



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월01일
(11) 등록번호 10-2427234
(24) 등록일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/10 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01) *C01B 21/076* (2006.01)
C01F 7/00 (2022.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/10 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0097737

(22) 출원일자 2020년08월05일

심사청구일자 2020년08월05일

(65) 공개번호 10-2022-0018108

(43) 공개일자 2022년02월15일

(56) 선행기술조사문헌

CN110075890 A

KR1020120122837 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11 신구강변연가 아파트 1001호

진시아오안

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 이화여자대학교 I-house B708

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 13 항

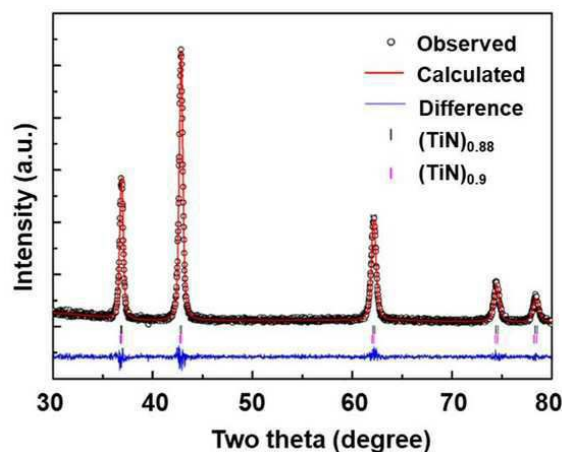
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체

(57) 요약

본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브 및 상기 나노튜브에 결합된 층상 이중층 수산화물 나노시트를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 35/1004 (2013.01)
B01J 35/1052 (2013.01)
C01B 21/06 (2013.01)
C01B 21/0768 (2013.01)
C01F 7/785 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020-11-0127
과제번호	2020R1A2C3008671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)포스트 그래핀 무기 금속화합물 나노시트기반 에너지기능성 혼성 촉매
연구(4/4)(2017.9.1~2020.8.31)	

기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117290
과제번호	2020M3D1A1068632
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	[통합이지바로]Defectronics 설계를 통한 돌연변이 기능성 혼성 결함구조 촉매-흡착
소재 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.04.29 ~ 2020.08.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 전이금속 질화물 나노튜브 및 상기 나노튜브에 결합된 층상 이중층 수산화물 나노시트를 포함하되,
상기 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 4주기 전이금속을 포함하고, 음이온 공공(anion vacancies)을 가지며,
상기 결합에 의해 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면과 층상 이중층 수산화물 나노시트 간의 계면 전자 커플링(interfacial electronic coupling)이 제공되는 것인, 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음이온 공공은 질소 음이온 공공인 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 층상 이중층 수산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체.

[화학식 1]



상기 식에 있어서,

M1은 2가의 금속 양이온이고,

M2는 3가의 금속 양이온이고,

A는 수산화층과 공유결합된 음이온 화학종으로 n은 전하수이며,

$0 < x < 1$ 이고,

n은 1 내지 3의 정수이고,

y는 0을 초과하는 양수이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 1에서, M1은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온이며, M2는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온인 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 전이금속 질화물 나노튜브와 층상 이중층 수산화물 나노시트가 서로 혼성화(hybridization)되어 있는 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 층상 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.1 내지 30 nm인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 층상 이중층 수산화물 나노시트와 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 중량비는 1: 0.0001 내지 1000인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 메조기공을 가지는 것인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 전이금속 섬유로부터 유래된 것으로, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 BET 표면적은 전이금속 섬유 대비 5배 이상 증가된 것인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 BET 표면적은 $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상인 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체.

청구항 14

제1항, 제3항 내지 제6항 및 제8항 내지 제13항 중에서 선택되는 어느 한 항에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 15

제1항, 제3항 내지 제6항 및 제8항 내지 제13항 중에서 선택되는 어느 한 항에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 리튬-공기 전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체에 관한 것으로, 상세하게, 질소 음이온 결함을 가지는 다공성 나노복합체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 산업기술의 발전에 따른 에너지의 수요는 전세계적으로 급증하고 있으나, 화석연료의 고갈 및 환경오염 등의 문제로 인해 금속공기전지 및 물전해조와 같은 대체 에너지장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 대체 에너지장치를 효과적으로 사용하기 위해서는 산소발생반응촉매물질에 관한 연구가 필수적이다.
- [0003] 현재, 상용화 되고 있는 촉매물질은 자원이 한정되어있고 가격이 비싼 이리듐/루테튬과 같은 귀금속계 물질이 사용되고 있다. 이에, 이러한 귀금속 촉매를 대체하기 위해서 낮은 가격과 더불어 높은 촉매활성 및 안정성을 가지는 효율적인 촉매물질 개발이 시급하다. 이러한 요구에 발맞추어, 귀금속계 물질을 대체하기 위하여 저렴한 면서도 자원이 풍부한 층상 이중층 수산화물(layered double hydroxides, LDH)에 대한 연구가 수행되어왔다.
- [0004] 그러나, 층상 이중층 수산화물은 저렴한 가격과 우수한 촉매활성을 가지는 반면, 낮은 전기전도도로 인해 촉매 활성을 극대화하고 안정성을 유지하기에는 단점이 있다. 이에 따라, 우수한 촉매활성을 가지면서도 높은 전기전도도를 가지는 새로운 촉매 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0001484호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 제공하는 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명은 낮은 과전압을 나타내어 우수한 산소 발생 반응 성능을 가지는 산소 발생 반응용 촉매 및 높은 용량을 가지는 리튬-공기 전지용 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브 및 상기 나노튜브에 결합된 층상 이중층 수산화물 나노시트를 포함한다.
- [0010] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브가 음이온 공공(anion vacancies), 구체적으로 질소 음이온 공공을 가질 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 층상 이중층 수산화물은 하기 화학식 1로서 표시될 수 있다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $[M_{1(1-x)}M_{2x}(OH)_2][(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O];$
- [0014] 상기 식에 있어서,
- [0015] M1은 2가의 금속 양이온이고,
- [0016] M2는 3가의 금속 양이온이고,
- [0017] A는 수산화층과 공유결합된 음이온 화학종으로 n은 전하수이며,
- [0018] $0 < x < 1$ 이고,
- [0019] n은 1 내지 3의 정수이고,
- [0020] y는 0을 초과하는 양수일 수 있다.
- [0021] 이때, 상술한 화학식 1에서, M1은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온이며, M2는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어

지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온일 수 있다.

- [0022] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브와 층상 이중층 수산화물 나노시트가 서로 혼성화(hybridization)된 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 결합은 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면과 층상 이중층 수산화물 나노시트 간의 계면 전자 커플링(interfacial electronic coupling)을 제공하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 층상 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.1 내지 30 nm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 층상 이중층 수산화물 나노시트와 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 중량비는 1: 0.0001 내지 1000일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 메조기공을 가질 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 전이금속 산화물로부터 유래된 것으로, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 BET 표면적은 전이금속 산화물 대비 5배 이상 증가된 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체의 BET 표면적은 $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 산소발생 반응용 촉매를 포함한다.
- [0031] 나아가, 본 발명은 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 리튬-공기 전지용 전극을 포함한다.

