



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월10일
(11) 등록번호 10-2249851
(24) 등록일자 2021년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0238 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0134224

(22) 출원일자 2019년10월28일

심사청구일자 2019년10월28일

(65) 공개번호 10-2021-0050079

(43) 공개일자 2021년05월07일

(56) 선행기술조사문헌

Catalysts 2019, 9, 491

KR1020090076408 A

KR1020180080556 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박중혁

서울특별시 서초구 반포대로 275, 101동 2601호(반포동, 래미안퍼스티지아파트)

조윤준

경기도 군포시 산본로386번길 21, 1138동 103호(산본동, 장미아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

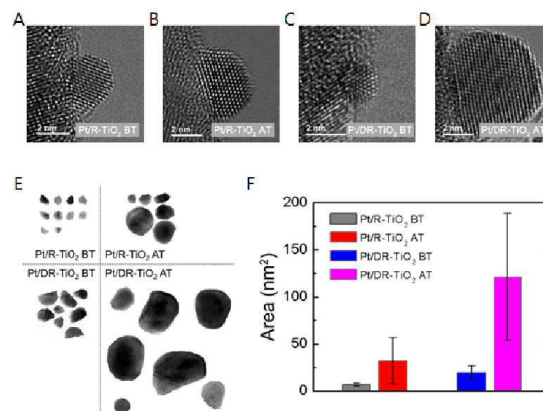
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법 및 수소 발생 반응용 촉매

(57) 요약

본 발명은 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법 및 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법은 TiO_2 표면의 환경을 조절하여 백금의 결정구조 변형을 유도함으로써, 수소 발생 반응 활성이 우수한 수소 발생 반응용 백금- TiO_2 촉매를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018M3D1A1058624
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의소재디스커버리사업
연구과제명	하이퍼 이온 이송 채널 기반 초이온 전도성 유연 소재
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20173010013340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	태양광
연구과제명	10% 효율을 갖는 2인치 웨이퍼 스케일 2D 나노소재 적층형 태양전지 기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2017.12.01 ~ 2020.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2019R1A2C3010479
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구
연구과제명	다중 헤테로 정선을 포함하는 반도체 싱글 나노입자 제조 및 고효율/고선택 광전기
화학 Solar-to-X 소자 개발	
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 표면 무질서(disordered) 층을 포함하는 TiO_2 를 준비하는 단계;
- (b) 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면에 복수의 백금 나노입자를 증착하는 단계; 및
- (c) 상기 복수의 백금 나노입자가 증착된 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 를 비활성 기체 분위기 하에서 어닐링 하여 상기 복수의 백금 나노입자 간의 합체를 유도하는 단계;를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면 무질서 층의 두께는 1 내지 5 nm인 수소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 는,

TiO_2 를 환원제와 혼합하고 환원시켜 제조된 것인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 환원제는 알칼리 금속 및 아민류를 포함하는 것인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아민류는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 메틸렌디아민, 에틸아민, 1,2-디메톡시에탄, 헥사메틸렌아민, 디이소프로필아미드, 디에탄올아민, 올리에틸렌아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 액체 암모늄계 물질, 에틸렌디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 디아미노하이드록시프로판테트라아세트산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것, 또는 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 헥사메틸포스포리아마이드, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디에틸렌트리아민, 톨루엔 디아민, m-페닐렌디아민, 디페닐메탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 헥사메틸렌테트라아민, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 용매화 전자(solvated electron) 형성이 가능한 액체 아민류를 포함하는 것인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 TiO_2 는 루타일 상 $\text{TiO}_2(\text{rutile-TiO}_2)$ 인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 어닐링은 200 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 30 분 내지 5 시간 동안 수행되는 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 백금 나노입자의 평균 직경은 2 내지 4 nm이고,

상기 (c) 단계의 합체된 백금 나노입자의 평균 직경은 10 내지 15 nm인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매는 광촉매 또는 전기화학적 촉매를 포함하는 것인 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 11

표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 및

상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 표면에 결합된 복수의 백금 나노입자를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매로서,

상기 백금 나노입자는 HR-TEM에 의해 측정되는 결정면간 거리(d-spacing)가 결정면 Pt(111)에 대해서 최소값이 0.230 nm 이하이고 최대값이 0.250 nm 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 복수의 백금 나노입자의 평균 직경은 10 내지 15 nm인 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 복수의 백금 나노입자의 평균 표면적은 50 내지 200 nm²인 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 14

제11항에 있어서,

X선 회절(XRD) 분석 결과, 상기 촉매는 Pt(111) 유효피크를 보이는 것을 특징으로 하는 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 TiO₂는 루타일 상 TiO₂(rutile-TiO₂)인 수소 발생 반응용 촉매.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 촉매는 광촉매 또는 전기화학적 촉매를 포함하는 것인 수소 발생 반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법 및 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 환경 및 에너지 자원에 대한 위기로 인해 전기 촉매 및 광촉매와 같은 재생 가능한 수소 생산 연구 분야에 대한 관심이 폭발적으로 증가했습니다. 귀금속 전기 촉매의 빠른 표면 전기화학적 반응을 유도하는 것은 상업적 규모의 촉매 작용에 도달하는 가장 중요한 요소 중 하나로 연구되고 있다.

