



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0034409
(43) 공개일자 2024년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/60 (2024.01) *B01J 23/75* (2006.01)
B01J 23/847 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 37/04 (2006.01) *B01J 37/06* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/091* (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/60 (2024.01)
B01J 23/75 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0113361

(22) 출원일자 2022년09월07일

심사청구일자 2022년09월07일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

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

심요섭

경기도 성남시 분당구 느티로77번길 10-1, 101호 (정자동)

이윤선

서울특별시 서대문구 신촌로9길 37-5, 104호 (창천동)

(74) 대리인

한상수

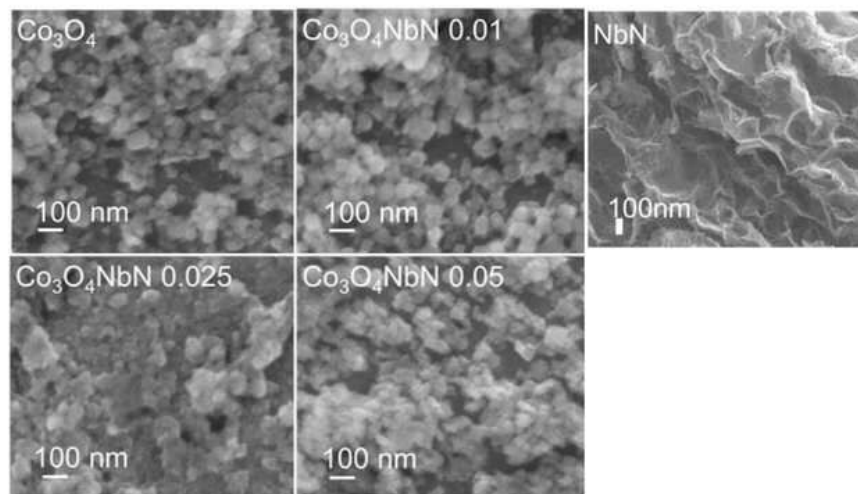
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공성 나노시트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 종래 귀금속 촉매를 대신할 수 있을 정도로 금속 산화물이 가지고 있는 전기화학적 촉매로서의 낮은 물성을 개선하고, 전기화학적 촉매를 나노미터 두께의 2차원 형태로 구현이 가능함과 동시에, 2차원 형태의 나노시트의 표면활성 증가에 따른 촉매 활성을 현격히 향상시킬 수 있는 다공성 나노시트 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/8474 (2013.01)
B01J 35/33 (2024.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
B01J 37/30 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163980
과제번호	2020R1A2C3008671 (2022-11-0166)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결함 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711168263
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

니오븀 옥사이드(Nb_2O_5) 나노시트를 제조하는 제1단계;

상기 니오븀 옥사이드 나노시트를 암모니아와 합성하여 다공성의 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트를 제조하는 제2단계; 및

상기 니오븀 니트라이드 나노시트를 촉매활성물질과 혼성화하는 제3단계; 를 포함하는 다공성 나노시트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계는 니오븀 옥사이드를 탄산칼륨과 고상 합성하여 층상구조물을 형성하는 제1-1단계; 및

산처리 및 박리화 과정을 수행하는 제1-2단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 600 내지 800 °C에서 2 내지 4 시간 동안 합성하는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 니오븀 옥사이드 나노시트의 산소가 질소로 치환되면서 결합의 배위수가 변화함에 따라 나노시트 표면에 결합과 구멍이 형성되는 단계인 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 촉매활성물질은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제3단계는 촉매활성물질 수용액과 니오븀 니트라이드 나노시트를 1: 0.005 내지 0.1의 물비로 혼합하여 수열합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제3단계에서 수열합성된 혼합용액을 건조 후 증류수에 분산시켜 전극에 샘플링하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 8

전기화학적 촉매에 사용되는 2차원 나노시트로서,

다공성의 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트; 및

상기 니오븀 니트라이드 나노시트 표면에 형성된 촉매활성물질을 포함하는 다공성 나노시트.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 촉매활성물질은 Co_3O_4 이며,

Co_3O_4 과 니오븀 니트라이드 나노시트가 1: 0.005 내지 0.1의 물비로 혼성된 것을 특징으로 하는 다공성 나노시트.