발명의 효과

- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브와 층상 이중층 수산화물이 혼성화되어 존재함에 따라, 향상된 전기전도도를 가지는 장점이 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매는 낮은 과전압을 나타내어 우수한 산소 발생 반응 성능을 가지는 장점이 있다.
- [0035] 본원발명의 다른 일 구현예에 있어서, 상술한 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 리튬-공기 전지용 전극은 향상된 용량 및 사이클 안정성을 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 TiO_2 나노섬유(TiO_2 nanofiber), 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN nanotube(NT)) 및 Ni-Fe 이중층 수산화물(Ni-Fe layered double hydroxide(LDH))의 투과전자현미경(TEM) 분석 결과이다.
- 도 2는 다공성 TiN NT의 X-선회절분광(XRD) 패턴에 대한 리트벨트(Rietveld refinement)법 수행 결과이다.
- 도 3은 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 주사전자현미경이미지(SEM)이다.
- 도 4는 실시예 2(TiN-LDH-2)의 에너지 분산형 분광학 원소 맵핑(EDS elemental mapping) 결과이다.
- 도 5는 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 X-선회절분광(XRD) 패턴이다.
- 도 6은 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 N_2 흡-탈착 등온선이다.
- 도 7은 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 X-선 흡수 근-엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure ; XANES) 스펙트럼이다.
- 도 8은 XANES 스펙트럼을 푸리에 변환(fourier transform; FT)해서 얻어지는 동경 분포 함수를 도시한 결과이다.

도 9은 산소-발생 반응용 촉매 활성 측정에 대한 결과이다.

도 10은 리튬-공기 전지의 충-방전 시험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.
- [0039] 본 발명은 다공성 전이금속 질화물 나노튜브 및 상기 나노튜브에 결합된 층상 이중층 수산화물 나노시트를 포함하는 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체를 제공한다.
- [0040] 이때, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브가 음이온 공공결함(anion vacancies), 구체적으로 질소 음이온 공공을 가질 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 음이온 격자결합을 가지는 상태이므로, 전하 중성을 만족시키기 위해 다공성 나노복합체 내 포함된 금속의 양이온 산화수도 함께 낮아질 수 있다.
- [0041] 상세하게, 본 발명에 따른 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 전이금속 질화물은 MN_{1-z} 로 표현될 수 있다. 상술한 화학식에서, 전이금속 양이온(M^{n+})의 조성비가 1인 것은 MX 결정구조에서 전이금속 양이온(M^{n+})이 있어야 할 모든 격자점에 모두 배치되어 있는 상태를 의미하고, 질소 음이온(N^{3-})의 조성비가 $1-z$ 인 것은 질소 음이온(N^{3-})이 있어야 할 모든 격자점을 모두 채우지 못하고 z 몰 만큼의 공공이 형성된 상태를 의미한다. 이러한 점결합을 결정학에서는 음이온 공공 결함(음이온 격자 결함)이라고 한다. 이와 같이, $+m$ 의 양전하를 가진 전이금속 양이온(M^{n+})이 1몰이 있고 $-m$ 의 음전하를 가진 질소 음이온(N^{3-})이 $1-z$ 몰이 있을 경우, 전이금속 질화물은 전하 중성을 이룰 수 없게 되는데, 일반적으로 양이온의 산화수는 일정 영역에서 변화가 가능하지만 음이온의 산화수는 변화가 어렵기 때문에, 전이금속 질화물 내 전이금속 양이온은 $+m$ 의 양전하가 아닌 $+m'$ [$m'=m(1-z)$]의 양이온(Mm'^{+})으로, 전이금속 양이온의 산화수가 $+m$ 에서 $+m'$ 으로 감소하게 된다.
- [0042] 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브와 층상 이중층 수산화물 나노시트가 서로 혼성화(hybridization)되어, 층상 이중층 수산화물 나노시트의 입자들이 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면에 고정화(immobilization)된 것일 수 있다. 이에 따라, 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면과 층상 이중층 수산화물 나노시트 계면 간의 계면 전자 커플링(interfacial electronic coupling)이 제공될 수 있다.
- [0043] 상세하게, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는, 상술한 바와 같이, 불포화된 배위자리(coordinationally-unsaturated site), 즉 질소 음이온 공공 결함을 포함하는데, 이러한 결함 자리는 계면 배위 결합 형성을 통해 혼성화된 종과 강한 전자 결합을 형성할 수 있다. 이러한 결합을 통해 강한 계면 전자 커플링을 이룰 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면과 층상 이중층 수산화물 나노시트 계면간의 강한 전기적 결합을 가져, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 질소 음이온 공공으로부터 층상 이중층 수산화물 나노시트로의 전하 전달 특성이 현저하게 향상될 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 있어, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 5 내지 30 부피%, 구체적으로 5 내지 25 부피%, 보다 구체적으로 10 내지 20 부피%의 음이온 공공 결함(음이온 격자 결함)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0045] 또한, 상술한 불포화된 배위 자리는 효과적인 화학적 고정화 자리(effective chemical anchoring sites)를 제공할 수 있는 국부적인 전자 포켓(electron pocket)으로 작용할 수 있다. 이러한 전자 포켓(electron pocket)은 국부적인 전하 이동을 야기함으로써 전기화학반응을 촉진할 수 있다.
- [0046] 이에 따라, 상술한 전하 전달 특성에 의해, 격자결합을 함유한 다공성 나노복합체에 포함되는 다공성 전이금속

질화물 나노튜브는 추가적인 질소 음이온 공공이 형성될 수 있다. 이러한 질소 음이온 공공은 촉매 활성 반응 자리로 이용될 수 있음에 따라, 향상된 촉매 활성을 제공할 수 있다.

[0047] 아울러, 본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체에 포함되는 다공성 전이금속 질화물 나노튜브와 층상 이중층 수산화물 나노시트가 상호 연결된 개방된 구조인 다공성 구조를 가질 수 있다. 이러한 다공성 구조의 형성은 촉매 활성 자리를 증가시키며, 질량 및 전하 전달의 연속적인 경로를 제공하여 전해질 및 이온 확산의 촉진할 수 있음에 따라, 향상된 촉매 활성을 야기할 수 있다.

[0048] 또한, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 표면의 분자와 층상 이중층 수산화물 나노시트의 분자가 물리적인 결합이 아닌 화학적으로 결합되어 있음에 따라, 층상 이중층 수산화물 나노시트의 입자들이 응집되거나 부유하지 않고 다공성 전이금속 질화물 나노튜브 상에 단단히 고정되어 있어, 결정 구조적 안정성을 가질 수 있다.

[0049] 일 구체예에 있어, 상술한 층상 이중층 수산화물은 일반적으로 평면구조를 가지며, 양이온 층과 이온교환이 가능한 음이온의 이중층으로 구성되어 있으며, 상세하게, 하기 화학식 1로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] [화학식 1]

[0051] $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O]$;

[0052] 상기 식에 있어서,

[0053] M1은 2가의 금속 양이온, 구체적으로 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온이며,

[0054] M2는 3가의 금속 양이온, 구체적으로 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온이고,

[0055] A는 수산화층과 공유결합된 음이온 화학종으로, n은 전하수이며, 일례로, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, CO_3^{2-} , Cl^- , O^{2-} , SO_4^{2-} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온일 수 있으며,

[0056] x는 음이온 공공의 양을 나타내는 것으로, $0 < x < 1$ 이고,

[0057] n은 1 내지 3의 정수이고,

[0058] y는 0을 초과하는 양수, 구체적으로 0.1 내지 15일 수 있다.

