



등록특허 10-2224725



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월05일

(11) 등록번호 10-2224725

(24) 등록일자 2021년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/08 (2006.01) *B01J 27/185* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C01B 25/08 (2013.01)
B01J 27/1853 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0114253
 (22) 출원일자 2019년09월17일
 심사청구일자 2019년09월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020190056267 A
 Manman et al., INTERNATIONAL JOURNAL OF
 HYDROGEN ENERGY, 2019, 44, pages 24197-24208
 Xu Zhang et al., ChemCatChem 2019, 11, pages
 2484-2489

(73) 특허권자
 연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
 학교)
 (72) 발명자
 심우영
 서울특별시 서초구 명달로4길 30, 501동 104호 (서
 초동, 서초5차대림이편한세상)
 원중범
 서울특별시 노원구 노원로 569, 5동 1003호(상계
 동, 임광아파트)
 (74) 대리인
 특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 14 항

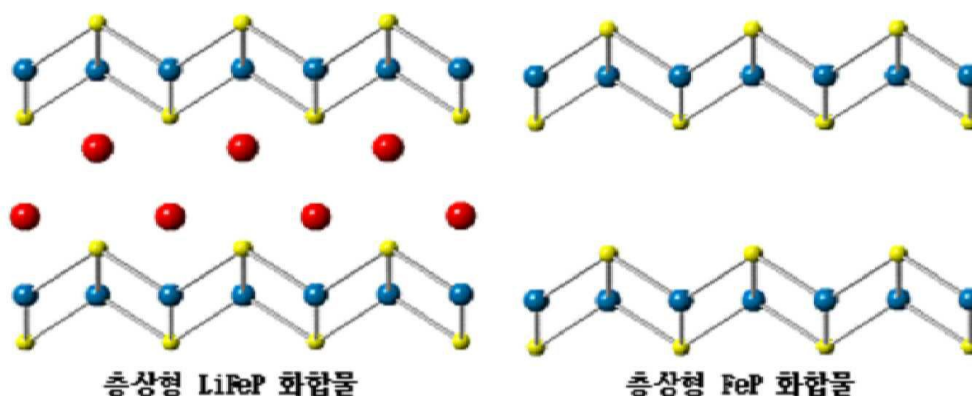
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **층상형 FeP, 그 제조방법, 그로부터 박리된 층상형 FeP 나노시트 및 이를 포함하는 촉매**

(57) 요약

본 발명은 층상형 FeP, 그 제조방법 및 그로부터 박리된 층상형 FeP 나노시트 및 이를 포함하는 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 3D 벌크형 FeP와 달리 2차원의 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 3D 벌크형 FeP에 비하여 현저히 넓어 전기화학적 물분해 촉매로서의 활성도를 갖는 층상형 FeP 및 그로부터 박리된 FeP 나노시트와 그 제조방법 및 이를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 25/088 (2013.01)

C01P 2002/20 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2004/39 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1058793
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	Cation Eutaxy 설계를 통한 다차원 소재 개발 및 분석
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 리튬(Li) 또는 나트륨(Na) 분말과; 철(Fe) 분말 및 인(P) 분말을 혼합한 후 순차적으로 열처리 및 냉각하여 공간군(space group)이 $P4/nmm$ 이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 $LiFeP$ 또는 $NaFeP$ 로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및

(2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하여 상기 층상형 화합물의 결정구조에 변화 없이 층상형 FeP 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계 중 열처리는 Li 분말, Fe 분말 및 P 분말을 혼합한 후 750°C 내지 850°C 의 온도에서 3일(days) 내지 5일 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계 중 열처리는 Na 분말, Fe 분말 및 P 분말을 혼합한 후 800°C 내지 900°C 에서 3일 내지 5일 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계 중 냉각 단계는 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 내지 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 감온 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계는 물, 에탄올 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 용매를 처리하여 Li 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매의 처리는 20°C 내지 60°C 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 수득한 $LiFeP$ 또는 $NaFeP$ 화합물은 층상형 FeP 화합물의 결정에서 각 층의 사이에 Li 이온 또는 Na 이온이 삽입되어 있는 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법.

청구항 8

공간군(space group)이 $P4/nmm$ 이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지는 층상형 FeP 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 층상형 FeP 화합물은 Cu-Kα 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.7 ± 0.2 , 28.4 ± 0.2 , 37.5 ± 0.2 , 40.2 ± 2 , 46.0 ± 0.2 , 48.8 ± 0.2 , 51.8 ± 0.2 및 57.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 층상형 FeP 화합물은 Cu-Kα 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 34.2 ± 0.2 , 39.1 ± 0.2 및 58.8 ± 0.2 의 2θ 값에서는 피크를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 층상형 FeP 화합물은 광발광(Photoluminescence) 방출 그래프의 파장 630nm 내지 800nm의 영역에서 최대값이 650nm 내지 670nm의 영역에 존재하는 것을 특징으로 하는 층상형 FeP 화합물.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 층상형 FeP 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정구조를 갖는 FeP 나노시트.

청구항 13

제12항에 있어서,

두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 FeP 나노시트.

청구항 14

제12항에 따른 FeP 나노시트를 포함하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 층상형 FeP, 그 제조방법, 그로부터 박리된 층상형 FeP 나노시트 및 이를 포함하는 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 벌크형 FeP와 달리 2차원의 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 벌크형 FeP에 비하여 현저히 넓어 전기화학적 물분해 촉매로서의 활성도를 갖는 층상형 FeP 및 그로부터 박리된 FeP 나노시트와 그 제조방법 및 이를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀을 비롯한 다양한 초박막 이차원(2D) 재료들은 새로운 물리적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성을 바탕으로 다양한 분야에서 활발히 연구가 되고 있다. 이러한 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.