[0004] 기존의 연구는 전기 활성 촉매의 전자 구조를 조절하는 것이 고유 표면 수소 발생 반응 활성을 개선시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 전자 구조의 조절은 리간드 효과(물리적 금속 합금, 금속이온 삽입, 화학적 박리)를 갖는 결정 구조에 변형을 유도함으로써 입증되었다. 이들은 이론적으로 압축 또는 인장 변형이 어느 정도 향상된 촉매 활성을 나타내는 전자 표면 상태를 만들 수 있다고 예측하였다.

[0005] 그러나, 전기 촉매에 대한 변형-유도 전략의 실제 적용은 불분명하고 유해한 강한 금속-지지체 상호 작용(strong metal-support interaction)을 피하기 위해 대부분 독립적(기판이 없는) 미립자 시스템으로 제한된다. 강한 금속-지지체 상호 작용은 일반적으로 표면 재구성 또는 결합 산화물 캡슐화가 발생하여 수소 흡착을 급격히 억제하는 것으로 알려져 있어서 광촉매 수소 생산 시스템 개발의 걸림돌이 되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Cheng, N.; Stambula, S.; Wang, D.; Banis, M. N.; Liu, J.; Riese, A.; Xiao, B.; Li, R.; Sham, T. K.; Liu, L. M.; Botton, G. A. & Sun, X. Nat. Commun. 7, 13628 (2016)

(비특허문헌 0002) Cui, C.; Gan, L.; Heggan, M.; Rudi, S.; Strasser, P. Nat. Mater. 12, 765-771 (2013)

(비특허문헌 0003) Voiry, D.; Yamaguchi, H.; Li, J.; Silva, R.; Alves, D. C. B.; Fujita, T.; Chen, M.; Asefa, T.; Shenoy, V. B.; Eda, G.; Chhowalla, M. Nat. Mater. 12, 850-855 (2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 간단한 방법으로 결정 구조의 변형을 유도하여 우수한 수소 발생 반응 활성을 갖는 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수소 발생 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은 (a) 표면 무질서(disordered) 층을 포함하는 TiO_2 를 준비하는 단계; (b) 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면에 복수의 백금 나노입자를 증착하는 단계; 및 (c) 상기 복수의 백금 나노입자가 증착된 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 를 어닐링하여 상기 복수의 백금 나노입자 간의 합체를 유도하는 단계;를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 ; 및 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 표면에 결합된 복수의 백금 나노입자;를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법은 TiO_2 표면의 환경을 조절하여 백금의 결정구조 변형을 유도함으로써, 수소 발생 반응 활성이 우수한 수소 발생 반응용 백금- TiO_2 촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a는 비교예 1(Pt/R- TiO_2 BT), 도 1b는 비교예 2(Pt/R- TiO_2 AT), 도 1c는 비교예 3(Pt/DR- TiO_2 BT), 도 1d는 실시예 1(Pt/DR- TiO_2 AT)의 촉매 표면 백금 입자의 HR-TEM 이미지이며, 도 1e는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 상기 HR-TEM 이미지의 촉매 표면에 존재하는 백금 입자의 크기를 비교한 이미지, 도 1f는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 촉매 표면에 존재하는 백금 입자의 표면적을 나타낸 그래프이다.

도 2는 상기 실시예1, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 상기 실시예 1 및 비교예 3에 따른 촉매의 XPS 분석 결과이다. 도 3a는 상기 비교예 3, 도 3b는 상기 실시예 1의 O 1s XPS 스펙트럼이고, 도 3c는 상기 비교예 3, 도 3d는 상기 실시예 1의 Pt 4f XPS 스펙트럼이다.

도 4a는 상기 비교예 3에 따른 촉매의 HR-TEM 이미지이고, 도 4b는 상기 비교예 3의 Pt(111) d-spacing 분포를 나타낸 결과이다. 도 4c는 상기 실시예 1에 따른 촉매의 HR-TEM 이미지이고, 도 4d는 상기 실시예 1의 Pt(111) d-spacing 분포를 나타낸 결과이다.