[0059] 비한정적인 일례로, 상술한 층상 이중층 수산화물은 니켈-코발트 이중층 수산화물(NiCo LDH) 또는 니켈-철 수산화물(NiFe LDH)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0060] 일 구체예에 있어, 상술한 층상 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.1 내지 30 nm, 구체적으로, 0.1 내지 20 nm, 보다 구체적으로 0.3 내지 10 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0061] 일 구체예에 있어, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0062] 비한정적인 일례로, 상술한 층상 이중층 수산화물 나노시트와 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 중량비는 1: 0.0001 내지 1000, 구체적으로 1: 0.001 내지 100, 보다 구체적으로 1: 0.1 내지 10일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0063] 일 구체예에 있어, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 2 nm 이하의 마이크로기공 또는 2 내지 50 nm의 메조기공을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0064] 비한정적인 일례로, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 평균 기공 크기는 0.01 nm 내지 300 nm, 구체적으로 0.05 nm 내지 150 nm, 보다 구체적으로 0.1 nm 내지 100 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0065] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 전이금속 산화물로부터 유래된 것으로, 다공성 전이금속 질화물 나노튜브의 BET 표면적은 전이금속 섬유 대비 5배, 구체적으로 9배 내지 12배 증가된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0066] 일 구체예에 있어, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 BET 표면적은 $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상, 구체적으로 170 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 보다 구체적으로 180 내지 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0067] 또한, 본 발명은 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매 포함한다.
- [0068] 상세하게, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 전기적 활성이 우수한 금속 물질들을 함유하면서도, 다공성 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 전하 전달 특성을 가지고 있어 우수한 산소 발생 반응용 촉매로서 활용될 수 있다.
- [0069] 일 구체예에 있어, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매는 10 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 약 300 mV 미만, 구체적으로 200 내지 250 mV 의 과전압을 가질 수 있다. 이때, 상술한 10 mA cm^{-2} 의 전류밀도는 실제 태양 연료 전지 내에서 산소 발생이 종료되는 지점과 유사함에 따라, 10 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 과전압이 낮을수록 촉매 효율이 좋다는 것을 의미한다. 즉, 본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매는 10 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 약 300 mV 미만의 매우 낮은 과전압을 가짐에 따라, 우수한 산소 반응 촉매 효율을 가질 수 있다.
- [0070] 아울러, 본 발명은 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 포함하는 리튬-공기 전지용 전극을 포함한다.
- [0071] 상세하게, 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체는 구조적으로 안정하며, 우수한 전기전도도를 가짐에 따라, 높은 용량을 제공하는 리튬-공기 전지용 전극으로 활용될 수 있다.
- [0072] 나아가, 본 발명은 상술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 제조방법을 포함한다. 즉, 본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 제조방법은 전술한 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체에서 설명한 내용과 기술적 사상이 동일함에 따라, 물질(격자결함을 함유한 다공성 나노복합체) 및 제조방법에서 서술한 내용들이 별도로 해석되는 것은 아니며, 물질(격자결함을 함유한 다공성 나노복합체) 또는 제조방법을 설명함에 있어 물질 및 제조방법의 양측 모두를 참고하여 해석될 수 있음은 물론이다.
- [0073] 상세하게, 본 발명에 따른 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체의 제조방법은 전이금속을 알칼리 용액에 용해시킨 후, 제1열처리하여 전이금속 산화물 나노섬유를 제조하는 제1단계; 상기 전이금속 산화물 나노섬유를 암모니아 가스 분위기에서 제2열처리하여 다공성 전이금속 질화물 나노튜브를 제조하는 제2단계; 상기 제조된 다공성 전이금속 질화물 나노튜브를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액을 제조한 후, 상기 다공성 전이금속 질화물 나노튜브를 함유하는 수성 콜로이드 현탁액, 제1금속전구체, 제2금속전구체, 환원제 및 염기성 용액을 증류수에 혼합하여 제3열처리하여 격자결함을 함유한 다공성 나노복합체를 제조하는 제3단계;를 포함할 수 있다.
- [0074] 제1단계에 있어서, 상술한 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브데넘(Mo)로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 제1단계에 있어서, 상술한 알칼리 용액은 NaOH 수용액, KOH 수용액, LiOH 수용액 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이때, 알칼리 용액의 농도는 0.01 내지 15M , 구체적으로 0.05 내지 10M 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0076] 제1단계에 있어서, 수성 콜로이드 현탁액을 제조하기 위한 용매는 유기용매, 구체적으로 포름아미드, N,N-디메틸포름아마이드, 에틸렌 글라이콜, 물, 부탄올, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔, 사염화탄소, 헥세인, 아크릴레이트, 디메틸설폭사이드, n-메틸피롤리돈 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 제1단계에 있어서, 제1열처리는 50 내지 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 구체적으로 150 내지 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 20 내지 150 시간, 구체적으로 30 내지 50 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0078] 제2단계에 있어서, 상술한 다공성 전이금속 질화물 나노튜브는 전이금속 산화물 나노섬유를 형성한 후, 상기 전이금속 산화물 나노섬유를 암모니아 가스 분위기에서 열처리하는 과정에서 상기 전이금속산화물이 전이금속질화

물로서 상전이되며 상기 나노섬유의 기공이 발달되는 것뿐만 아니라, 질소 음이온 공공 결합을 형성할 수 있다.

- [0079] 제2단계에 있어서, 제2열처리는 암모니아 가스 분위기에서, 700 내지 1200 °C, 구체적으로 800 내지 1000 °C의 온도 범위에서 10분 내지 10시간, 구체적으로 30분 내지 5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다만, 제2열처리는 목표 온도까지 승온 속도를 단계적으로 조절하며 온도를 올리는 승온단계와 목표온도를 유지하는 유지단계로 세분화할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 제3단계에 있어서, 상술한 제1금속전구체는 Ca, Mg, Zn, Ni, Mn, Co, Fe, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 염화물, 수산화물, 탄산화물, 질산화물 또는 유기 금속염인 형태를 갖는 금속 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 염은 아세테이트, 수산화물, 나이트레이트, 플로라이드, 인산염, 과염소산염, 질산염, 황산염, 요오드염, 염화염, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0081] 제3단계에 있어서, 상술한 제2금속전구체는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 염화물, 수산화물, 탄산화물, 질산화물 또는 유기 금속염인 형태를 갖는 금속 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 염은 아세테이트, 수산화물, 나이트레이트, 플로라이드, 인산염, 과염소산염, 질산염, 황산염, 요오드염, 염화염, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0082] 제3단계에 있어서, 상술한 환원제는 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 하이드라진, 포름알데하이드, 부틸알데하이드, 아세트알데하이드, 우레아 등의 고분자 분산제, 아스코르브산, N-아세틸시스테인, 및, 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 제3단계에 있어서, 제3열처리는 50 내지 200 °C, 구체적으로 120 내지 180 °C의 온도 범위에서 5 내지 50시간, 구체적으로 20 내지 30시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0084] 제4단계 이후, 세척 및 건조 단계가 더 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0086] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다
- [0088] (실시예 1)
- [0089] 단계 1: 다공성 TiN 나노튜브 합성
- [0090] 먼저, 10M NaOH 수용액 60 mL에 이산화티타늄 분말(P25, Degussa AG, Germany) 1 g을 혼합한 후, 200 °C에서 48시간 동안 수열처리(hydrothermal treatment)하여 TiO_2 나노 섬유를 제조하였다. 다음으로, 제조된 TiO_2 나노 섬유를 100 mL/min의 NH_3 가스 분위기 하에서 열처리하여 다공성 TiN 나노튜브(다공성 TiN NT)를 수득하였다. 이때, 상기 열처리는 25 °C에서 300 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온하는 제1단계, 300 °C에서 700 °C까지 2 °C/min의 속도로 승온하는 제2단계, 700 °C에서 900 °C까지 1 °C/min의 속도로 승온하는 제3단계 및 900 °C에서 1 시간 동안 유지하는 제4단계로 수행된다.
- [0091] 단계 2: 다공성 TiN NT/Ni-Fe LDH NS 합성
- [0092] 먼저, 단계 1에서 제조된 다공성 TiN NT 0.118g을 증류수 50mL에 용해시킨 수성 현탁액을 준비하였다. 다음으로, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.261 g와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.121 g 및 우레아(urea) 0.135 g 및 구연산 나트륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.0441 g를 상기 다공성 TiN NT가 용해된 수성 현탁액 50mL에 용해시킨 후, 상기 혼합액을 15 분 동안 교반하고, 테프론-라인드 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에 옮겨, 150 °C에서 24 시간 동안 수열처리하였다. 반응 종료 후, 상온으로 냉각시킨 후 원심 분리하여 생성물을 수득하고, 이를 증류수와 에탄올로 세척한 후, 50 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 이때, 상기 생성물은 다공성 TiN NT 표면에 혼성화(hybridization)된 Ni-Fe LDH 나노시트(다공성 TiN NT/Ni-Fe LDH NS)로서, 다공성 나노복합체 내 TiN과 LDH의 몰비는 1 : 1.6이다.
- [0094] (실시예 2)
- [0095] 실시예 1의 단계 2에서 TiN과 LDH의 몰비가 1 : 2가 되도록 0.147g의 TiN NT를 사용한 것만 배제하면, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하였다.