[0004] 기존 2D 소재에 대한 연구는 층간(interlayer)의 결합력이 약한 반 데르 발스 결합을 물리적 및 화학적 방법으로 분리하는 Top-down법, 기상증착법에 기반한 대면적 박막을 성장시키는 Bottom-up법을 기반으로 진행되고 있다. 특히 Top-down법은 박리(exfoliation) 대상 물질의 모상(pristine)이 반드시 2차원적 층상결정구조를 가져야 하므로 밴드갭이 없는 그래핀, 전하 이동도가 낮은 층상 금속 산화물/질화물, 전자이동도/전기전도도가 낮은 전이금속 칼코겐화합물 등 연구 대상이 매우 제한적인 문제점이 있다.

[0005] 종래 연구 방법의 한계로 인해 2D 소재는 그래핀이나 전이금속 칼코겐화합물 등의 물질을 대상으로 매우 제한적으로 연구가 진행되었으며, 이는 본질적으로 저차원 소재의 개발 가능 여부가 사용하고자 하는 원소의 종류에 따라 제한된다는 점에서 한계를 가지며 층상구조가 아닌 무수히 많은 3D 벌크 소재의 저차원 미래 소재 개발에는 적합하지 않은 방법이다.

[0006] 전기화학적 물분해 반응은 화석 연료를 대체할 친환경 에너지로 부각되고 있는 수소를 얻을 수 있는 반응으로 많은 관심을 받고 있다. 물의 전기 분해 반응에서는 촉매가 사용되는데 종래에는 백금(Platinum, Pt) 촉매가 주로 사용되었으나, 백금은 매장량이 많지 않고 가격이 높아 대체재로 인화니켈(Nickel Phosphide, NiP), 인화코발트(Cobalt Phosphide, CoP), 인화철(iron phosphide, FeP) 등이 주목을 받고 있다. 이 중에서도 특히 인화철은 철이 지구상에 풍부하게 매장되어 있어 대량 생산에 유리하다는 점에서 집중적으로 개발되고 있는 촉매 소재이다.

[0007] 이러한 인화철이 2차원 결정구조를 갖는 소재로 제조될 경우 종래의 인화철과 같이 3차원 벌크형의 결정 구조를 갖는 소재에 비하여 현저히 큰 표면적을 가질 수 있기 때문에 우수한 활성도를 갖는 촉매를 제조할 수 있을 것으로 기대되는 바, 결정 구조를 달리할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2018-01177679호 (2018.10.30. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 층상형의 결정 구조를 갖고 박리성이 우수한 층상형의 FeP를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 2차원의 결정 구조를 갖고 박리성이 우수한 층상형의 FeP를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 세번째 해결하고자 하는 과제는 본 발명의 층상형의 FeP로부터 박리되고, 전기화학적 물분해 촉매로서의 활성도가 우수한 FeP 나노시트를 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 네번째 해결하고자 하는 과제는 본 발명의 FeP 나노시트를 포함하는 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 (1) 리튬(Li) 또는 나트륨(Na) 분말과; 철(Fe) 분말 및 인(P) 분말을 혼합한 후 순차적으로 열처리 및 냉각하여 공간군(space group)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 LiFeP 또는 NaFeP로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하여 상기 층상형 화합물의 결정구조에 변화 없이 층상형 FeP 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계 중 열처리하는 Li 분말, Fe 분말 및 P 분말을 혼합한 후 750℃ 내지 850℃의 온도에서 3일(days) 내지 5일 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계 중 열처리하는 Na 분말, Fe 분말 및 P 분말을 혼합한 후 800℃ 내지 900℃에서 3일 내지 5일 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계 중 냉각 단계는 0.5℃/h 내지 2.0℃/h의 감온 속도로 수행될 수 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (2) 단계는 물, 에탄올 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 용매를 처리하여 Li 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 용매의 처리는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계에서 수득한 LiFeP 또는 NaFeP 화합물은 층상형 FeP 화합물의 결정에서 각 층의 사이에 Li 이온 또는 Na 이온이 삽입되어 있는 결정 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 공간군(space group)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형

결정구조를 가지는 층상형 FeP 화합물을 제공한다.