청구항 10

제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 다공성 나노시트를 포함하는 전기화학적 촉매.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다공성 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노미터 두께를 가지며 전기화학적 특성이 개선되어 촉매 활성이 현저히 향상된 다공성 나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전 세계 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 친환경적으로 생산하기 위해서는 전기화학적 물분해반응이 중요하며 특히 수소를 생산시키기 위해서 다른 한쪽 반응인 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)도 중요한 프로세스중 하나이다.

[0004] 이에 따라 반응활성이 높은 산소발생반응의 촉매 개발이 필요한데, 산소발생 전기화학적 촉매 물질은 주로 이리듐을 사용하지만 가격이 비싸다는 단점이 존재한다. 최근 다양한 전기화학적 촉매가 연구되고 있는데 특히, 루테튬 산화물, 코발트 산화물, 니켈산화물 등 촉매 물질은 다른 화합물에 비해 우수한 촉매성능을 가지고 있고 이리듐보다 싸다는 장점 때문에 이리듐을 대체할 수 있는 전기화학적 촉매로 각광을 받고 있다. 또한 나노미터 두께를 가지는 이차원 물질은 얇은 두께로 인한 특이한 물리화학적 특성과 높은 표면적을 가지고 있어 자체적으로 높은 촉매활성을 가지거나, 다른 물질과의 혼성화를 통해 높은 촉매 활성을 얻을 수 있어서 다양한 분야에서 연구되고 있다.