- [0097] (실시예 3)
- [0098] 실시예 1의 단계 2에서 TiN과 LDH의 몰비가 1 : 2.4가 되도록 0.176g의 TiN NT를 사용한 것만 배제하면, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하였다.
- [0100] (비교예 1)
- [0101] 실시예 1에서 단계 1에서 수득한 다공성 TiN 나노튜브(NT)를 비교예 1로 하였다.
- [0103] (비교예 2)
- [0104] 0.3 mmol의 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 0.1 mmol의 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 0.75 mmol의 우레아(urea) 및 0.05 mmol의 구연산 나트륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 증류수 50 mL에 용해시켰다. 다음으로, 상기 혼합물을 15분 동안 교반한 후, 테프론-라인드 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에 옮겨, 150 °C에서 24 시간 동안 수열처리하였다. 반응 종료 후, 상온으로 냉각 시킨 후 원심 분리하여 생성물을 수득하고, 이를 증류수와 에탄올로 세척한 후, 50 °C에서 12 시간 동안 건조하여, Ni-Fe LDH 나노시트(Ni-Fe LDH NS)를 수득하였다.
- [0106] **실험예 1: 특성 분석**
- [0107] 도 1은 TiO_2 나노섬유(TiO_2 nanofiber), 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT) 및 Ni-Fe 이중층 수산화물(Ni-Fe LDH)의 투과전자현미경(TEM) 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, TiO_2 나노섬유(TiO_2 nanofiber)가 암모니아 가스 분위기에서 열처리할 경우, TiO_2 나노섬유(TiO_2 nanofiber)가 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)로 완전하게 상변환된 것을 확인할 수 있다.
- [0108] 도 2는 다공성 TiN NT의 X-선회절분광(XRD) 패턴에 대한 리트벨트(Rietveld refinement)법 수행 결과이며, 이를 분석하여 표 1에 도시하였다. 도 2 및 표 1에 제시된 바와 같이, TiO_2 섬유를 암모니아 가스 분위기에서 열처리할 경우, TiO_2 가 TiN으로 상변환이 이루어지며, 구체적으로 TiO_2 가 72:28의 중량비를 가지는 $\text{TiN}_{0.88}$ 와 $\text{TiN}_{0.9}$ 으로 상변환된 것을 확인할 수 있다.

표 1

파라미터		값
격자 상수: a (Å)	$\text{TiN}_{0.88}$	4.22452(58)
	$\text{TiN}_{0.9}$	4.22868(35)
중량비 (%)	$\text{TiN}_{0.88}$	71.95
	$\text{TiN}_{0.9}$	28.05
R_{wp} (%)		11.97
R_{exp} (%)		8.74
R_p (%)		8.57
χ^2		1.87
R_f (%)		1.96

- [0109]
- [0111] 도 3은 비교예 1(Holey TiN NT), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 주사전자현미경(SEM)이미지이다. 도시된 바와 같이, 실시예들의 다공성 나노튜브는 TiN과 Ni-Fe LDH의 중량비에 관계없이, 다공성 TiN 나노튜브 표면에 Ni-Fe-LDH 나노시트가 잘 결합되어 형성되어 있음을 관찰할 수 있다.
- [0112] 도 4는 실시예 2(TiN-LDH-2)의 에너지 분산형 분광학 원소 맵핑(EDS elemental mapping) 결과이다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 나노 복합체 내부 영역에서 Ti 및 N 원소가 균질하게 분포되어 있고, 나노 복합체의 전체 영역에서 Ni, Fe 및 O 원소가 균질하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 다공성 TiN 나노튜브 표면과 Ni-Fe-LDH 나노시트가 각각 묻쳐있는 것이 아니라, 다공성 TiN 나노튜브 표면에 Ni-Fe-LDH 나노시트가 균질하게 분포되며 형성되었음을 의미한다.
- [0113] 도 5는 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 X-선회절분광(XRD) 패턴이다. 도시된 바와 같이, 실시예들 모두 다공성 TiN 나노튜브와 Ni-Fe-LDH 나노시트가 잘 결합되어 형성된 것을 알 수

있다. 특히, 다공성 나노복합체 내 TiN의 함량이 증가할수록 LDH의 피크가 감소하는 관찰할 수 있다. 이는, 다공성 나노복합체 내 TiN의 함량이 증가할수록, TiN 표면상에 Ni-Fe LDH NS가 균질 분산을 통해 함몰되어 적층됨(depressed stacking)을 의미한다.

[0114] 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 다공성을 N_2 흡-탈착 등온선 측정법을 사용하여 조사하고, 그결과를 도 6에 도시하였다. 도 6에 도시된 바와 같이, 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH) 및 실시예들의 다공성 나노복합체는 $pp_0^{-1} > 0.1$ 의 압력 영역에서 N_2 에 대한 흡착을 나타내었고, 이는 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH) 및 실시예들의 다공성 나노복합체가 마이크로 기공을 가지는 것을 의미한다. 그러나, $pp_0^{-1} > 0.45$ 의 고압 영역에서, 비교예 2(Ni-Fe-LDH)와 실시예들의 다공성 나노복합체는 비교예 1(Holey TiN NT)과 분명히 구별되는 이력현상(hysteresis)을 보이는 것을 관찰할 수 있다. 비교예 2(Ni-Fe-LDH)와 실시예들의 다공성 나노복합체가 메조기공을 가지는 것을 의미한다. 따라서, 실시예들의 다공성 나노복합체는 마이크로 기공을 가지는 다공성 TiN NT의 표면에 Ni-Fe LDH NS의 미소결정들(crystallites)이 적층되며 메조기공을 형성하였음을 알 수 있다.

[0115] 도 6의 N_2 흡-탈착 등온선으로부터 BET(Brunauer-Emmett-Teleper) 방정식에 기초한 피팅 분석에 따라, 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 표면적을 산출하였다. 그 결과, 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)의 표면적은 각각 19, 163, 220, 203 및 $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로, 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH)의 표면적 보다 실시예들의 다공성 나노복합체의 표면적이 훨씬 높은 것을 알 수 있다.