- [0025] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 층상형 FeP 화합물은 Cu-K α 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.7 ± 0.2 , 28.4 ± 0.2 , 37.5 ± 0.2 , 46.0 ± 0.2 , 48.8 ± 0.2 , 51.8 ± 0.2 및 57.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖는 것일 수 있고, 34.2 ± 0.2 , 39.1 ± 0.2 및 58.8 ± 0.2 의 2θ 값에서는 피크를 갖지 않을 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 층상형 FeP 화합물은 광발광(Photoluminescence) 방출 그래프의 파장 630nm 내지 800nm의 영역에서 최대값이 650nm 내지 670nm의 영역에 존재하는 것일 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상술한 층상형 FeP 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정구조를 갖는 FeP 나노시트를 제공한다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 FeP 나노시트의 평균 두께가 30nm 이하일 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상술한 FeP 나노시트를 포함하는 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 층상형의 FeP 제조방법에 따르면 종래의 3D 벌크형 FeP와 달리 2차원의 결정 구조를 갖고 박리성이 우수한 FeP 화합물을 제조할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 층상형의 FeP는 종래의 3D 벌크형 FeP에 비하여 2차원의 결정 구조를 갖고 용이하게 FeP 나노시트로 박리될 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 FeP 나노시트는 종래의 3D 벌크형 FeP에 비하여 2차원 결정구조를 갖고 표면적이 현저히 넓어 촉매로서의 특성이 우수하다.
- [0036] 또한, 본 발명의 FeP 나노시트를 포함하는 촉매는 전기화학적 물분해 촉매에 사용하는 경우 넓은 표면적으로 인하여 우수한 활성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 LiFeP 화합물과 층상형 FeP 화합물의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 FeP 화합물의 분말 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 LiFeP 화합물 및 층상형 FeP 화합물의 미세구조를 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 FeP 나노시트의 TEM 촬영 사진(왼쪽) 및 EDS 이미지(가운데 및 오른쪽)이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 FeP 나노시트의 TEM 회절패턴 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 준비예 1 및 실시예 1 시료의 XRD 회절 패턴을 LiFeP 화합물의 XRD 패턴 레퍼런스값과 비교한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 3에 따른 FeP 나노시트에 대한 AFM 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 8a는 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 FeP의 PL(Photoluminescence) 데이터 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 8b는 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 FeP의 PL 데이터를 파장에 따라 분석한 그래프이다.
- 도 9a 내지 도 9c는 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 FeP의 STEM 이미지이다.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 NaFeP의 미세 구조를 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 NaFeP로부터 제조한 층상형 FeP의 TEM 이미지이다.
- 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 NaFeP로부터 제조한 층상형 FeP의 TEM 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 층상형 NaFeP의 STEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 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.
- [0041] 이하, 본 발명에 따른 층상형 FeP 화합물의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0042] 상술한 바와 같이, 종래의 FeP 화합물은 3D의 결정 구조를 갖고 나노 시트로 박리되지 않으며, 촉매로 사용 시 표면적이 작은 단점이 있었다.
- [0043] 이에, 본 발명은 (1) 리튬(Li) 또는 나트륨(Na) 분말과; 철(Fe) 분말 및 인(P) 분말을 혼합한 후 순차적으로 열처리 및 냉각하여 공간군(space group)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 LiFeP 또는 NaFeP로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하여 상기 층상형 화합물의 결정구조에 변화 없이 층상형 FeP 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 FeP 화합물의 제조 방법을 제공하여, 이 같은 문제점의 해결을 모색하였다.
- [0044] 본 발명에 따른 층상형 FeP 화합물의 제조방법에 따르면 기존 3D 구조의 벌크형 FeP를 전혀 상이한 결정 구조로서, 이차원의 층상 결정 구조를 갖는 화합물로 제조할 수 있으며, 구체적으로 공간군(space group)이 P4/nmm이고, 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 갖는 화합물로 제조할 수 있다.
- [0046] 먼저, (1) 단계로서, 리튬(Li) 또는 나트륨(Na) 분말과; 철(Fe) 분말 및 인(P) 분말을 혼합한 후, 순차적으로 열처리 및 냉각하여 층상형 결정 구조를 갖는 LiFeP 또는 NaFeP로 표시되는 화합물을 수득한다.
- [0047] 상기 혼합물은 반응 용기에 봉입한 후 열처리될 수 있으며, 상기 반응 용기 내부는 불활성 기체 또는 진공 분위기로 유지될 수 있다. 상기 불활성 기체는 바람직하게는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar) 기체일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 반응 용기의 소재는 일 예로 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐 또는 석영일 수 있으나, 시료와 반응하지 않고, 고온에서 파손되지 않는 물질이라면 소재에 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0051] Li 분말, Fe 분말 및 P 분말에 대하여 상기 (1) 단계를 수행한 경우, 상기 층상형 화합물은 LiFeP의 화학식을 갖는다. 상기 화합물은 공간군이 P4/nmm이며, 결정계가 정방정계(tetragonal)인 결정 구조를 갖는다.
- [0052] 도 3은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 LiFeP 화합물 및 층상형 FeP 화합물을 SEM 촬영한 이미지를 나타낸 것이며, 도 6은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 LiFeP 화합물, 층상형 FeP 화합물의 XRD 회절 패턴을 LiFeP 물질의 레퍼런스(reference) 회절 패턴과 함께 도시한 그래프이다.
- [0053] 도 3을 참조하면, 상기 (1) 단계에 따라 얻어진 LiFeP 화합물이 층상형 구조를 가진다는 것을 확인할 수 있으며, 도 6을 참조하면, 본 발명의 층상형 LiFeP 화합물의 결정 구조를 확인할 수 있다.
- [0055] 또한, Na 분말, Fe 분말 및 P 분말을 혼합하여 상기 (1) 단계를 수행한 경우, 상기 층상형 화합물은 NaFeP의 화학식을 갖는다. 상기 화합물 또한 공간군이 P4/nmm이며 결정계가 정방정계인 결정 구조를 가진다.
- [0056] 도 10은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상형 NaFeP 화합물의 SEM 촬영 이미지이다. 도 10을 참고하면, 상기 (1) 단계에 따라 얻어진 LiFeP 화합물은 층상형 구조를 가진다는 것을 확인할 수 있다.
- [0058] 도 3 및 도 10에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 (1) 단계를 통해 준비되는 LiFeP 또는 NaFeP 화합물은 종래 기술에 따른 FeP 화합물이 3D의 벌크형의 결정 구조를 가지는 것과 달리 2D의 결정 구조를 갖고 겹보기로도 층상형 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 상기 층상형의 LiFeP 또는 NaFeP 화합물은 후술되는 (2) 단계에서 상기 LiFeP 화합물 내의 Li 이온 또는 상기 NaFeP 화합물 내의 Na 이온을 선택적으로 제거하여 층상형의 FeP 화합물을 제조할 수 있으며, 이 과정에서 결정 구조의 변화가 없다.
- [0060] 상기 (1) 단계에서, 열처리는 Li 분말, Fe 분말 및 P 분말의 혼합물에 대해서는 750℃ 내지 850℃의 온도에서 3일(days) 내지 5일 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0061] 좀 더 바람직하게는 상기 열처리는 750℃ 내지 800℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 열처리의 온도가 750℃ 미만의 지나치게 낮은 온도에서 수행되는 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가

잔류하는 문제점이 있을 수 있고, 이에 따라서 제조되는 층상형 LiFeP의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리 온도가 850℃를 초과하는 지나치게 높은 온도에서 수행되는 경우, Li 이온이 기화될 수 있어 이 경우 소결 반응 시 사용되는 반응 용기가 파손되거나 제조되는 층상형 LiFeP의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다.