도 5a는 백금 호일을 기준으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 XANES 플롯을 측정된 결과이고, 도 5b는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 전기화학적 수소 발생 반응을 측정된 결과이다. 도 5c는 상용 촉매인 R- TiO_2 와 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 수소 생산 속도를 측정된 결과이며, 도 5d는 상기 실시예 1에 따른 촉매의 재사용성을 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0018] 본 발명의 일 측면은 (a) 표면 무질서(disordered) 층을 포함하는 TiO_2 를 준비하는 단계; (b) 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면에 복수의 백금 나노입자를 증착하는 단계; 및 (c) 상기 복수의 백금 나노입자가 증착된 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 를 어닐링하여 상기 복수의 백금 나노입자 간의 합체를 유도하는 단계;를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0019] 일 구현예에 따르면, 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면 무질서 층의 두께는 1 내지 5 nm일 수 있으

며, 바람직하게는 2 내지 3 nm일 수 있다.

- [0020] 본원 명세서 전체에서, "표면 무질서(disordered) 층을 포함하는 TiO_2 " 기재는, 1 내지 5 nm 두께의 무질서 층이 표면을 덮고 있는 TiO_2 를 의미한다. 상기 “무질서 층”이란 TiO_2 의 결정이 무질서하게 존재하거나 비결정질인 부분을 의미한다.
- [0021] 본 발명의 제조방법에 따른 Pt- TiO_2 수소 발생 반응용 촉매는 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 를 사용하고, 간단한 어닐링을 거칠 경우, 백금 입자 내의 자발적인 원자 전위(dislocation)를 유발하여 수소 발생 반응 활성의 향상을 가져올 수 있다는 점을 확인하여 완성되었다.
- [0022] 상기 제조방법은 백금 기반의 전기촉매 및 TiO_2 기반의 광촉매의 이중 시스템에 결정 및 격자 변형을 유도하여 성능을 높인 유일한 사례이다. 기존에 활용되는 격자 변형 유도 방법으로는 금속 이온의 격자층 내 삽입(intercalation), 화학적 박리(exfoliation), 합금의 탈성분 부식(dealloying)등이 있으나, 이들은 주로 독립적인 입자의 전기촉매 합성에 제한되었다.
- [0023] 순수한 TiO_2 에 결합된 백금 입자는 백금과 산소(Pt-O)간의 강력한 상호작용에 의해 강력하게 결합한다. 따라서, 순수한 TiO_2 에 복수의 백금 나노입자를 결합시키고 어닐링을 수행하여도, 백금 나노입자는 각각의 위치를 지키며 크기의 변화가 발생하지 않는다. 그러나 본 발명의 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 에 결합된 백금 나노입자는 상기 표면 무질서 층의 존재에 의해 백금-산소 상호작용이 약화되어 어닐링 과정에서 복수의 백금 나노입자가 이동하며 상호 간의 합체(coalescence)가 일어난다. 상기한 백금 나노입자간의 합체는 백금 나노입자 구조에 변형(strain)을 가하게 되고, 이러한 변형은 백금 나노입자 내의 백금 원자 전위를 유발하며 수소 발생 반응 활성이 우수하면서도 안정한 Pt(111) 면을 형성할 수 있다.
- [0024] 크기가 작은 백금 입자를 사용하여 백금의 표면적을 넓히는 것이 촉매의 반응 활성을 높일 수 있다는 것은 일반적인 상식에 해당하지만, 본 발명의 백금 나노입자는 입자간의 합체에 의해 비교적 큰 입자를 형성하면서도 기존까지 보고된 백금- TiO_2 촉매 가운데 가장 우수한 수소 발생 반응 활성을 보였다. 이는 백금 나노입자의 크기가 증가함으로 인해 발생하는 표면적 감소의 단점을 백금 나노입자에 가해지는 변형에 의해 전기화학적으로 활성이 극대화 되어 극복할 수 있기 때문이다.
- [0025] 다른 구현예에 따르면, 상기 표면이 무질서한 TiO_2 는, TiO_2 를 환원제와 혼합하고 환원시켜 제조된 것일 수 있다.
- [0026] 상기 환원제는 알칼리 금속 및 아민류를 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 아민류는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 메틸렌디아민, 에틸아민, 1,2-디메톡시에탄, 헥사메틸렌아민, 디이소프로필아미드, 디에탄올아민, 올리에틸렌아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 액체 암모늄계 물질, 에틸렌디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민헨타아세트산, 디아미노하이드록시프로판테트라아세트산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것, 또는 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 헥사메틸포스포리아마이드, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디에틸렌트리아민, 톨루엔 디아민, m-페닐렌디아민, 디페닐메탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌헨타아민, 헥사메틸렌테트라아민, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 용매화 전자(solvated electron) 형성이 가능한 액체 아민류를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 바람직하게는 상기 알칼리 금속은 리튬이고, 상기 아민류는 에틸렌디아민일 수 있는데, 결정 상(phase)에 따라 선택적으로 환원이 가능한 점에서 유리한 효과가 있기 때문이다.
- [0029] 상기 TiO_2 는 루타일 상 TiO_2 (rutile- TiO_2)인 것이 바람직하며, 이는 아나타제 상의 TiO_2 의 경우 상기 환원제에 의해 환원되지 않고 결정성을 유지하기 때문이다.
- [0030] 상기 어닐링은 비활성 기체 분위기 하에서 200 내지 500 °C의 온도 및 30 분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 300 내지 400 °C의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 어닐링이 200 °C 미만에서 수행될 경우, 백금촉매에 가해지는 열에너지에 의한 결정 변형 및 소결(sintering) 현상이 부족할 수 있으며, 500 °C 초과에서 수행될 경우, 지나친 소결에 의한 내부 결합이 발생할 수 있어서 바람직하지 못하다. 또한 상기 어닐링을 30 분 미만으로 실시할 경우, 마찬가지로 소결 현상이 부족할 수 있으며, 5 시간을 초과할 경우 내부 결합 형성으로 인해 바람직하지 못하다.