[0116] 실시예들에 따른 다공성 나노복합체의 산화 상태 및 국소적 원자 배열은 X-선 흡수 근-엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure ; XANES) 분광기를 이용하여 분석되었으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다. 이 때, 도 7의 (a)는 Ti K-엣지 스펙트럼이며, 도 7의 (b)는 Ni K-엣지 스펙트럼이며, 도 7의 (c)는 Fe K-엣지 스펙트럼이다. 도 2의 (a)에 도시된 Ti K-엣지 스펙트럼과 같이, 실시예들의 다공성 나노복합체는 쌍극자-금지(dipole-forbidden) $1s \rightarrow 3d$ 전이(transition)에 해당하는 전형적인 프리-엣지(pre-edge) 피크 P를 나타낸다. 이러한 스펙트럼 특성은 다공성 나노복합체가 티타늄이온(Ti^{3+})의 국부적 구조와 산화 상태에 민감하다는 것을 의미한다. 또한, 쌍극자-허용(dipole-allowed) $1s \rightarrow 4p$ 전이와 관련된 피크 A는 기준 TiO_2 (anatase TiO_2)가 아닌 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)의 피크 A와 거의 유사하게 관찰된다. 이는 다공성 TiN 나노튜브가 LDH와 혼성화되어도 다공성 TiN 나노튜브의 격자 구조를 그대로 유지하고 있음을 의미한다. 이러한 특성은 도 2의 (b) 및 (c)에 도시된 Ni K-엣지 스펙트럼 및 Fe K-엣지 스펙트럼에서도 동일하게 관찰할 수 있다. 즉, 다공성 TiN 나노튜브와 Ni-Fe-LDH가 혼성화되어도 Ni-Fe-LDH의 격자를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

[0117] 이러한 나노복합체의 국소적 원자 배열을 보다 정량적으로 분석하기 위하여, 도 7의 EXAFS 스펙트럼을 푸리에 변환(fourier transform; FT)해서 얻어지는 동경 분포 함수를 조사하고, 그 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8의 (a)는 Ti K-엣지에 관한 푸리에 변환(FT) 피크이며, 도 8의 (b)는 Ni K-엣지에 관한 푸리에 변환(FT) 피크이며, 도 8의 (c)는 Fe K-엣지에 관한 푸리에 변환(FT) 피크이다. 도 8의 (a)에 도시된 바와 같이, 모든 실시예들의 Ti-K 엣지 푸리에 변환(FT) EXAFS 스펙트럼은 순수한 다공성 TiN(Holey TiN)과 유사한 스펙트럼 형상을 가지는 것을 알 수 있다. 이는, 다공성 TiN (Holey TiN)가 Ni-Fe-LDH와 혼성화되어도 암염 구조화된(rocksalt-structured) TiN 상을 그대로 유지하고 있음을 의미한다.

[0118] 도 7의 EXAFS 스펙트럼의 비선형 피팅(non-linear Fit) 계산 결과를 표 2에 도시하였다. 먼저, (Ti-N) 결합쌍을 살펴보면, 다공성 TiN(Holey TiN)은 비다공성 TiN(Non-hole TiN) 보다 (Ti-N) 결합쌍의 배위껍질(coordination shell)에서 더 작은 배위수(CN)를 가진다. 이를 통해, TiO_2 섬유의 질화 과정에서 상당한 양의 질소 공공이 생성됨을 예측할 수 있다. 나아가, 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화될 경우, (Ti-N) 결합쌍의 배위껍질(coordination shell)에서 보다 작은 배위수(CN)를 가지는 것을 알 수 있다. 이는, 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화시, 질소 공공이 추가적으로 형성됨을 의미하며, 이러한 질소 공공의 추가적인 형성은 다공성 TiN 나노튜브와 혼성화된 LDH NS와의 향상된 계면 상호 작용에 의해 야기된다. 한편, 실시예들의 나노복합체는 다공성 TiN NT 보다 (Ti-N) 결합쌍에 대한 짧은 결합 거리를 가지는 것을 알 수 있다. 이는, 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN

NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화시 Ti 산화 상태가 증가됨을 의미한다. 다음으로, (Ni-O) 및 (Fe-O)에 대해 살펴보면, 실시예들의 나노복합체는 Ni-Fe-LDH 보다 (Ni-O) 및 (Fe-O) 결합쌍에 대한 긴 결합 거리를 가지는 것을 알 수 있다. 이는, 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화시 Ni과 Fe의 산화 상태가 저하됨을 의미한다. 즉, 혼성화시 다공성 TiN 나노튜브로부터 Ni-Fe-LDH 나노시트로의 상당한 계면 전자 이동이 발생함을 알 수 있다. 나아가, 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화될 경우, (Ni-O) 및 (Fe-O) 결합쌍의 배위껍질(coordination shell)에서 배위수(CN)가 증가되는 것을 알 수 있다. 이러한 배위수의 증가는 LDH의 혼성화에 의해 LDH 성분들의 결정 규칙(crystal order)이 개선되었기 때문이다. 상세하게, 순수한 Ni-Fe-LDH는 성분들이 심하게 응집된 형태인 나노플라워 미소결정결(nanoflower crystallites)이나, 다공성 TiN 나노튜브 표면에 혼성화될 경우, 매우 얇은 나노시트 미소결정결체로 결합되는데, 이러한 형태학적 변화에 의해 LDH 격자의 결정 변형이 완화된에 따라, (Ni-O) 및 (Fe-O) 결합쌍의 배위수가 증가하는 것으로 사료된다.

표 2

시료	결합 쌍 (Bonding pair)	배위 수 (CN)	결합길이 (R, Å)
Non-holey TiN	(Ti-N)	6	2.093
Holey TiN NT	(Ti-N)	5.23	2.087
Ni-Fe-LDH	(Ni-O)	5.11	2.026
	(Fe-O)	4.83	1.977
TiN-LDH-1	(Ti-N)	4.3	2.079
	(Ni-O)	5.13	2.035
	(Fe-O)	5.13	1.988
TiN-LDH-2	(Ti-N)	4.46	2.071
	(Ni-O)	5.19	2.037
	(Fe-O)	5.5	1.987
TiN-LDH-3	(Ti-N)	4.79	2.077
	(Ni-O)	5.35	2.038
	(Fe-O)	5.75	1.983

[0119]

[0121]

실험예 2: 전기화학적 촉매 활성

[0122]

상기 실시예들에서 수득된 다공성 나노복합체 2 mg을 취하여, 1 mL의 혼합용액(물:이소프로판올의 부피비 (v/v)=4:1)에 넣은 후, 5 wt % Nafion 용액 20 μ L을 추가하여 초음파를 통해 분산시켜 촉매 잉크를 제조하였다. 제조된 촉매 잉크 10 μ L를 직경 3mm의 유리상 탄소(glassy carbon, GC) 회전 디스크 전극(rotating disk electrode, RDE; ALS 사)에 샘플링하여 산소-발생 반응(Oxygen Evolution Reaction; OER)용 촉매를 제조하였다. 얻어진 촉매 전극을 작업 전극으로서 사용하고, 백금 와이어를 상대 전극으로 사용하고, 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준 전극으로 하고, 1M KOH 용액을 전해질로 이용하였다. 모든 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)은 RRDE-3A 회전 링 디스크 전극 장치(rotating ring disk electrode apparatus; ALS 사)를 이용하고, 가역 수소전극(RHE)을 기준으로 하여 측정된 전위를 정규화하여 수행되었다. 이때, LSV 곡선은 5 mV/s의 스캔 속도(scan rate) 및 1600 rpm의 회전 속도에서 측정되었다. 아울러, 임피던스 측정은 산소 발생반응이 일어나고 난 후의 전위인 0.55 V (vs 포화 칼로멜 전극)를 가해주는 상태에서 0.1 Hz 내지 10,000 Hz의 주파수 범위에서 측정되었다.