[0062] 또한, 열처리 시간이 3일 미만으로 지나치게 짧은 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 LiFeP의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 열처리에 따른 반응의 진행은 약 5일이면 충분히 완결되는 바, 만일 열처리 시간이 5일을 초과하는 경우 불필요하게 제조 공정 시간이 연장될 수 있다.

[0064] 상기 (1)단계에서 열처리한 후 냉각하는 과정은 LiFeP의 결정화를 위해 필요하며, 냉각 속도에 따라 결정의 단결정 크기가 변할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 냉각은 0.5℃/시간 내지 2℃/시간의 감온 속도로 수행될 수 있으며, 이를 통해 열처리된 층상형 화합물을 단결정화할 수 있다. 상기 감온 속도로 냉각할 경우 제조되는 층상형 화합물 및 층상형 FeP의 단결정 크기가 커질 수 있다. 상기 층상형 FeP의 단결정 크기가 커질수록 입자의 그레인 바운더리(grain boundary)가 감소하여 전하 이동도가 증가할 수 있고, 층상형 FeP 화합물을 박리할 때 박리되는 FeP 나노시트의 종횡비(aspect ratio)가 증가할 수 있다.

[0068] 만일 상기 감온 속도가 0.5℃/시간 미만일 경우, Li 이온의 기화로 인해 제조되는 물질의 조성 변화가 발생할 수 있고, 상기 감온 속도가 2℃/시간을 초과할 경우, 단결정이 충분히 성장하지 못하여 제조되는 LiFeP가 다결정화될 수 있다.

[0070] 또한, 상기 (1) 단계가 Na 분말, Fe 분말 및 P 분말에 대하여 수행되는 경우, 열처리는 800℃ 내지 900℃의 온도에서 3일 내지 5일간 수행되는 것일 수 있다.

[0071] 좀 더 바람직하게는 열처리 온도는 830℃ 내지 870℃일 수 있다. 만일 열처리가 800℃ 미만으로 수행되는 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 NaFeP의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리 온도가 900℃를 초과하여 수행되는 경우, Na 이온이 기화될 수 있어 소결 반응 시 사용되는 반응 용기가 파손되거나, 제조되는 층상형 NaFeP 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다.

[0072] 또한, 만일 열처리 시간이 3일 미만으로 수행되는 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 NaFeP의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 열처리에 따른 반응의 진행은 약 5일이면 충분히 완결되는 바, 만일 열처리 시간이 5일을 초과하는 경우 불필요하게 제조 공정 시간이 연장될 수 있다.

[0074] 또한, 열처리 후의 냉각 과정은 상기 층상형 NaFeP 화합물의 결정화를 위하여 필요하며, 냉각 속도에 따라서 결정의 단결정 크기가 변할 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 상기 냉각 단계는 0.5℃/시간 내지 2℃/시간의 감온 속도로 수행될 수 있다. 이를 통하여 열처리된 층상형 화합물을 단결정화할 수 있다. 상기 감온 속도로 냉각할 경우 제조되는 층상형 화합물 및 층상형 FeP의 단결정 크기가 커질 수 있다. 상기 층상형 FeP의 단결정 크기가 커질수록 입자의 그레인 바운더리(grain boundary)가 감소하여 전하 이동도가 증가할 수 있고, 층상형 FeP 박리 시 박리되는 FeP 나노시트의 종횡비(aspect ratio)가 증가할 수 있다.

[0076] 만일, 상기 감온 속도가 0.5℃/시간 미만인 경우, Na 이온의 기화로 인하여 제조되는 물질의 조성이 변화되어 버리는 문제가 있을 수 있고, 상기 감온 속도가 2℃/시간을 초과할 경우, 제조되는 NaFeP가 다결정화될 수 있다.

[0078] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계에서 수득한 LiFeP 또는 NaFeP 화합물은 층상형 FeP 화합물의 결정에서 각 층의 사이에 Li 이온 또는 Na 이온이 삽입되어 있는 결정 구조를 가질 수 있다.

[0079] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상형 LiFeP 화합물의 결정 구조 및 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상형 FeP 화합물의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0080] 도 1을 참조하면, 층상형 LiFeP 화합물의 결정 구조는 FeP가 층상형의 결정 구조를 가지고 있으며, 그 사이로

Li 이온이 삽입되어 있는 형태임을 알 수 있다.