- [0006] 그러나 현재까지 소개된 전기화학적 금속 산화물 촉매의 경우 아래와 같은 문제로 인해 활용에 제한이 있다.
- [0008] 첫번째, 현재까지 보고된 금속 산화물 촉매 물질로는 RuO_2 , NiO , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 등이 있는데 이들 촉매 물질을 전기화학적 촉매로 제조한 경우 이리듐을 대체할 만큼의 촉매 효율을 나타내지 못하는 문제가 있다. 보다 구체적으로 전기화학적 촉매는 주로 표면 반응을 통해 활성을 나타내기 때문에 이러한 촉매 반응의 특성상 반응물과 접촉 면적 즉, 비표면적을 증대시킬 수 있는 연구가 뒷받침되어야 하는데, 종래 상기 금속 산화물 촉매 물질을 이용한 전기화학적 촉매는 대부분 0차원의 입자 또는 1차원의 나노막대 형상으로 이를 제조할 수밖에 없어서, 금속 산화물 촉매 물질이 가지는 우수한 촉매활성을 극대화시켜 충분히 활용하지 못하는 문제가 있다.
- [0010] 두번째, 상술한 문제를 해소하기 위하여 0차원의 입자 또는 1차원의 나노막대 형상이 아닌 2차원 나노시트 형상을 가지는 전기화학적 촉매를 제조하여 비표면적을 향상시키려는 시도가 있었으나 실험과정이 복잡하고 대량합성이 어려운 문제가 있어 실제 활용에 큰 제한이 있고, 나아가 금속 산화물 촉매 물질을 사용한 전기화학적 촉매를 2차원 나노시트 형상으로 구현하더라도, 나노시트의 두께가 수십 nm 이상으로 두껍게 제조할 수밖에 없고 그 크기 또한 수 nm 이상을 가져서 초박막의 나노시트를 구현하기 어려운 문제가 있다.
- [0012] 세번째, 이러한 금속 산화물은 금속 산소간의 높은 극성 결합으로 인한 낮은 전기전도도와 낮은 전기화학적 활성을 가지고 있어서 개선이 필요하다. 즉 금속은 산소와 상대적으로 강한 결합인 극성 공유결합을 함으로써 산소와 강하게 결합되어 있다. 이로 인해 금속 고유의 성질인 전기전도도가 낮아질 수밖에 없고 이는 촉매로서의 전기화학적 활성을 저하시키는 원인이 되고 있다.
- [0014] 이에 따라, 종래 금속 산화물 촉매가 가지고 있는 단점을 극복하고 값비싼 귀금속 촉매를 대체할 만큼 우수한 성능을 나타낼과 동시에 나노미터 두께를 가지는 2차원 형태로 구현이 가능하여 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있는 전기화학적 촉매에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 2013-0005885 (2015.01.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 종래 금속 산화물이 가지고 있는 전기화학적 촉매로서의 낮은 물성을 개선하고 나노미터 두께의 2차원 형태로 구현이 가능함과 동시에, 나노시트의 표면활성 증가에 따른 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있는 다공성 나노시트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위하여 니오븀 옥사이드(Nb_2O_5) 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 니오븀 옥사이드 나노시트를 암모니아와 합성하여 다공성의 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트를 제조하는 제2단계 및 상기 니오븀 니트라이드를 촉매활성물질과 혼성화하는 제3단계를 포함하는 다공성 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 제1단계는 니오븀 옥사이드를 탄산칼륨과 고상 합성하여 층상구조물을 형성하는 제1-1단계 및 산처리 및 박리화 과정을 수행하는 제1-2단계를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 제2단계는 600 내지 800 ℃에서 2 내지 4 시간 동안 합성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 제2단계는 니오븀 옥사이드 나노시트의 산소가 질소로 치환되면서 결합의 배위수가 변화함에 따라 나노시트 표면에 결합과 구멍이 형성되는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 제3단계의 촉매활성물질은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 제3단계는 촉매활성물질 수용액과 니오븀 니트라이트를 1: 0.05 내지 0.1의 물비로 혼합하여 수열합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 제3단계에서 수열합성된 혼합용액을 건조 후 증류수에 분산시켜 전극에 샘플링하는 전기화학 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 전기화학적 촉매에 사용되는 2차원 나노시트로서, 다공성의 니오븀 니트라이트(NbN) 나노시트 및 상기 니오븀 니트라이트 나노시트 표면에 형성된 촉매활성물질을 포함하는 다공성 나노시트를 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 촉매활성물질은 Co_3O_4 이며, Co_3O_4 과 니오븀 니트라이트 나노시트가 1: 0.05 내지 0.1의 물비로 혼성된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상술한 다공성 나노시트를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 종래 귀금속 촉매를 대신할 수 있을 정도로 금속 산화물이 가지고 있는 전기화학적 촉매로서의 낮은 물성을 개선하고, 전기화학적 촉매를 나노미터 두께의 2차원 형태로 구현이 가능함과 동시에, 2차원 형태의 나노시트의 표면활성 증가에 따른 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 대한 전자주사현미경 이미지를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 대한 투과전자현미경 이미지를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 대한 X선 회절패턴 분석결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 대한 원소맵핑 분석 결과를 나타내는 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 대한 촉매활성 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 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.
- [0035] 상술한 것과 같이 종래 전기화학적 촉매로서 금속 산화물은 낮은 전기적/화학적/구조적 특성 등으로 인해 실제 활용에 제한이 있었다.
- [0036] 이에 따라, 본 발명은 니오븀 옥사이드(Nb_2O_5) 나노시트를 제조하는 제1단계, 상기 니오븀 옥사이드 나노시트를 암모니아와 합성하여 다공성의 니오븀 니트라이트(NbN) 나노시트를 제조하는 제2단계 및 상기 니오븀 니트라이트를 촉매활성물질과 혼성화하는 제3단계를 포함하는 다공성 나노시트의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.