[0123]

도 9은 산소-발생 반응용 촉매 활성 측정에 대한 결과이다.

[0124]

먼저, 도 9의 (a)는 선형 주사 전압-전류법(linear sweep voltammetry, LSV) 곡선이다. 도시된 바와 같이, 비교예 1(Holey TiN NT)을 이용한 OER 촉매는 10mA cm⁻² 이하의 매우 낮은 촉매 성능을 가지며, 실시예들의 다공성 나노복합체를 이용한 OER 촉매는 비교예 2(Ni-Fe LDH)를 이용한 OER 촉매 보다도 높은 전류 밀도에서 현저하게 높은 OER 전기 촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0125]

도 9의 (b)는 LSV 곡선에 있어서, 전류 밀도가 10 mA cm⁻²에서의 전압을 과전압으로 계산하여 도시한 결과이다.

도시된 바와 같이, 비교예 2(Ni-Fe LDH), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)을 이용한 OER 촉매의 과전압은 각각 306, 246, 237 및 247 mV으로, 실시예들의 다공성 나노복합체를 이용한 OER 촉매의 과전압이 비교예 2(Ni-Fe LDH)를 포함하는 OER 촉매의 과전압 보다 현저하게 낮음을 알 수 있다.

[0126] 도 9의 (c)는 산소발생반응시의 반응속도를 나타낸 타펠 곡선(Tafel plot)이다. 도시된 바와 같이, 비교예 2(Ni-Fe LDH), 실시예 1(TiN-LDH-1), 실시예 2(TiN-LDH-2) 및 실시예 3(TiN-LDH-3)을 이용한 OER 촉매의 타펠 기울기는 각각 88, 79, 66 및 82 mV dec⁻¹으로, 실시예들의 다공성 나노복합체를 이용한 OER 촉매는 비교예 2의 순수한 Ni-Fe-LDH 미소결정을 이용한 OER 촉매 보다 훨씬 낮은 타펠 기울기를 가지는 것을 알 수 있다.

[0127] 도 9의 (d)는 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 분석 결과이다. 도시된 바와같이, 실시예들의 다공성 나노복합체를 포함하는 OER 촉매는 순수한 다공성 TiN NT(비교예 1)나 Ni-Fe-LDH(비교예 2)에 비해 나타내는 반원의 직경이 더 작은 것을 알 수 있다. 이를 통해, 실시예들과 같이 다공성 TiN 나노튜브(Holey TiN NT)와 Ni-Fe-LDH 나노시트(Ni-Fe-LDH NS)가 혼성화될 경우, 계면 전하 이동이 향상되어 전하 이동 반응이 증가됨에 따라 낮은 전하 전달 저항(R_{ct})을 가지는 것을 알 수 있다.

[0129] 실험예 3: 리튬-공기 전지 성능

[0130] 상기 실시예들에서 수득된 다공성 나노복합체, 케첸 블랙, 및 폴리비닐리덴플루오라이드-코헥사플루오로프로필렌(HFP-PVDF)을 40:45:15의 중량비로 혼합한 후, 순도 99.5%의 N-메틸-2-피롤리돈 용액에 용해시켜 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 카본지에 캐스트하고 120 °C에서 5 시간 동안 열처리한 후 12φ 크기로 절단하여, 리튬-공기 전지용 양극(cathode)을 제조하였다. 상기 음극으로서 리튬 금속을 사용하고, 기준 전해질로서 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME)에 용해된 1M 리튬트리플로로메탄설포네이트(LiCF₃SO₃)을 이용하고, 분리막으로서 glass fiber separator를 이용하여, 스웨겔록(Swagelok) 유형 리튬-공기 전지를 제작하였다. 모든 제조 공정은 불활성(Ar-filled) 분위기에서 수행하였으며, 성능 시험 전, 모든 셀은 ~0.1 mPa의 분압에서 산소로 퍼지하여 준비하였다. 순환전압전류법(CV)은 5V의 개회로전압과 2~4.5V의 전압 범위에서 5mV s⁻¹의 스캔 속도로 수행되었으며, 2~4.5V의 컷오프 전압 범위 및 100 mA g⁻¹의 전류밀도에서 충방전 곡선을 얻었습니다.

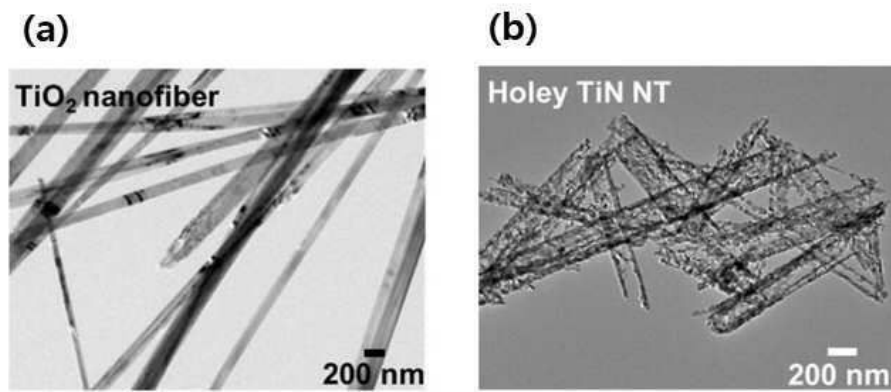
[0131] 도 10은 리튬-공기 전지의 충-방전 시험 결과이다. 도시된 바와 같이, 비교예 1(Holey TiN NT), 비교예 2(Ni-Fe-LDH) 및 실시예 2(TiN-LDH-2)를 이용한 리튬-공기 전지의 용량(capacity)은 각각 1932 mAh g⁻¹@1.77 V, 2083 mAh g⁻¹@ 1.99 V 및 4103 mAh g⁻¹@1.65 V으로, 실시예 2는 비교예들 보다 낮은 과전압에서 현저하게 높은 용량을 가지는 것을 알 수 있다.

[0133] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

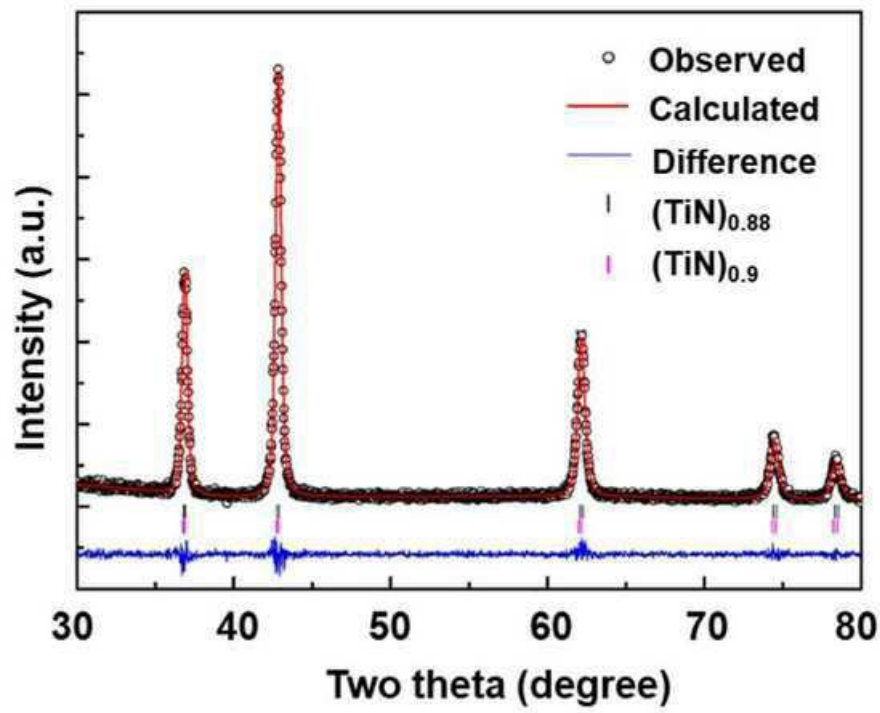
[0134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