- [0081] 이와 같은 결정 구조를 가짐으로써 후술될 (2) 단계에서 Li 이온 또는 Na 이온만을 선택적으로 제거함으로써 결정 구조의 변화 없이 층상형의 결정 구조를 갖는 FeP 화합물을 제조하는 것이 가능하다.
- [0083] 다음으로, (2)단계로서 상기 (1)단계에서 제조된 층상형 화합물에 포함된 Li 이온 또는 Na 이온을 선택적으로 제거하여 층상형 FeP 화합물을 제조한다.
- [0085] 상기 층상형 화합물이 LiFeP일 경우, 상기 LiFeP에 포함된 Li 이온은 물, 에탄올 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 어느 하나, 바람직하게는 물을 포함하는 용매로 처리하여 제거될 수 있다.
- [0087] 상기 층상형 화합물이 NaFeP일 경우, 상기 NaFeP에 포함된 Na 이온은 물, 에탄올 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 어느 하나, 바람직하게는 물을 포함하는 용매로 처리하여 제거될 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 (2)단계는 상기 알칼리 금속 이온의 제거 반응이 원활하게 일어날 수 있는 온도에서 수행될 수 있으며, 상기 혼합용액의 구성에 따라 온도가 달라질 수 있으나, 바람직하게는 20℃ 이상의 온도, 더욱 바람직하게는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 20℃ 미만에서 수행될 경우, 알칼리 금속 이온이 목적하는 수준으로 제거되지 않거나 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 붕괴될 수 있고, 60℃를 초과하는 온도에서 수행될 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 붕괴될 수 있다. 또한, 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행될 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조를 유지하면서 알칼리 금속 이온 제거율이 우수할 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 (2)단계는 상기 혼합용액의 구성, Li 및 Na 이온의 제거율에 따라 복수회 실시할 수 있으나, 제조되는 층상형 FeP의 층상형 구조를 유지하기 위해 1회 실시하는 것이 바람직하다.
- [0092] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 방법으로 제조된 층상형 LiFeP 화합물의 결정 구조 및 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상형 FeP 화합물의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0093] 도 1을 참조하면, 층상형 LiFeP 화합물에 상기 용매를 처리하여 Li 이온을 제거하는 경우, 층상형 LiFeP에서 결정 구조의 변화 없이 Li 이온만이 선택적으로 제거되며, 제조된 층상형 FeP 화합물의 결정 구조가 상기 층상형 LiFeP와 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [0095] 이하, 본 발명의 층상형 FeP 화합물에 대하여 설명한다.
- [0096] 본 발명은 공간군(space group)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정 구조를 가지는 층상형 FeP 화합물을 제공하며, 상기 층상형 FeP 화합물은 종래의 FeP 화합물이 3D 벌크형의 결정 구조를 가지는 것과 달리 층상형의 결정구조를 가지며, FeP 나노시트로 쉽게 박리될 수 있다. 따라서, 종래의 FeP 화합물에 비하여 현저히 큰 표면적을 가지며, 전기화학적 물분해의 촉매로 사용되는 경우 우수한 활성도를 구현할 수 있는 장점이 있다.
- [0098] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 층상형 FeP 화합물은 Cu-K α 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.7 ± 0.2 , 28.4 ± 0.2 , 37.5 ± 0.2 , 46.0 ± 0.2 , 48.8 ± 0.2 , 51.8 ± 0.2 및 57.9 ± 0.2 의 2 θ 값에서 피크를 가질 수 있다. 이는 도 6의 층상형 FeP의 XRD 분석 결과를 통하여 확인할 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 층상형 FeP 화합물은 Cu-K α 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 34.2 ± 0.2 , 39.1 ± 0.2 및 58.8 ± 0.2 의 2 θ 값에서는 피크를 갖지 않을 수 있으며, 이는 도 6의 층상형 FeP의 XRD 분석 결과를 통하여 확인할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 본 발명의 상기 층상형 FeP 화합물은 광발광(Photoluminescence) 방출 그래프의 파장 630nm 내지 800nm의 영역에서 최대값이 650nm 내지 670nm의 영역에 존재할 수 있다.
- [0103] 다음으로, 본 발명의 FeP 나노시트에 대하여 설명한다.
- [0104] 본 발명에 따른 FeP 나노시트는 본 발명에 따른 층상형 FeP 화합물로부터 박리되어 수득할 수 있으며, 공간군(space group)이 P4/nmm이며 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 결정 구조를 갖는다.
- [0105] 상기 층상형 FeP에서 FeP 나노시트를 방리하는 방법은 당업계에서 공지된 층상형 물질의 박리 방법을 사용할 수

있으며, 일 예로 초음파에 의한 에너지로 박리하는 방법, 용매의 침입에 의한 박리 방법, 테이프를 이용한 박리 방법 및 접착성 표면을 가진 물질을 이용한 박리 방법 중 어느 하나의 방법을 사용할 수 있다.

[0107] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 FeP 나노시트는 두께가 30nm 이하일 수 있다. 만일 두께가 30nm를 초과할 경우 FeP 나노시트의 표면적이 감소되어 촉매로 사용하는 경우의 활성도가 저하될 수 있다.

[0109] 다음으로, 본 발명의 촉매에 대하여 설명한다.

[0110] 본 발명의 촉매는 상술한 것과 같은 본 발명의 FeP 나노시트를 포함한다.

[0111] 따라서, 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 층상형의 결정 구조를 가지며, 얇은 두께로 인하여 넓은 비표면적을 가지므로, 종래의 3D 벌크형 FeP를 포함하는 촉매에 비하여 촉매 활성도가 우수하다.

[0113] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

[0115] [실시예]

[0116] 준비예 1 - LiFeP 화합물의 제조

[0117] 정량의 Fe 분말, P 분말 및 Li 분말을 혼합한 후, 불활성 기체 분위기의 퀴즈 튜브에 봉입하였다. 시료가 담긴 퀴즈 튜브를 760℃에서 3일간 열처리하였다. 이후 LiFeP의 재결정화를 위해 2℃/시간의 감온 속도로 서냉(徐冷)하여 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 결정 구조를 갖는 층상형 LiFeP 단결정 화합물을 수득하였다.

[0119] 준비예 2 - NaFeP 화합물의 제조

[0120] 정량의 Fe 분말, P 분말 및 Na 분말을 혼합한 후 불활성 기체 분위기의 퀴즈 튜브에 봉입하였다. 시료가 담긴 퀴즈 튜브를 850℃에서 3일간 열처리하였다. 이후 NaFeP의 재결정화를 위해 2℃/시간의 감온 속도로 서냉하여 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 결정 구조를 갖는 층상형 NaFeP 단결정 화합물을 수득하였다.

[0122] 실시예 1 - 층상형 FeP 화합물의 제조

[0123] 준비예 1에서 제조된 LiFeP를 탈이온수와 혼합하여 3일간 반응시켜 상기 LiFeP에서 Li 이온을 제거하였으며, 이를 통해 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 층상형 FeP 화합물을 제조하였다.

[0125] 실시예 2 - 층상형 FeP 화합물의 제조

[0126] 준비예 2에서 제조된 NaFeP를 에탄올을 이용하여 30분간 세척을 수행하고 탈이온수와 혼합하여 3일간 반응시켜 상기 NaFeP에서 Na 이온을 제거하였으며, 이를 통해 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 층상형 FeP 화합물을 제조하였다.

[0128] 실시예 3 - FeP 나노시트의 제조

[0129] 실시예 1에서 제조된 층상형 FeP를 스카치 테이프(3M)로 박리하여 FeP 나노시트를 제조하였다.