- [0037] 이를 통해, 본 발명은 종래 귀금속 촉매를 대신할 수 있을 정도로 금속 산화물이 가지고 있는 전기화학적 촉매로서의 낮은 물성을 개선하고, 전기화학적 촉매를 나노미터 두께의 2차원 형태로 구현이 가능함과 동시에, 2차원 형태의 나노시트의 표면활성 증가에 따른 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0039] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0040] 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법 제1단계는 니오븀 옥사이드(Nb_2O_5) 나노시트를 제조하는 단계이다.
- [0041] 일반적으로 나노미터 두께를 가지는 이차원 물질은 얇은 두께로 인한 특이한 물리화학적 특성과 높은 표면적을 가지고 있어 자체적으로 높은 촉매활성을 가지거나, 다른 물질과의 혼성화를 통해 높은 촉매 활성을 얻을 수 있어서 다양한 분야에서 연구되고 있다.
- [0042] 특히 본 발명에 따른 상기 니오븀 옥사이드(Nb_2O_5)는 구조적 특징이 뛰어나서 우수한 촉매활성을 얻을 수 있다. 즉 니오븀 옥사이드는 결정학적으로 결정된 나노미터 단위의 일정한 두께를 가지며, 측면 크기가 서브마이크로미터에서 수십 마이크로미터에 이르는 큰 종횡비의 층상 결정 구조를 가지고 있다. 이에 따라 본 발명은 이와 같은 층상 결정 구조의 니오븀 옥사이드를 정량적으로 박리하여 나노시트 형태의 2차원 구조로서 이용할 수 있다.
- [0043] 이와 같은 상기 제1단계의 니오븀 옥사이드 나노시트를 제조하는 방법은 본 발명의 목적에 부합하는 공지의 통상적인 방법을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 니오븀 옥사이드를 탄산칼륨과 고상 합성하여 층상구조물을 형성하는 제1-1단계 및 산처리 및 박리화 과정을 수행하는 제1-2단계를 통해 제조할 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 층상구조를 갖는 니오븀 화합물 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 를 얻기 위하여 Nb_2O_5 를 및 탄산칼륨을 적절히 비율로 혼합하고 고온에서 열처리하여 얻어진 파우더를 수소이온교환유도체를 합성한할 수 있다. 이후 얻은 파우더는 테트라부틸 암모늄과 증류수를 넣어 교반하여 2차원 형태의 나노시트 구조를 얻기 위해 박리를 수행한다. 일반적으로 원심분리를 통한 콜로이드 수용액 형태로 수득할 수 있으며 이 경우 박리된 니오븀 옥사이드 나노시트(Nb_2O_5)는 콜로이드 용액 형태로 얻을 수 있다. 이와 같은 콜로이드 용액에 산을 가하여 restacking 한 후 증류수로 충분히 씻어준 후에 동결건조 과정을 통해 파우더 형태의 Nb_2O_5 나노시트를 얻을 수 있다.
- [0047] 다음, 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법 제2단계는 상기 니오븀 옥사이드 나노시트를 암모니아와 합성하여 다공성의 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트를 제조하는 단계이다.
- [0048] 일반적으로 전기화학적 촉매는 주로 표면 반응을 통해 활성을 나타내기 때문에 이러한 촉매 반응의 특성상 반응물과 접촉 면적 즉, 비표면적을 증대시킬 수 있는 연구가 뒷받침되어야 하는데, 종래 상기 금속 산화물 촉매 물질을 이용한 전기화학적 촉매는 대부분 0차원의 입자 또는 1차원의 나노막대 형상으로 이를 제조할 수밖에 없어서, 금속 산화물 촉매 물질이 가지는 우수한 촉매활성을 극대화시켜 충분히 활용하지 못하는 문제가 있다. 또한 이러한 금속 산화물은 금속 산소간의 높은 극성 결합으로 인한 낮은 전기전도도와 낮은 전기화학적 활성을 가지고 있어서 개선이 필요하다. 즉 금속은 산소와 상대적으로 강한 결합인 극성 공유결합을 함으로써 산소와 강하게 결합되어 있다. 이로 인해 금속 고유의 성질인 전기전도도가 낮아질 수밖에 없고 이는 촉매로서의 전기화학적 활성을 저하시키는 원인이 되고 있다.
- [0049] 이에 본 발명은 제2단계를 통해 이와 같은 전기화학적 촉매로서의 금속 산화물의 문제를 개선하여 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0050] 즉 본 발명은 상기 제2단계에서 니오븀 옥사이드 나노시트에 고온의 암모니아를 가하여 산소가 질소로 치환되면서 금속 질화물이 생성되고 이 경우 니오븀의 결합 배위수가 변화함에 따라 표면 활성이 증가함과 동시에 나노시트의 표면에 결합 및 구멍을 생성시켜 물질전달 능력을 향상될 수 있다.
- [0051] 보다 구체적으로 전자주사현미경 이미지(SEM)인 도 1을 참조하면, 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트의 구조와 표면에 결합 및 구멍이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이때 후술할 제3단계를 통해 Co_3O_4 로 니오븀 니트라이드와 구멍이 덮혀 있는 것 또한 확인할 수 있다.