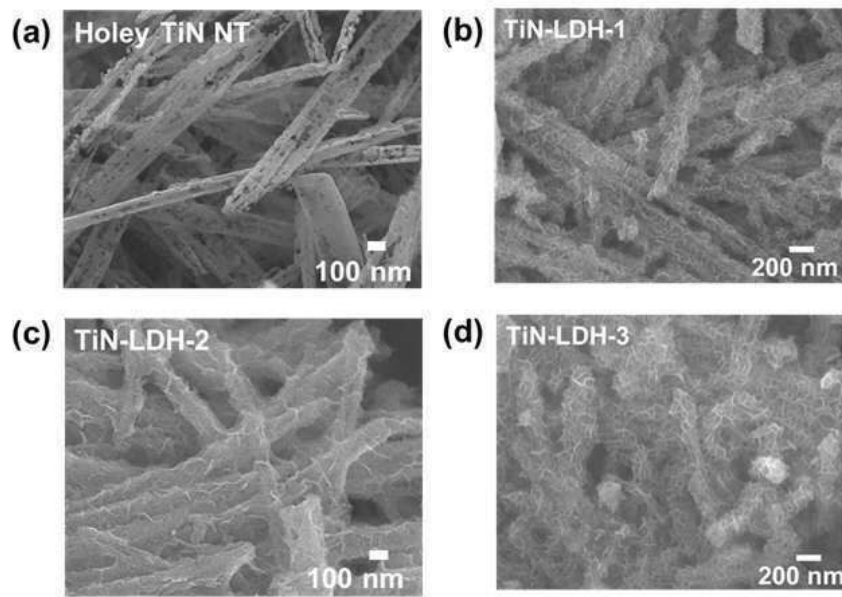
도면1



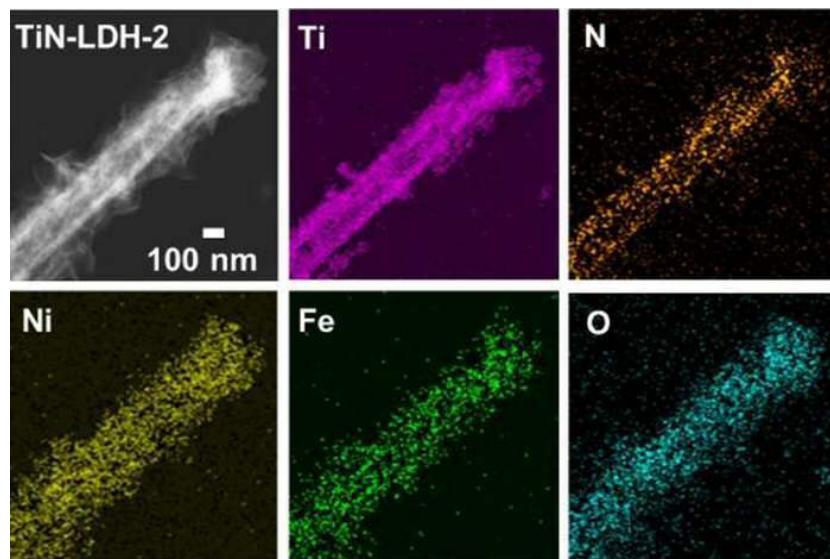
도면2



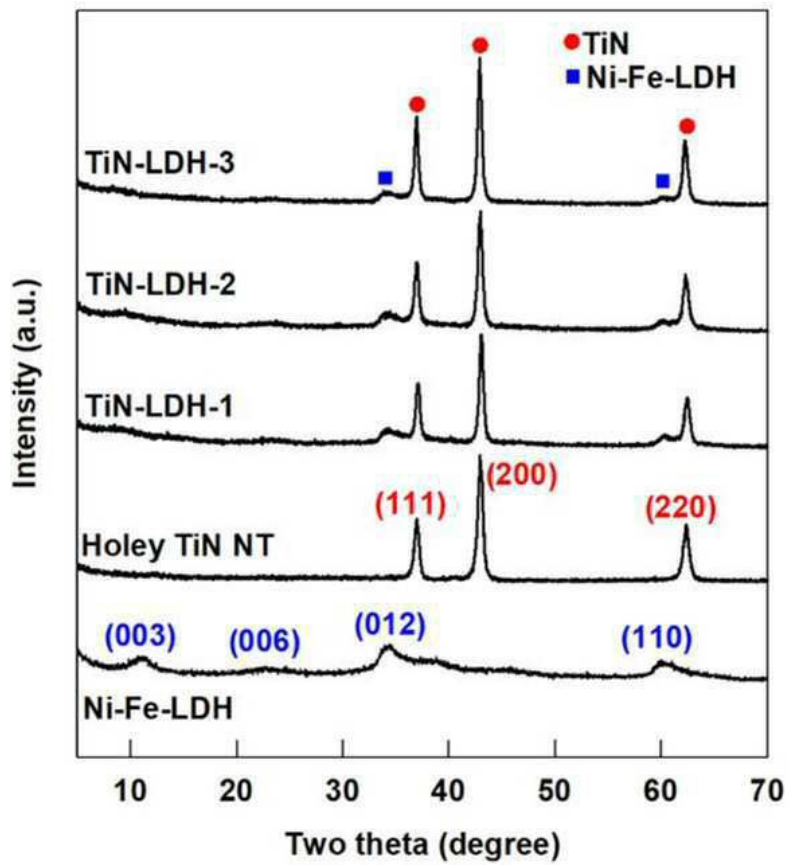
도면3



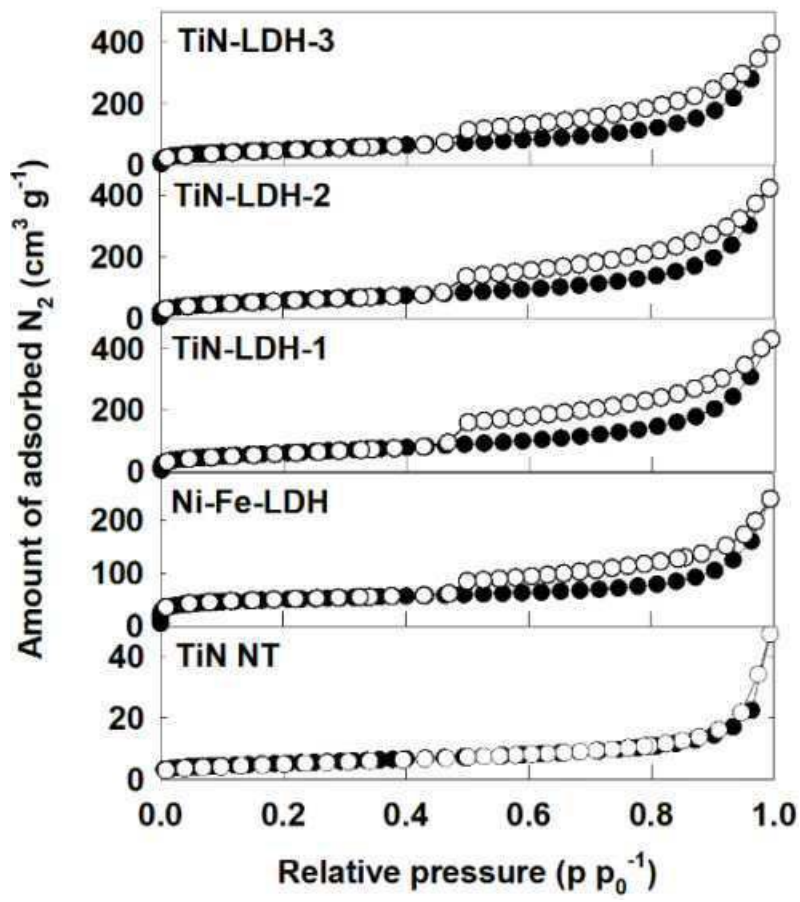