[0131] 실시예 4 - FeP 나노시트의 제조

[0132] 실시예 2에서 제조된 층상형 FeP를 스카치 테이프(3M)로 박리하여 FeP 나노시트를 제조하였다.

[0134] 비교예 1 - 벌크형 FeP 화합물의 제조

[0135] Fe 분말과 P 분말을 1200℃에서 24시간 동안 열처리한 후 냉각하여 3D 벌크형 FeP 화합물을 제조하였다.

[0137] [실험예]

[0138] 실험예 1 - XRD 분석

[0139] 준비예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 시료들에 대하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다. 종래의 기술에 따라 제조된 LiFeP의 XRD 분석 결과를 참고로서 함께 도시하였다.

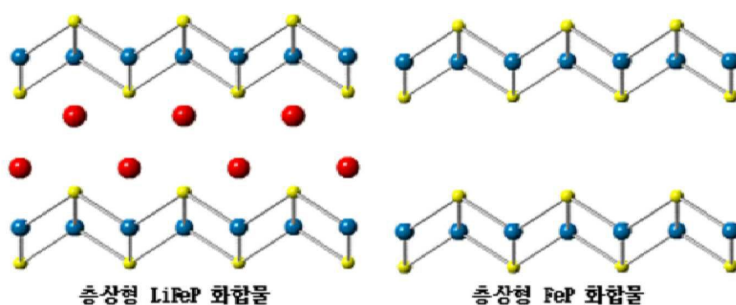
[0141] 도 6을 참조하면 준비예 1 및 실시예 1에 따른 층상형의 LiFeP 및 FeP 화합물은 종래의 기술에 따라 제조된 LiFeP와 XRD 회절 패턴에서 차이가 있음을 확인할 수 있어, 결정 구조가 종래의 기술에 따라 제조한 LiFeP와 다

를 알 수 있었다.

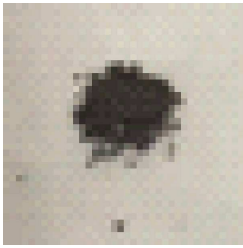
- [0143] 구체적으로, 종래 기술에 따른 LiFeP 화합물의 XRD 패턴에서는 2θ 가 40.2 ± 2 의 영역에 피크가 나타나지 않음에 비하여, 준비예 1 및 실시예 1에 따른 화합물은 해당 영역에 선명한 피크를 나타냄에 따라, 본 발명에 따른 층상형 LiFeP 화합물 또는 층상형 FeP 화합물은 3D 벌크형 LiFeP와 비교하여 상이한 결정 구조를 갖는다는 점을 확인할 수 있었다.
- [0145] 실험예 2 - SEM 분석
- [0146] 준비예 1 및 실시예 1에 따라 제조한 시료들의 SEM 이미지를 촬영하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다. 또한, 준비예 2에 따라 제조한 시료의 SEM 이미지를 촬영하여 도 10에 도시하였다.
- [0148] 도 3(좌) 및 10을 참조하면 준비예 1의 LiFeP 및 준비예 2의 NaFeP는 층상형 구조를 갖는다는 점을 확인할 수 있다. 또한, 도 3(우)를 확인하면 준비예 1로부터 제조된 FeP 또한 층상형 구조를 갖는다는 점을 확인할 수 있었다.
- [0150] 실험예 3 - STEM 분석
- [0151] 실시예 3에 따라 제조된 시료에 대한 STEM 분석을 실시하여 그 결과를 도 9a 내지 9c에 도시하였으며, 실시예 4에 따라 제조된 시료에 대한 STEM 분석을 실시하여 그 결과를 도 13에 도시하였다.
- [0153] 도 9a 내지 9c 및 도 13을 참조하면, LiFeP 및 NaFeP 화합물의 Li 이온 또는 Na 이온이 제거된 후 FeP 화합물에는 정방정계의 층만이 남아 층상의 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0155] 실험예 4 - AFM 분석
- [0156] 실시예 3에 따른 FeP 나노시트에 대하여 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [0158] 도 7을 참조하면 실시예 3에 따른 FeP 나노시트는 30nm 이하의 두께로 박리되었다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0160] 실험예 5 - PL 분석
- [0161] 실시예 1의 시료에 대하여 PL emission 분석을 실시하고, 그 결과를 도 8a 및 8b에 도시하였다.
- [0163] 도 8b를 참조하면 특정 파장에서 PL현상이 일어나는 것을 통해 실시예 1의 층상형 FeP 화합물은 밴드갭을 가지는 반도체 물질임을 알 수 있다. 따라서, 본디 밴드갭이 없는 FeP 물질과 다르게 실시예 1에 따라 제조된 FeP 화합물은 종래의 3D 벌크형 FeP 화합물과 현저히 다른 전기화학적 특성을 가진다는 것을 알 수 있었다.