- [0052] 이와 마찬가지로 투과전자현미경 이미지(TEM)인 도 2를 참조하면, 니오븀 니트라이드(NbN) 나노시트 표면의 구멍들과 Co_3O_4 로 덮혀있는 내부에 니오븀 니트라이드 나노시트가 존재함을 확인할 수 있다.
- [0053] 한편, 이와 같이 니오븀 니트라이드의 결합 배위수 변경에 따른 구멍의 형성으로 인해 촉매 활성이 향상되었는지 확인하기 위해 산소발생반응 결과인 도 5를 참조하면, 니오븀 니트라이드를 넣지 않은 Co_3O_4 샘플의 결과 대비 니오븀 니트라이드를 넣은 결과가 더 낮은 과전압과 높은 전류를 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해 니오븀 니트라이드와 후술할 제3단계의 촉매활성물질을 하이브리드 한 이후 촉매활성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.
- [0054] 즉 본 발명은 상기 제2단계를 통해 니오븀 니트라이드 나노시트가 촉매 물질들의 substrate로 활용될 가능성이 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 얻기 위해 상기 제2단계는 상기 니오븀 옥사이드 나노시트를 암모니아와 600 내지 800 °C에서 2 내지 4 시간 동안 합성할 수 있다. 이때 만일 상기 제2단계의 합성 온도가 600 °C 미만이거나 2시간 미만일 경우 니오븀 옥사이드가 일부 남아있을 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 제2단계의 합성온도가 1000 °C를 초과할 경우 반응이 지나치게 진행되어 니오븀 니트라이드 나노시트가 파괴되는 문제가 있을 수 있다.
- [0057] 다음 본 발명에 따른 다공성 나노시트의 제조방법 제3단계는 상기 니오븀 니트라이드 나노시트를 촉매활성물질과 혼성화하는 단계이다. 즉, 상기 제3단계는 제2단계에서 제조한 니오븀 니트라이드 나노시트에 촉매활성물질을 합성하여 촉매활성을 부여하는 단계이다.
- [0058] 이를 위해 상기 제3단계의 촉매활성물질은 Ru 금속, RuO_2 나노입자, Pt, CoFe_2O_4 , Co_3O_4 로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Co_3O_4 를 사용하는 것이 귀금속에 속하는 백금이나 Ru금속보다는 산업적/경제성 면으로 더 유리할 수 있다.
- [0059] 한편, 상기 제3단계는 상기 촉매활성물질 수용액과 니오븀 니트라이드 나노시트를 1: 0.005 내지 0.1의 물비로, 보다 바람직하게는 1: 0.01 내지 0.05의 물비로 혼합하여 수열합성함으로써 촉매활성을 부여할 수 있다. 이때 만일 상기 촉매활성물질 수용액과 니오븀 니트라이드 나노시트가 1: 0.005의 물비 미만으로 합성되는 경우 기판으로 작용하는 니오븀 니트라이드 나노시트가 제공하는 면적이 부족해 촉매 성능이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 촉매활성물질 수용액과 니오븀 니트라이드 나노시트 1: 0.1의 물비를 초과하여 합성되는 경우 촉매물질의 양이 부족하여 촉매성능이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 물비로 합성된 물질의 X-선 회절 패턴을 나타내는 도 3을 참조하면, 모든 실시예들이 불순물 없이 온전히 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0061] 또한 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 물비로 합성된 물질의 원소 맵핑 데이터를 나타내는 도 4를 참조하면, Nb, Co, N, O가 골고루 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0062] 이때 상기 제3단계에서 니오븀 니트라이드 나노시트에 촉매성능을 가진 Co_3O_4 를 합성하는 방법은 상술한 물비에 서 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 적정량의 에탄올 코발트 아세테이트 수용액과 상기 제2단계에서 제조한 니오븀 니트라이드 나노시트를 상술한 물비에 맞게 넣은 후 60 내지 100 °C에서 1 내지 20 시간동안 가열해서 얻은 용액을 테플론 용기에 넣어 150°C에서 3시간동안 수열합성을 할 수 있다.
- [0063] 이후 수열합성된 혼합용액을 건조 후 증류수에 분산시켜 전극에 샘플링함으로써 본 발명에 따른 전기화학적 촉매를 제조할 수 있다.
- [0066] 다음 본 발명에 따른 다공성 나노시트에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 다공성 나노시트와 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여서는 설명을 생략한다.
- [0067] 본 발명에 따른 다공성 나노시트는 전기화학적 촉매에 사용되는 2차원 나노시트로서, 다공성의 니오븀 니트라이