- [0031] 상기 (b) 단계의 백금 나노입자의 평균 직경은 2 내지 4 nm이고, 상기 (c) 단계의 합체된 백금 나노입자의 평균 직경은 10 내지 15 nm일 수 있다.
- [0032] 상기 (b) 단계에서는 2 내지 4 nm의 평균 직경을 갖는 백금 나노입자를 사용하고, 상기 (c) 단계에서는 상기 백금 나노입자의 합체 현상에 의해 10 내지 15 nm의 평균 직경을 사용하는 것이 백금 나노입자 간의 적절한 합체를 유발하고, 수소 발생 반응 활성을 가장 극대화할 수 있다는 점에서 바람직하다. 상기 (b) 단계에서 백금 나노입자의 평균 직경이 상기 범위를 벗어날 경우, 백금 나노입자의 원활한 증착이 불가능하거나, 백금 나노입자의 합체 현상이 불가능할 수 있다. 또한 상기 (c) 단계에서 상기 합체된 백금 나노입자의 평균 직경이 상기 범위를 벗어날 경우, 백금 나노입자 내의 적절한 변형이 이루어질 수 없거나, 표면적이 지나치게 넓어져 수소 발생 반응 활성이 급격히 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0033] 상기 촉매는 광촉매 또는 전기화학적 촉매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 제조방법의 여러 조건을 달리하여 수소 발생 반응용 촉매를 제조하였고, 제조된 각각의 수소 발생 반응용 촉매를 적용하여 수소 발생 반응 활성, 수소 생산 속도, 재사용성 등의 전기화학적 성능을 측정하였다.
- [0035] 그 결과, 다른 조건 및 수치 범위에서와는 달리, 하기의 조건을 모두 만족할 경우, 제조되는 수소 발생 반응용 촉매의 재현성이 현저하게 우수하였으며, 수소 발생 반응 활성이 증가하였고, 8 mmol/g·hr 이상의 수소 생산 속도를 보였다. 또한 24 시간 동안 세척-재사용의 반복 하에서 광촉매 활성을 잃지 않으면서 재사용성이 검증된 안정적인 수소 생산이 가능함을 확인하였다.
- [0036] (i) 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 의 표면 무질서 층의 두께는 2 내지 4 nm, (ii) 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 는, TiO_2 를 알칼리 금속 및 아민류를 포함하는 환원제와 혼합하고 환원시켜 제조된 것, (iii) 상기 알칼리 금속은 리튬, (iv)상기 아민류는 에틸렌디아민, (v)상기 TiO_2 는 루타일 상 $\text{TiO}_2(\text{rutile-TiO}_2)$, (v)상기 어닐링은 비활성 기체 분위기 하에서 300 내지 400 °C의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 수행, (vi) 상기 (b) 단계의 백금 나노입자의 평균 직경은 2 내지 4 nm이고, 상기 (c) 단계의 합체된 백금 나노입자의 평균 직경은 10 내지 15 nm.
- [0037] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족하지 않는 경우에는 재현성이 현저하게 저하되거나, 수소 발생 반응 활성이 저하되어 낮은 수소 생산 속도를 보였다. 또한 재사용성 측정에 있어서, 24 시간 이내에 촉매의 활성이 감소하는 문제가 발생함을 확인하였다.
- [0039] 본 발명의 다른 측면은 상기 제조방법에 의해 제조된 수소 발생 반응용 촉매를 제공한다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 측면은 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 ; 및 상기 표면 무질서 층을 포함하는 TiO_2 표면에 결합된 복수의 백금 나노입자;를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매를 제공한다.
- [0041] 상기 복수의 백금 나노입자의 평균 직경은 10 내지 15 nm인 것이 바람직한데, 상기 평균 직경이 10 nm 미만일 경우, 의도한 백금 나노입자의 변형이 충분치 못할 수 있으며, 15 nm를 초과할 경우, 전체 백금 나노입자의 표면적의 합이 지나치게 작아져 수소 발생 반응 활성이 줄어들 수 있다.
- [0042] 상기 복수의 백금 나노입자의 평균 표면적은 50 내지 200 nm^2 일 수 있다.
- [0043] 상기 백금 나노입자는 HR-TEM에 의해 측정되는 결정면간 거리(d-spacing)가 결정면 Pt(111)에 대해서 최소값이 0.230 nm 이하이고, 최대값이 0.250 nm 이상일 수 있다.
- [0044] 백금 입자에서 측정되는 결정면간 거리는 결정면 Pt(111)에 대하여 이론적으로 약 0.241 nm로 측정 영역에 관계없이 편차가 크지 않은 일정한 값을 갖는 것이 일반적이다. 반면 본 발명의 수소 발생 반응용 촉매는 백금 입자에 가해진 변형에 의해 결정면간 거리가 최소값이 0.230 nm 이하, 최대값이 0.250 nm 이상으로 다양하게 존재한다. 이렇게 다양한 결정면간 거리는 Pt의 전기적 구조 및 상태에 큰 변화를 주었다는 실증을 제공하며, 격자 수축 및 팽창으로 인해 수소 발생 반응 활성이 우수한 결정구조인 Pt(111)면이 보다 많이 반응에 참여할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.
- [0045] 상기 TiO_2 는 루타일 상 $\text{TiO}_2(\text{rutile-TiO}_2)$ 인 것이 바람직하다.