도면

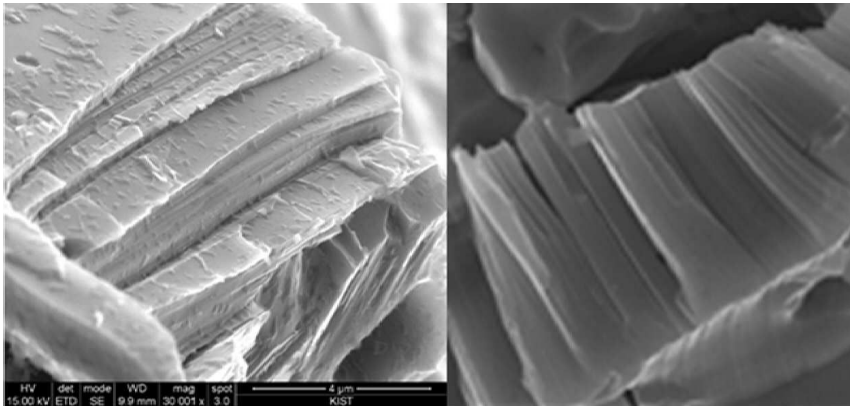
도면1



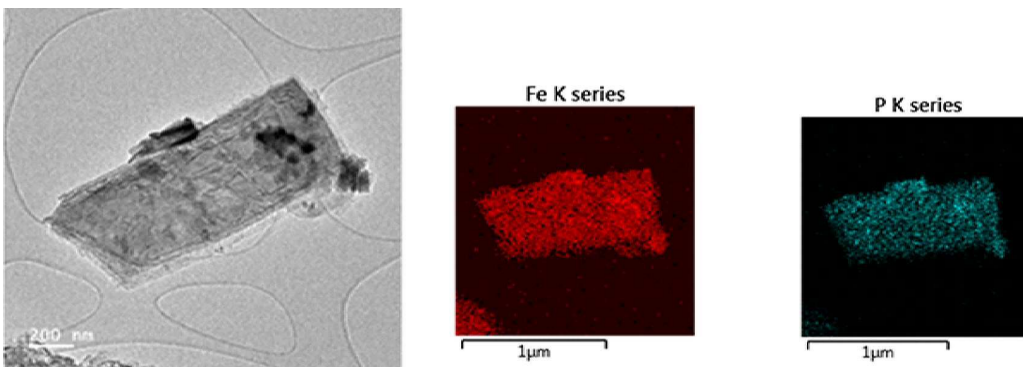
도면2



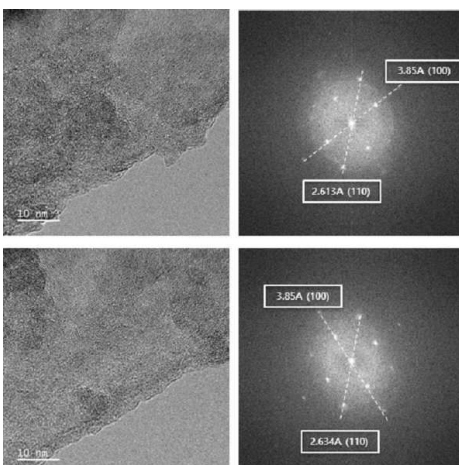
도면3



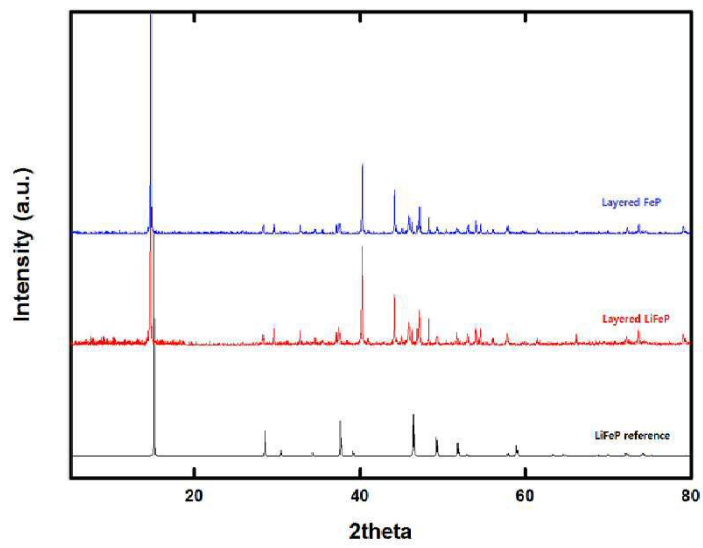
도면4



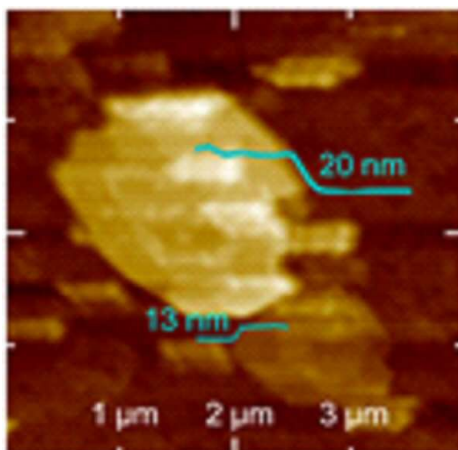
도면5



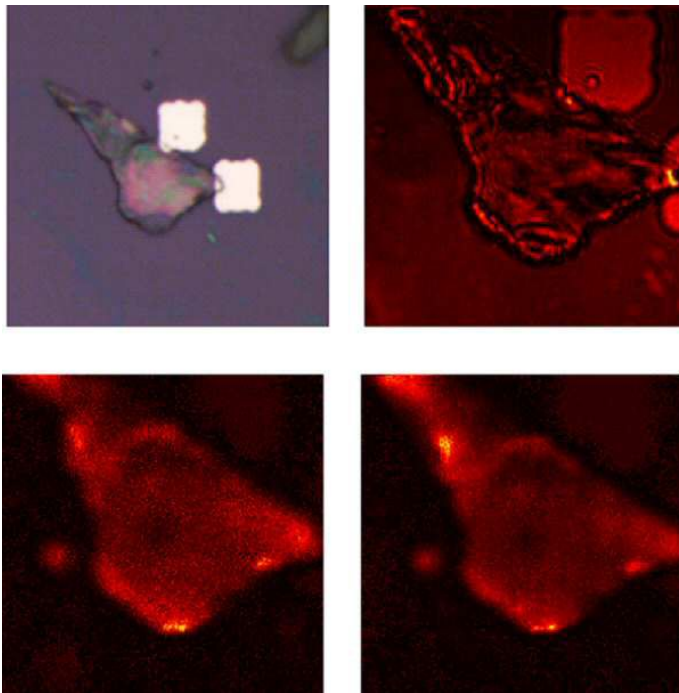
도면6



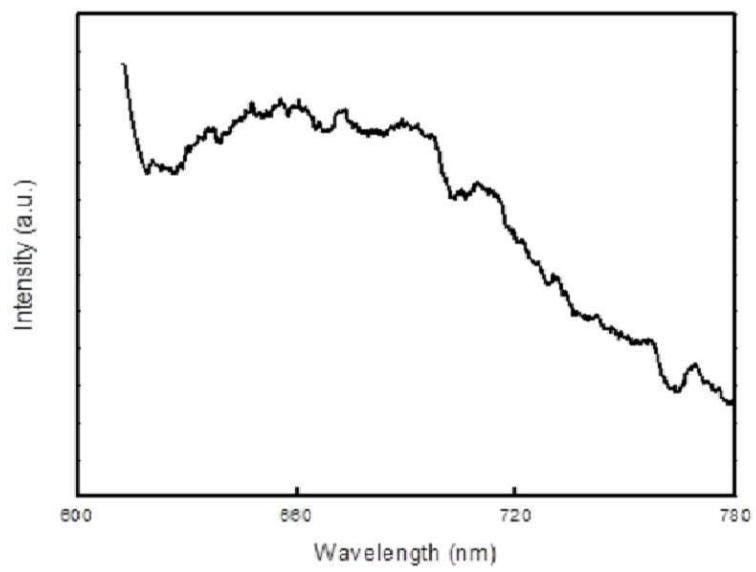
