(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월25일
(11) 등록번호 10-2354941
(24) 등록일자 2022년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/34 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/04* (2021.01)
H01M 4/86 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/345 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0097970
(22) 출원일자 2020년08월05일
심사청구일자 2020년08월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170022941 A

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)
이강규
서울특별시 서대문구 신촌로7안길 55, 101호 (창천동)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

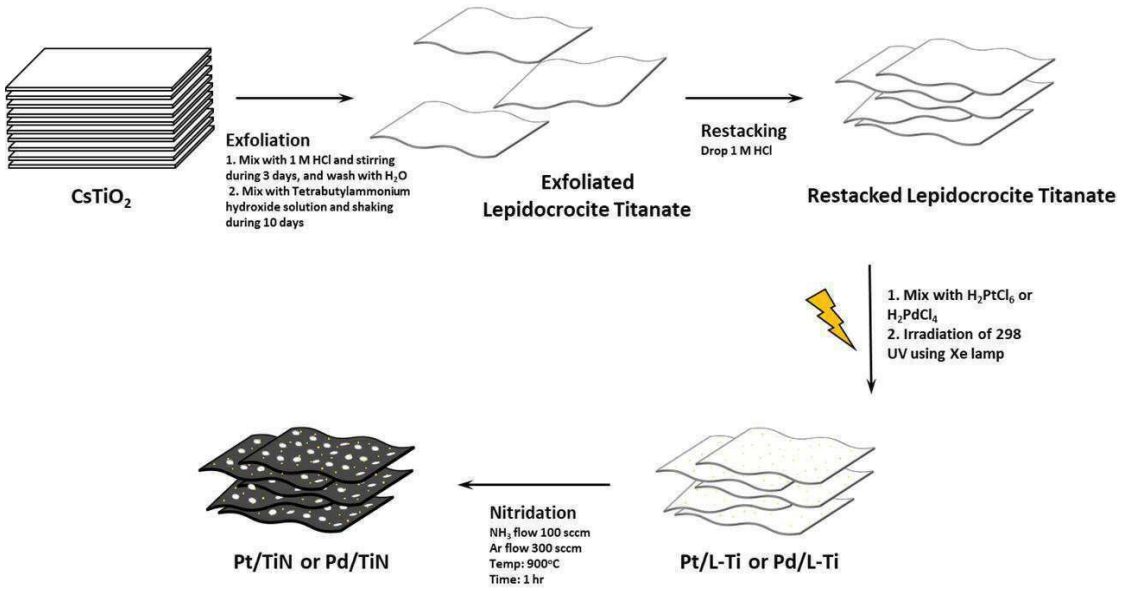
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **결함 구조가 도입된 전이금속 산화물 및 질화물 기반 나노하이브리드 제조방법 및 이에 따라 제조된 나노하이브리드**

(57) 요 약

본 발명은 결함 구조가 도입된 전이금속 산화물 및 질화물 기반 나노하이브리드 제조방법, 및 이에 따라 제조된 나노하이브리드에 관한 것이다. 본 발명에 따른 광환원 반응을 통한 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 및 전이금속-티타늄질화물 나노하이브리드 제조방법은 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 촉매 물질을 제조할 수 있다. 특히 티타늄 결함을 포함하는 레피도크로사이트 티타네이트($H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$)을 금속 고정을 위한 기판으로 사용함으로써, 기존의 전기화학적 촉매 물질에 비해 고가의 금속 물질을 현저히 적게 함유하면서도 향상된 전기전도도 및 높은 중량 효율 등 우수한 촉매 활성을 갖는 나노하이브리드를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/04 (2022.01)
H01M 4/8647 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711117290
과제번호 2020M3D1A1068632
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 Defectronics 설계를 통한 돌연변이 기능성 혼성 결함구조 촉매-흡착소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 연세대학교
연구기간 2020.04.29 ~ 2020.08.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711113912
과제번호 2020R1A2C3008671
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
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

벌크 $CsTiO_2$의 층간이온 치환법을 통하여 합성한 레피도크로사이트 티타네이트(Lepidocrocite titanate) 나노시트를 H_2MCl_x과 혼합하고 자외선을 조사하여 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 나노하이브리드를 수득하는 단계; 및

수득된 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트에 암모니아(NH_3)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하면서 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 H_2MCl_x에서 M은 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)이고, x 는 6 또는 4이고,

상기 열처리는 700 내지 1,000℃로 수행되는 것을 특징으로 하고, 및

상기 암모니아(NH_3) 주입은 50 내지 200 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 이루어지고, 상기 아르곤(Ar) 주입은 150 내지 600 sccm으로 이루어지는 것을 특징으로 하는,

전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 따라 제조되는 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 나노하이브리드.

청구항 5

제 1 항에 따라 제조되는 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 결함 구조가 도입된 전이금속 산화물 및 질화물 나노하이브리드 제조방법 및 이에 따라 제조된 나노하이브리드에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 층상 무기 고체의 이방성 2D 나노시트는 고유한 물리화학적 특성 및 기능성 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 그 중에서도 표면 결함을 갖은 2D 나노시트는 전기적 또는 광학적 물성 변화를 통한 전극, 전기 촉매 및 광촉매 성능 향상을 기대할 수 있어 연료 전지, 금속-O_2 배터리 및 전해조와 같은 많은 신흥 에너지 기술에 적용되고 있다.