- [0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0049] **실시예 1. 수소 발생 반응용 촉매의 제조(Pt/DR-TiO₂ AT)**
- [0050] 표면이 무질서한 TiO₂의 제조
- [0051] 80 mL의 에틸렌디아민(ethylene diamine, TCI, > 98.0%)에 560 mg의 Li 금속(Aldrich, 99.9%)을 용해시켜 1 M의 Li-EDA 용액을 제조하였다. 건조된 TiO₂ 나노 입자(200 mg, Aldrich, 입자크기 <100 nm, 99.5%)를 Li-EDA 용액에 첨가하고 혼합물을 밀봉한 뒤, 무수 조건 하에서 6 일 동안 교반하였다. 충분한 반응 이후, 80 mL의 1 M HCl 및 80 mL의 탈이온수를 혼합물에 천천히 첨가하여 잔여물과 Li 염을 형성하였다. 생성된 복합체를 탈이온수로 완전히 세척하고 3 회 원심분리하였다. 진공 조건 하의 실온에서 건조시켜 무질서한 TiO₂(DR-TiO₂)를 제조하였다.
- [0052] 수소 발생 반응용 촉매의 제조
- [0053] 백금이 담지된 무질서한 TiO₂(DR-TiO₂)를 광 증착법으로 합성하였다. 100 mg DR-TiO₂에 대하여 0.5 wt%의 염화백금산(chloroplatinic acid hexahydrate, Aldrich, ≥ 37.50% Pt 기준)을 에탄올 100 mL 용액에 용해시키고, 수 시간동안 충분히 조사하였다. 최종적으로, 제조된 Pt/DR-TiO₂ 나노 입자(Pt/DR-TiO₂ BT)를 튜브 퍼니스에 저장한 후, 연속 Ar 유동 분위기 하에 350 °C에서 2 시간 동안 어닐링하여 Pt/DR-TiO₂ AT를 합성하였다.
- [0055] **비교예 1. 수소 발생 반응용 촉매의 제조(Pt/R-TiO₂ BT)**
- [0056] 100 mg의 DR-TiO₂가 아닌 순수(pristine) TiO₂를 사용하였고, 어닐링을 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 수소 발생 반응용 촉매의 제조 부분과 동일하게 실시하였다.
- [0058] **비교예 2. 수소 발생 반응용 촉매의 제조(Pt/R-TiO₂ AT)**
- [0059] 100 mg의 DR-TiO₂가 아닌 순수(pristine) TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 수소 발생 반응용 촉매의 제조 부분과 동일하게 실시하였다.
- [0061] **비교예 3. 수소 발생 반응용 촉매의 제조(Pt/DR-TiO₂ BT)**
- [0062] 어닐링을 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0063]
- [0064] **실험예 1. 백금 입자 크기 분석**
- [0065] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 수소 발생 반응용 촉매의 표면에 존재하는 백금 입자의 크기를 확인하기 위하여 HR-TEM 분석을 실시하였다.
- [0066] 도 1a는 비교예 1(Pt/R-TiO₂ BT), 도 1b는 비교예 2(Pt/R-TiO₂ AT), 도 1c는 비교예 3(Pt/DR-TiO₂ BT), 도 1d는 실시예 1(Pt/DR-TiO₂ AT)의 촉매 표면 백금 입자의 HR-TEM 이미지이며, 도 1e는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 상기 HR-TEM 이미지의 촉매 표면에 존재하는 백금 입자의 크기를 비교한 이미지, 도 1f는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 촉매 표면에 존재하는 백금 입자의 표면적을 나타낸 그래프이다.
- [0067] 도 1a 내지 1f에서 확인할 수 있는 바와 같이, 어닐링을 실시하지 않은 백금 입자의 크기는 2~4 nm의 직경을 가졌으나(도 1a의 비교예 1 및 도 1c의 비교예 3), 어닐링을 실시한 경우 다른 크기의 성장을 보였다. 도 1b의 비교예 2는 백금 입자의 크기 성장이 거의 이루어지지 않았으나, 도 1d의 실시예 1의 백금 입자는 백금 입자간의 합체를 통하여 안정적이고 직경이 큰 백금 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다. 실시예 1의 백금 입자는 평균 121 nm의 표면적을 가져, 어닐링을 하지 않은 비교예 1의 백금 입자에 비하여 6배 이상 컸다.
- [0069] **실험예 2. XRD 및 XPS 분석**
- [0070] 상기 실험예 1에서 상기 실시예 1에 따른 촉매 표면의 백금 입자의 합체를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석