도면7



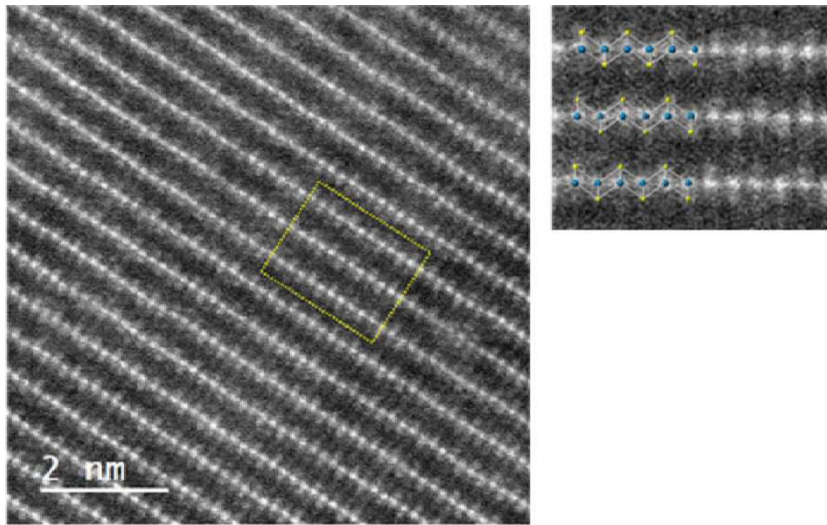
도면8a



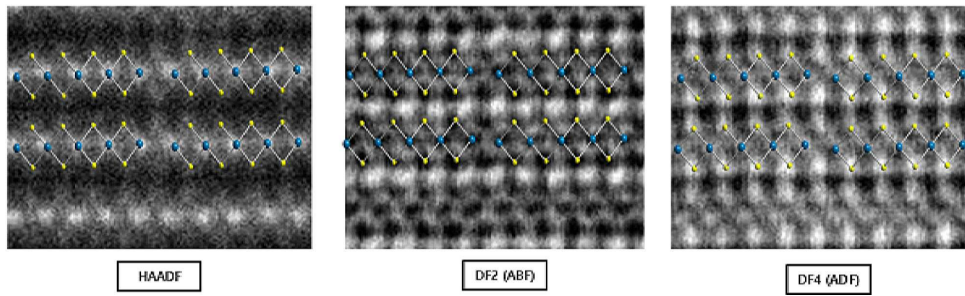
도면8b



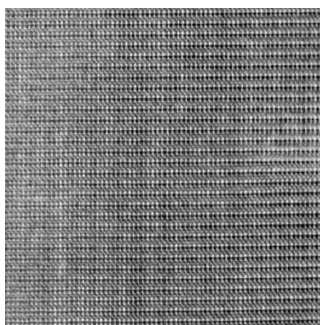
도면9a



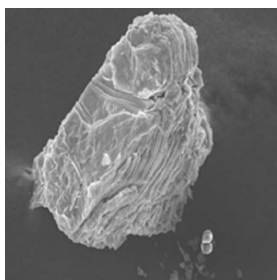
도면9b



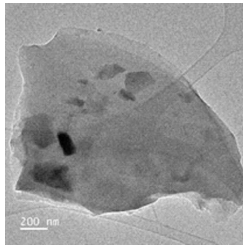
도면9c



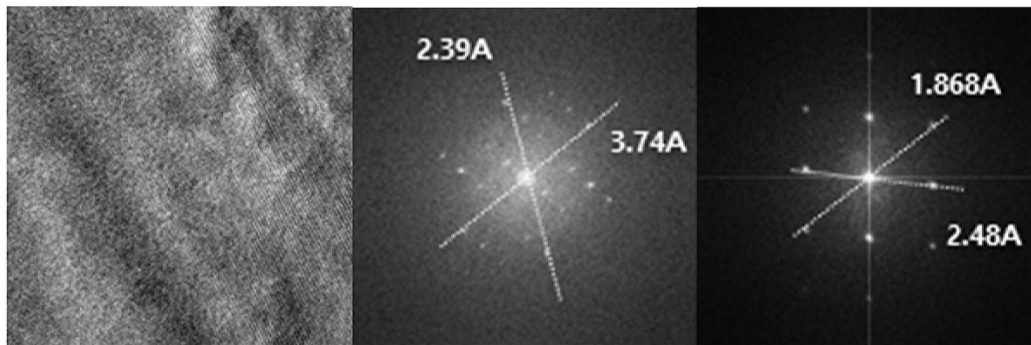
도면10



도면11



도면12



도면13