트(NbN) 나노시트 및 상기 니오븀 니트라이드 나노시트 표면에 형성된 촉매활성물질을 포함한다.

[0068] 촉매활성물질은 IrO_2 , RuO_2 , Pt , CoFe_2O_4 , Co_3O_4 로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Co_3O_4 를 사용하는 것이 귀금속에 속하는 백금이나 Ru , Ir 산화물 보다는 산업적/경제성 면으로 더 유리할 수 있다.

[0069] Co_3O_4 과 니오븀 니트라이드 나노시트가 1: 0.005 내지 0.1의 물비로, 보다 바람직하게는 1: 0.01 내지 0.05의 물비로 혼성화될 수 있다.

[0071] 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.

[0073] 실시예 1 - 다공성 나노시트 제조

[0074] 층상구조를 갖는 니오븀 화합물 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 은 Nb_2O_5 를 K_2CO_3 와 섞은 후 1000°C 에서의 열처리 과정을 두 번 거쳤다. 이후 얻어진 파우더는 1M HCl 의 산처리 과정으로 수소이온치환유도체를 합성하였다. 해당 산처리 과정은 매일 한번씩 갈아주었으며, 3일동안 진행되고 나서, 증류수로 충분히 씻어주고 건조시켰다. 이후 얻은 $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 파우더는 TBAOH와 증류수를 넣어 교반하여 박리를 하였다. 해당 과정은 약 10일 동안 진행하였으며, 이후 용액을 원심분리한 후 상등액만 분리하면 박리된 Nb_6O_{17} 콜로이드 용액을 수득하였다. 수득한 용액에 HCl 을 가하여 Nb_6O_{17} 나노시트를 restacking 한 후 증류수로 충분히 씻어준 후에 동결건조 과정을 통해 파우더 형태의 Nb_6O_{17} 나노시트를 수득하였다(제1단계).

[0075] 다음, 약 0.2g정도의 Nb_6O_{17} 나노시트를 알루미늄 보트에 넣어서 암모니아를 흘려주며 700°C 에서 3시간 합성하여 다공성 NbN 나노시트를 합성하였다. 해당 과정을 통해 니오븀산화물 나노시트에 있는 산소가 질소로 치환되며 결합의 배위수가 변화함에 따라 나노시트의 결합이 증가하여 표면에 결합 및 구멍이 형성되었다(제2단계).

[0076] 다음 니오븀 니트라이드 나노시트에 촉매성능을 가진 Co_3O_4 를 합성하기 위해 에탄올 48ml에 코발트 아세테이트($\text{Co}(\text{AC})_2$) 0.2M 수용액과 NbN 나노시트를 각각의 물 비율(각각 1: 0.01)에 맞게 넣은 후 80°C 에서 10시간동안 가열해서 얻은 용액을 테플론 용기에 넣어 150°C 에서 3시간동안 수열합성을 하였다. 이후 얻은 용액을 원심분리를 통해 파우더로 분리하고 에탄올로 세척한 후에 50°C 오븐에 넣어 건조시켰다. 이후 합성한 물질 8mg과 전도성 탄소(Vulcan-XC72R) 2mg을 4 ml의 3차증류수와 1ml의 isopropanol용액에 풀고 5wt% Nafion 용액 40 ml을 넣고 초음파를 통해 분산시켰다. 분산시킨 용액은 10 v l을 취해서 Glassy Carbon (GC) Rotating Disk Electrode (RDE) 전극(회사: ALS)에 샘플링하였다. 기준전극으로는 SCE전극을 쓰고 상대전극으로 Pt wire을 사용하였다. 측정은 RRDE-3A Rotating Ring Disk Electrode Apparatus (회사: ALS)을 이용하여 산소발생 반응 촉매활성을 테스트하였다.