(XRD)를 실시하였다.

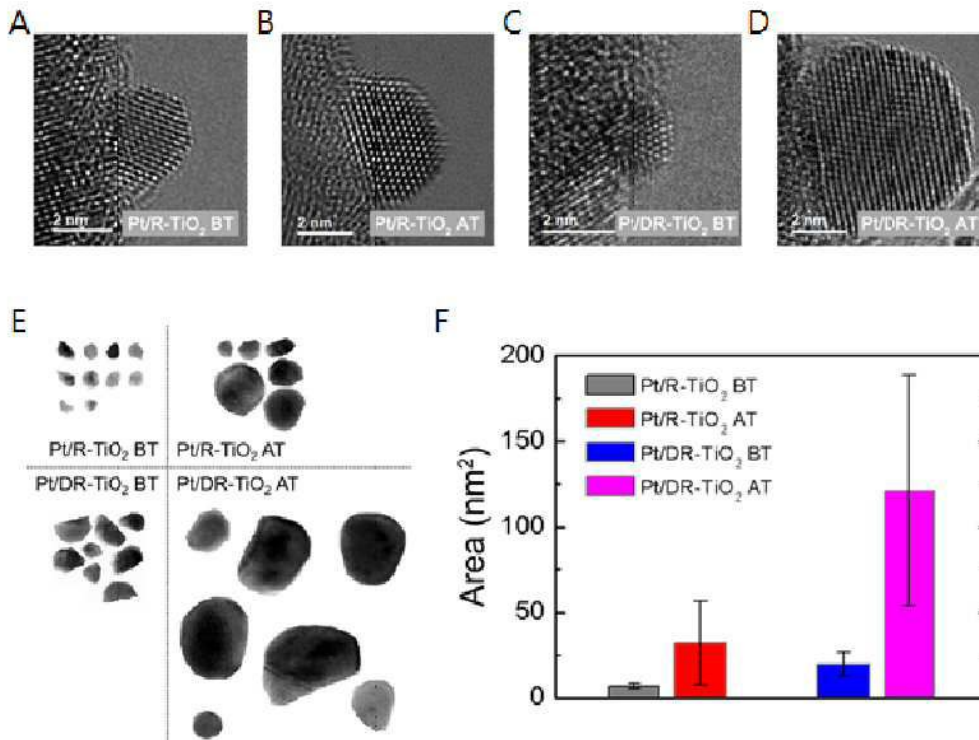
- [0071] 도 2는 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 XRD 분석 결과이다.
- [0072] 상기 도 2에서 나타난 바와 같이, 상기 비교예 1 및 비교예 2의 수 nm 크기 백금 입자에서 Pt(111) 피크는 불명확했으나, 실시예 1의 경우 증가한 입자 크기와 직경에 의해 강한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.
- [0073] 더욱이 Pt 나노 입자의 크기 성장 및 표면의 화학적 상태를 XPS 분석을 통하여 확인하였다.
- [0074] 도 3은 상기 실시예 1 및 비교예 3에 따른 촉매의 XPS 분석 결과이다. 도 3a는 상기 비교예 3, 도 3b는 상기 실시예 1의 O 1s XPS 스펙트럼이고, 도 3c는 상기 비교예 3, 도 3d는 상기 실시예 1의 Pt 4f XPS 스펙트럼이다.
- [0075] 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 어닐링을 수행하지 않은 비교예 3에 비하여 어닐링을 수행한 실시예 1은 Pt-O(Pt^{2+}) 및 Pt-O₂(Pt^{4+})에 해당하는 약 72.4 eV 및 76 eV의 결합에너지의 피크가 각각 감소하였으며, Pt-Pt 피크(70 eV 및 ~74 eV)는 Pt 4f 스펙트럼에서 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0077] **실험예 3. HR-TEM 측정**
- [0078] 도 4a는 상기 비교예 3에 따른 촉매의 HR-TEM 이미지이고, 도 4b는 상기 비교예 3의 Pt(111) d-spacing 분포를 나타낸 결과이다. 도 4c는 상기 실시예 1에 따른 촉매의 HR-TEM 이미지이고, 도 4d는 상기 실시예 1의 Pt(111) d-spacing 분포를 나타낸 결과이다.
- [0079] 상기 실시예 1에서 수행한 어닐링에 의해 발생한 백금 입자의 합체가 유발한 변형(strain)이 백금 입자의 결정 구조에 직접적인 영향을 백금 입자의 Pt(111)의 격자 상수 변화를 통하여 관찰하였다.
- [0080] 상기 도 4b에서 나타난 바와 같이, 상기 비교예 3의 백금 입자의 d-spacing은 상기 도 4a의 영역 1 및 2 모두 0.241 nm임을 확인하였다. 이는 FCC 결정 구조의 Pt(111) 일반적인 값에 해당한다.
- [0081] 반면 도 4c 및 4d에서 나타난 바와 같이, 상기 비교예 3과 달리 어닐링을 수행한 상기 실시예 1의 백금 입자의 d-spacing은 영역 1 및 영역 2에서 각각 0.224 nm 및 0.253 nm의 값을 가져 백금의 결정 구조에 인장 및 압축의 변형(strain)이 모두 가해졌음을 확인할 수 있었다. 이는 증가한 백금 입자 크기의 안정화를 위하여 구조적인 변형이 발생하였으며, Pt(111) 구조의 전기적 상태의 변화를 유도한 것에 해당한다.
