 층간 이온이 도입된 MoS₂ 나노시트를 열처리할 때 더 많은 결합이 도입되는 것을 확인할 수 있다. 또한 Pt-MoN도 같은 경향성을 나타내는 것을 알 수 있다. 추가적으로 Pt L₃-edge EXAFS에서 Pt-Pt 결합에 의한 피크는 관찰되지 않고 Pt-N 결합에 의한 피크만 관찰되는 것을 통해 백금 원자가 입자가 아닌 단일 원자 형태로 균일하게 MoN 나노시트에 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

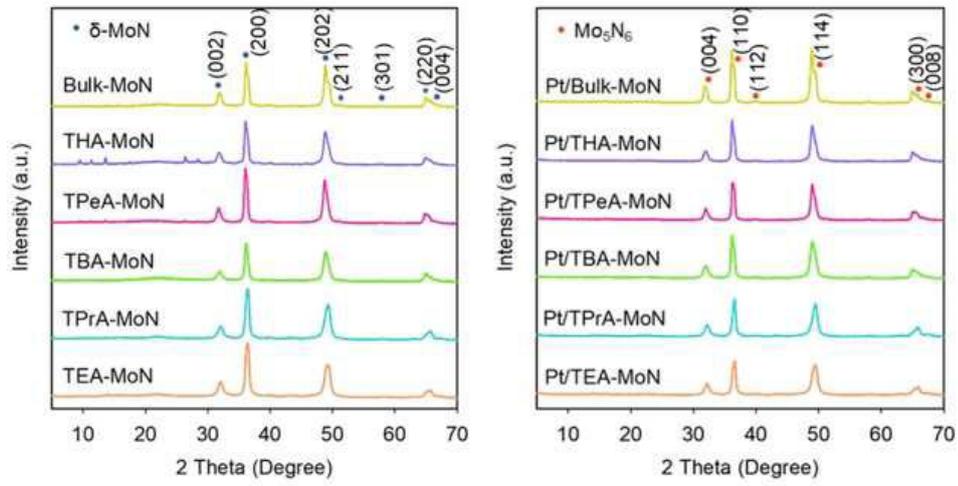
[0114] 이와 같은 실험예들을 종합하면, 본 발명에 따른 다공성 나노시트는 2차원 나노시트 형태를 유지하면서 표면에 홀을 포함할 수 있고, 홀에 백금 단일 원자를 도입하여 백금의 사용량을 최소화하면서도 촉매 효율과 경제성을 현격히 향상시킬 수 있어서, 현재 상용화 되어 있는 Pt/C 보다 경제적이고 효율이 우수한 촉매를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

도면

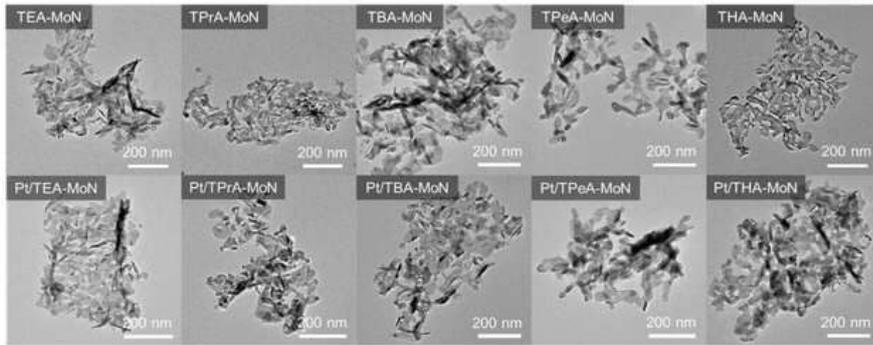
도면1



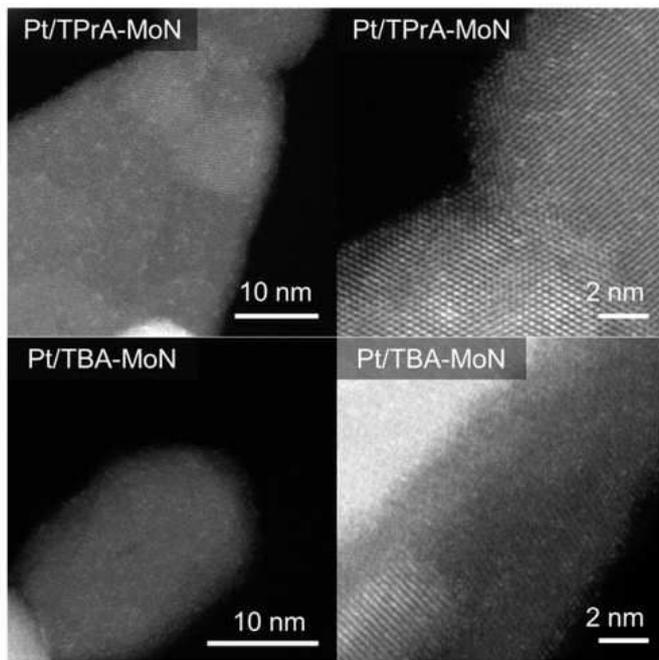
도면2



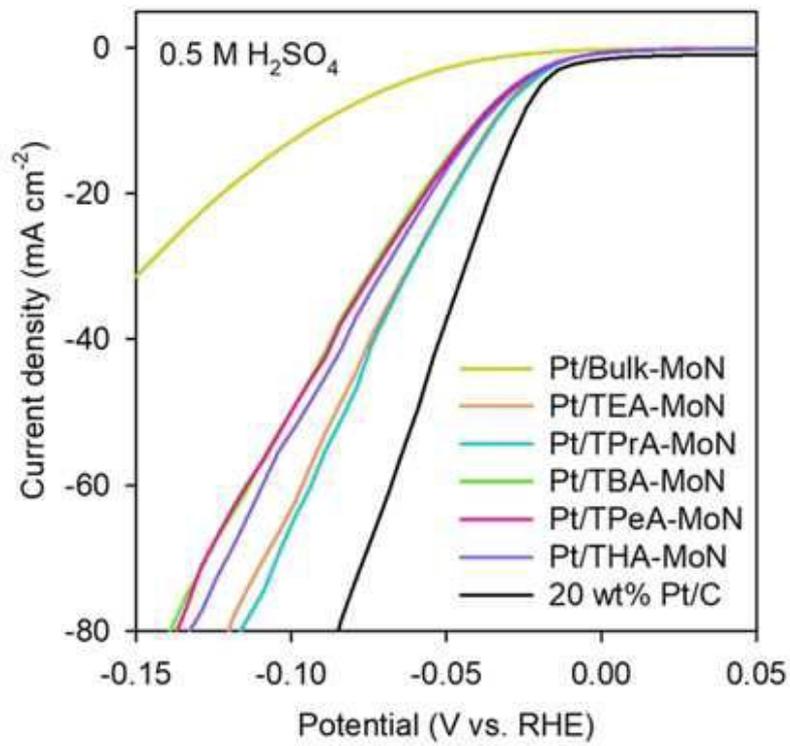
도면3



도면4



도면5



도면6