[0078] 실시예 2 및 3

[0079] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 코발트 아세테이트($\text{Co}(\text{AC})_2$) 0.2M 수용액과 NbN 나노시트 각각의 물비율을 1: 0.025 및 1: 0.05로 달리하여 제조하였다.

[0081] 비교예 1

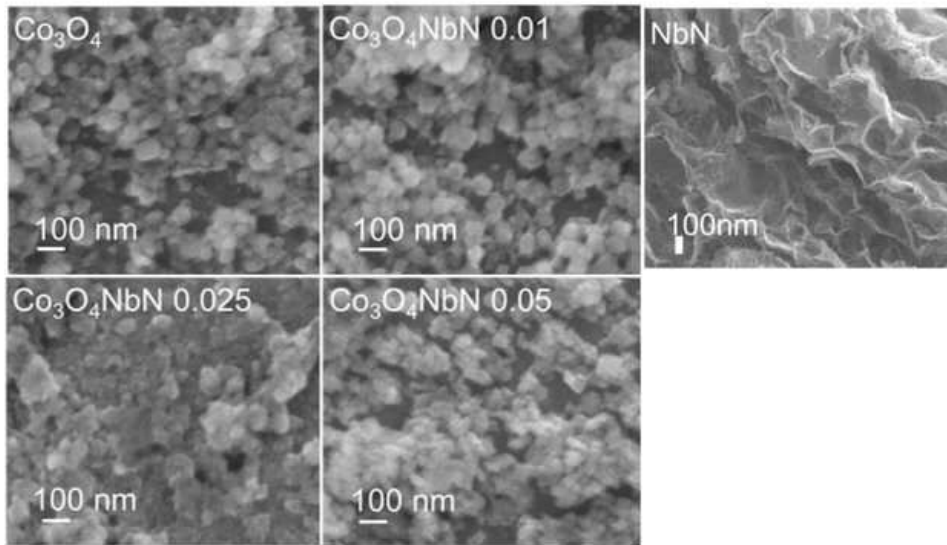
[0082] 촉매활성을 가진 Co_3O_4 만 단독으로 사용하였다.

[0085] 실험예 1 - 전자주사현미경 이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F).

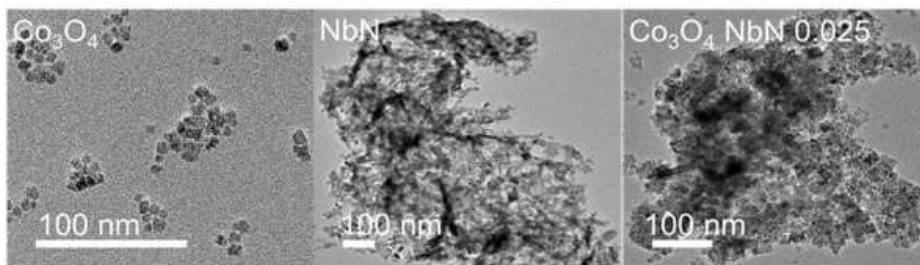
- [0086] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 그리고 니오븀 니트라이드에 대하여 전자주사현미경 이미지를 관측하고 이를 도 1에 나타내었다.
- [0087] 도 1을 참조하면, 니오븀 니트라이트(NbN) 나노시트의 구조와 표면에 구멍이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, Co₃O₄으로 니오븀 니트라이트와 구멍이 덮혀 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0089] **실험예 2 - 투과전자현미경 이미지 (Transmission electron microscopy-회사: JEOL JEM-F200).**
- [0090] 상기 실시예 1 및 비교예 1 그리고 니오븀 니트라이드에 대하여 투과전자현미경 이미지를 관측하고 이를 도 2에 나타내었다.
- [0091] 도 2를 참조하면, 니오븀 니트라이트(NbN) 나노시트 표면의 구멍들과 Co₃O₄로 덮혀있는 내부에 니오븀 니트라이트 나노시트가 존재함을 확인할 수 있다.
- [0093] **실험예 3 - X선 회절패턴 (X-ray diffraction-회사: Rigaku/Ultima IV).**
- [0094] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 대하여 X선 회절패턴을 분석하고 이를 도 3에 나타내었다.
- [0095] 도 3을 참조하면, 모든 실시예들이 불순물 없이 온전히 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0097] **실험예 4 - 원소맵핑 데이터 결과**
- [0098] 상기 실시예 1에 대하여 원소맵핑 데이터를 분석하고 이를 도 4에 나타내었다.
- [0099] 도 4를 참조하면, Nb, Co, N, O가 골고루 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0101] **실험예 5 - 합성한 샘플들의 산소발생반응 촉매활성 결과 데이터**
- [0102] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 그리고 니오븀 니트라이드에 대하여 산소발생반응 촉매활성 결과를 측정하고 이를 도 5에 나타내었다.
- [0103] 도 5를 참조하면, 니오븀 니트라이트를 넣지 않은 비교예 1 대비 니오븀 니트라이트를 넣은 실시예들이 더 낮은 과전압과 높은 전류를 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해 니오븀 니트라이트와 촉매활성물질을 하이브리드한 이후 촉매활성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다. 특히 특정 몰비에서 가장 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