- [0083] **실험예 4. 전기화학적 성능 측정**
- [0084] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 전기화학적 성능 측정을 실시하였다.
- [0085] 도 5a는 백금 호일을 기준으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 XANES 플롯을 측정한 결과이고, 도 5b는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 전기화학적 수소 발생 반응을 측정한 결과이다. 도 5c는 상용 촉매인 R-TiO₂와 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 수소 생산 속도를 측정한 결과이며, 도 5d는 상기 실시예 1에 따른 촉매의 재사용성을 측정한 결과이다.
- [0086] 도 5a에서 나타난 바와 같이, 비교예 3(Pt/DR-TiO₂ BT)는 기존의 백금 호일(Pt foil)과 유사한 Pt L₃-edge XANES 프로파일을 가졌다. 비점유 Pt d-상태의 전자 밀도를 나타내는 피크(~11567 eV)는 어닐링을 거친 실시예 1에서 크게 증가하였다. 이는 Pt 나노입자 내의 원자 전위(dislocation)를 통해 더 높은 Pt d-전자 전달이 유도될 수 있음을 나타낸다. 반면, 비교예 1(Pt/R-TiO₂ BT) 및 비교예 2(Pt/R-TiO₂ AT) 모두 변화하지 않은 프로파일을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0087] 도 5b에서 나타난 바와 같이, 비교예 1 및 비교예 2는 어닐링을 통한 백금 입자의 합체가 제한되었기 때문에, 전기화학적 수소 발생 반응 측정에서 거의 차이가 없었다. 그러나 어닐링을 통해 백금 입자의 합체를 겪은 실시예 1에 따른 촉매의 경우 수소 발생 반응 활성이 현저하게 증가함을 확인할 수 있었다.
- [0088] 또한, 수소 생산 속도 측정에서는 도 5c에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 따른 촉매는 8.7 mmol/g·hr의 수소 생산 속도를 가져, 기준에 보고된 Pt/TiO₂ 광촉매 가운데 가장 높은 값을 가졌으며, 비교예 3(Pt/DR-TiO₂ BT)의 2배 이상, 비교예 1(Pt/R-TiO₂ BT)의 8배 이상 향상된 결과를 보였다.
- [0089] 재사용성 측정에서 도 5d에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 촉매를 일정한 세척-재사용 반복 하에서 향상된 광촉매 활성을 잃지 않으면서 안정적인 수소 생산이 가능함을 확인할 수 있었다.

[0091] 따라서, 본 발명의 수소 발생 반응용 촉매의 제조방법은 TiO_2 표면의 환경을 조절하여 백금의 결정구조 변형을 유도함으로써, 수소 발생 반응 활성이 우수한 수소 발생 반응용 백금- TiO_2 촉매를 제조할 수 있다.