도면4



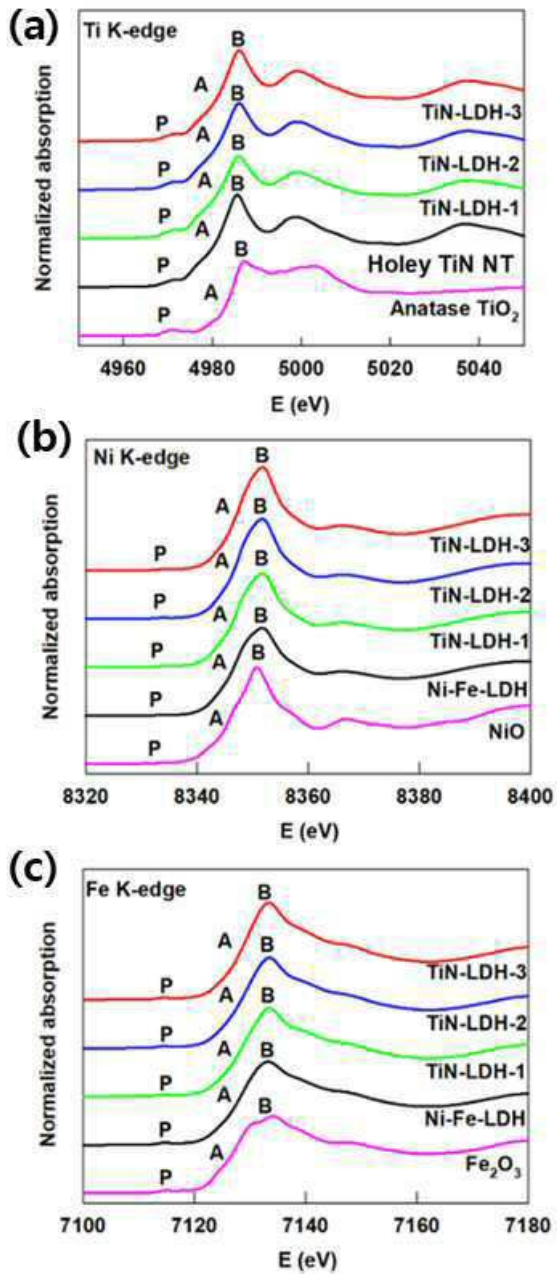
도면5



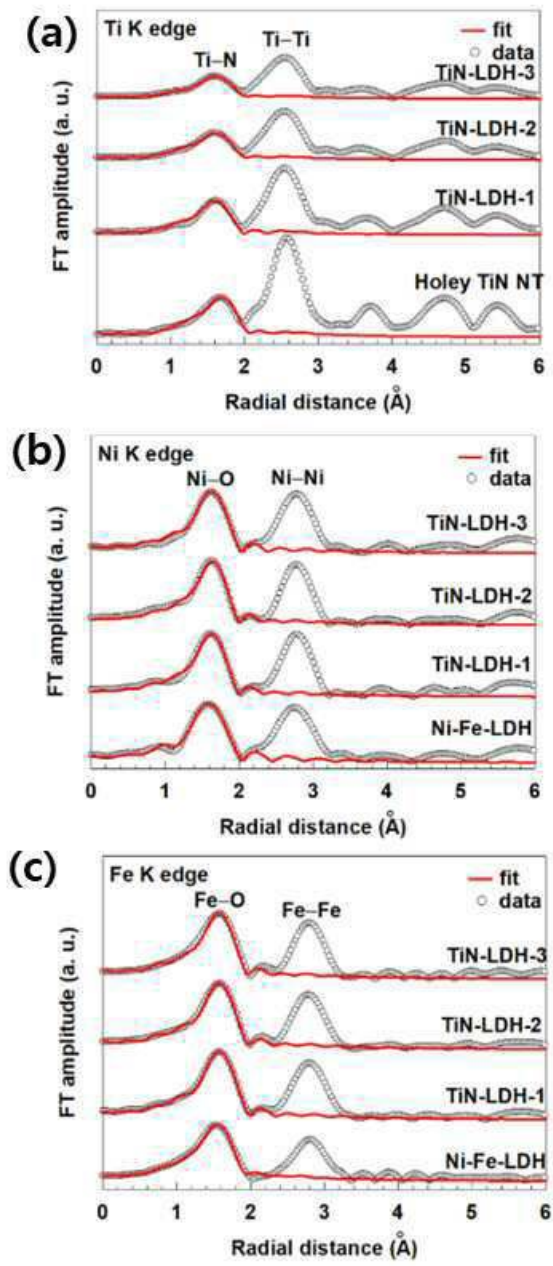
도면6



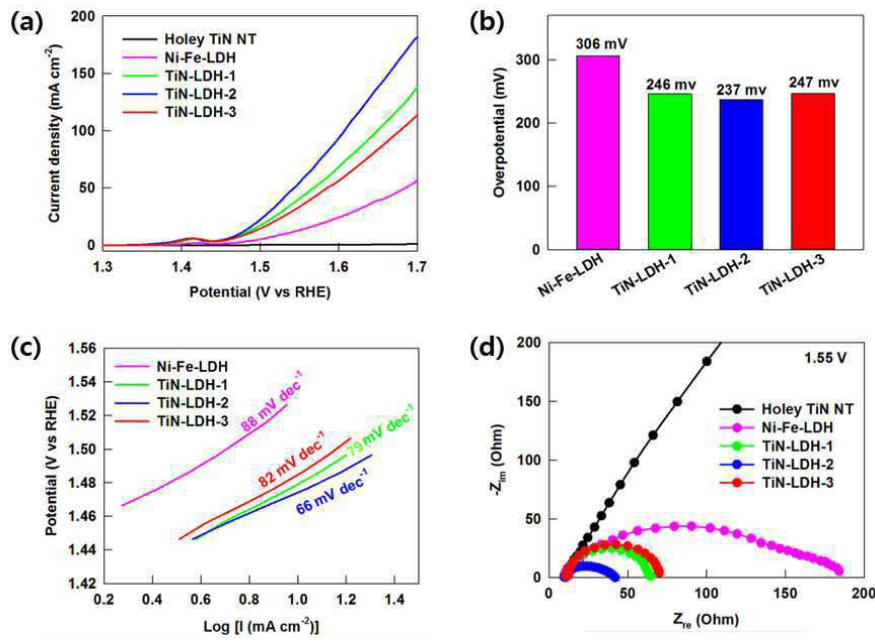
도면7



도면8



도면9



도면10