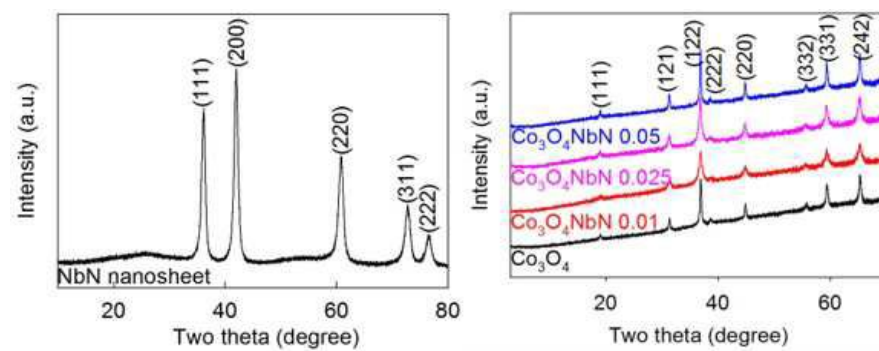
도면1



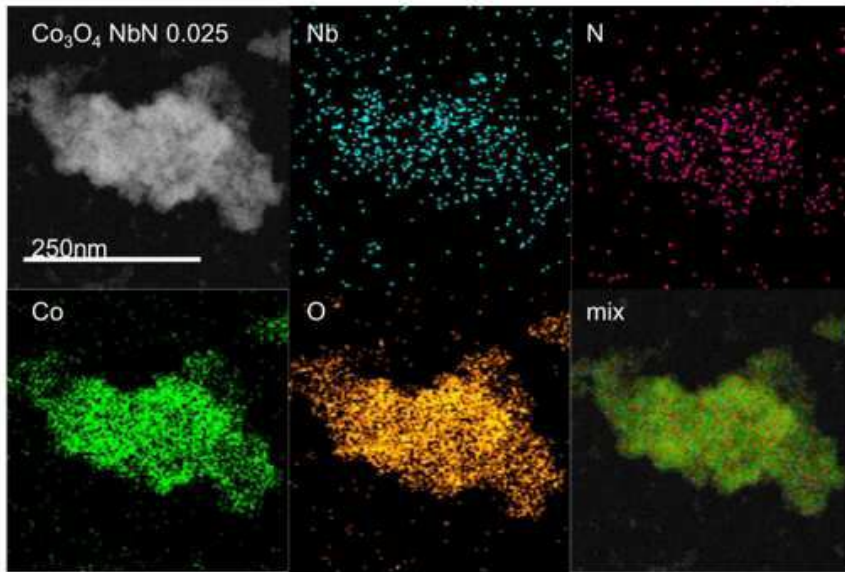
도면2



도면3



도면4



도면5