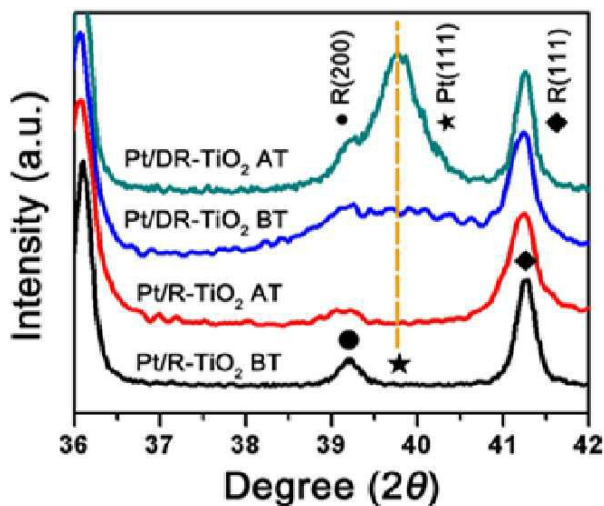
[0093] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

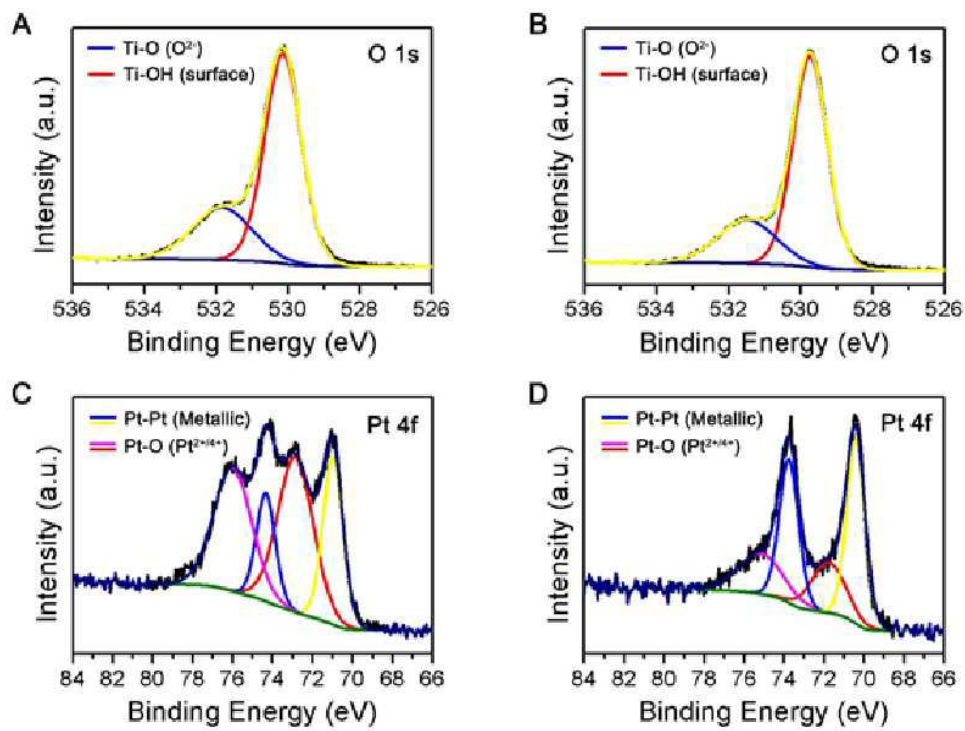
도면1



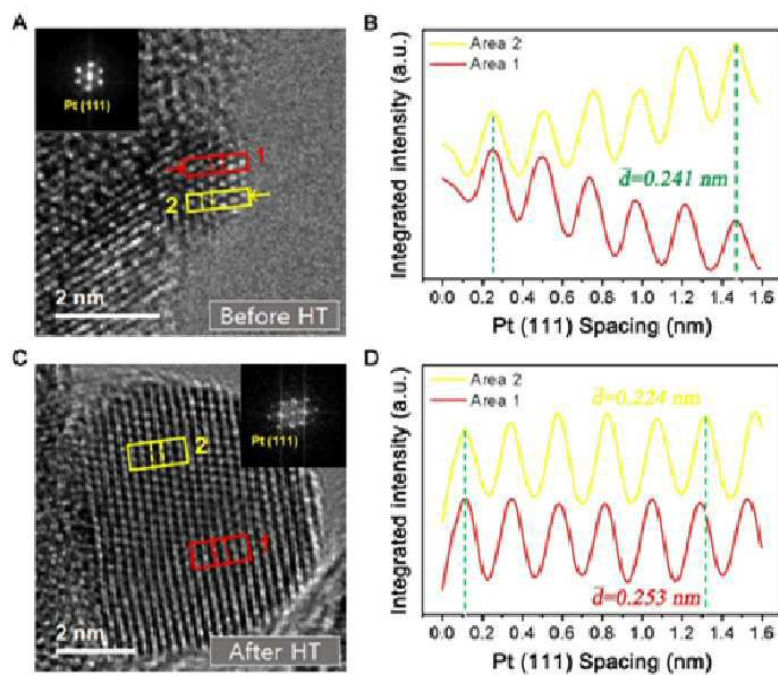
도면2



도면3



도면4



도면5