[0003] 최근 화석연료의 고갈과 환경오염으로 인한 문제가 심화됨에 따라, 이를 해결하기 위한 신재생에너지를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소에너지는 차세대 에너지원으로 각광받고 있으며, 2020년 7월에 발표된 EU수소전략발표에서 수전해 방식으로 수소를 생산하는 그린수소생산방식이 차세대 에너지 공급원으로 채택된 바 있다. 수전해 시스템은 산소 및 수소 기체의 산화 및 환원반응을 포함하는데, 효율적으로 수소에너지를 생산하기 위해서는 우수한 촉매 활성을 갖는 전기화학촉매의 개발이 필수적으로 요구된다. 현재, 백금 또는 이리듐

을 포함하는 귀금속기반의 전기화학촉매들이 주로 사용되고 있으나, 귀금속 물질은 가격이 비싸고, 자원이 한정적이라는 단점이 있다.

[0004] 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는, 미량의 귀금속을 포함하면서도 높은 촉매활성 및 안정성을 갖는 단원자 또는 나노입자 구조의 촉매의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1844969호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 하나의 목적은, 결함 구조가 도입된 전이금속 산화물 및 질화물 기반의 나노하이브리드 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또한 다른 하나의 목적은, 귀금속인 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)을 미량으로 포함하면서도 기존의 이리듐/백금계 귀금속 물질 대비 높은 촉매적 성능을 나타내어 금속-공기 전지, 물 전해조 등에 활용될 수 있는 나노하이브리드를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0009] 본 발명은 벌크 $CsTiO_2$의 층간이온 치환법을 통하여 합성한 레피도크로사이트 티타네이트(Lepidocrocite titanate) 나노시트를 H_2MCl_x과 혼합하고 자외선을 조사하여 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트를 수득하는 단계; 수득된 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 나노하이브리드에 암모니아(NH_3)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하면서 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 H_2MCl_x에서 M은 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)이고, x 는 6 또는 4인, 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 광환원 반응을 통한 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 및 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드 제조방법은 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 촉매 물질을 제조할 수 있다. 특히 티타늄 결함을 포함하는 레피도크로사이트 티타네이트($H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$)를 금속 고정을 위한 기판으로 사용함으로써, 기존의 전기화학적 촉매 물질에 비해 고가의 금속 물질을 현저히 적게 함유하면서도 향상된 전기전도도 및 높은 중량 효율 등 우수한 촉매 활성을 갖는 나노하이브리드를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 광환원 반응을 통한 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 및 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드의 제조과정을 개략도로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 레피도크로사이트 티타네이트(E-L-Ti 및 R-L-Ti)및 나노하이브리드(Pt/L-Ti 및 Pd/L-Ti)에 대한 분말 X-선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 나노하이브리드(Pt/TiN 및 Pd/TiN)에 대한 분말 X-선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트(L-Ti)의 XANES 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 나노하이브리드(Pt/L-Ti, Pd/L-Ti, Pt/TiN 및 Pd/TiN)에 대한 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 나노하이브리드(Pt/L-Ti 및 Pt/TiN)에 대한 TEM 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 선형 주사 전위법을 이용하여 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 나노하이브리드의 수소발생반응 성능 시험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 설명하는 기술은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 본 발명은 하나의 양태로, 벌크 $CsTiO_2$와 HCl을 교반하여 벌크 $CsTiO_2$의 층간이온 치환법을 통하여 합성한 레피도크로사이트 티타네이트(Lepidocrocite titanate) 나노시트를 H_2MCl_x과 혼합하고 자외선을 조사하여 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트를 수득하는 단계; 및 수득된 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트에 암모니아(NH_3)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하면서 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 H_2MCl_x에서 M은 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)이고, x 는 6 또는 4인, 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 따른 구체적인 일실시예로, 상기 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드 제조방법은 이산화티타늄(TiO_2) 층간에 존재하는 세슘이온(Cs^+) 이온을 수소이온(H^+)으로 치환하는 단계; 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide) 용액에 침지 후 교반하여 이산화티타늄(TiO_2) 층간 존재하는 수소이온을 테트라부틸암모늄 이온(TBA^+)으로 치환하여 박리된 레피도크로사이트 티타네이트(Exfoliated lepidocrocite Titanate; E-L-Ti) 나노시트를 수득하는 단계; 수득된 나노시트에 HCl을 적가하여 재적층된 레피도크로사이트 티타네이트(Restacked lepidocrocite Titanate; R-L-Ti) 나노시트를 수득하는 단계; H_2PtCl_6 또는 H_2PdCl_4가 용해된 용액에 재적층된 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트를 침치한 후, 자외선을 조사하여 나노시트 표면에 전이금속을 고정하는 단계; 및 합성된 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 나노하이브리드에 암모니아(NH_3)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하면서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 열처리는 700 내지 1,000℃로 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 암모니아(NH_3) 주입은 50 내지 200 sccm(standard cubic centimeter per minute)로 이루어지는 것일 수 있다.

[0019] 상기 아르곤(Ar) 주입은 150 내지 600 sccm(standard cubic centimeter per minute)로 이루어지는 것일 수 있다.

[0020] 한편, 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 방법에 따라 제조되는 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드를 제공한다.

[0022] 본 발명에 따라 제조되는 백금 또는 팔라듐 나노입자와 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트가 결합된 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 및 이를 열처리하여 제조한 티타늄 질화물 나노시트가 결합된 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드는 기존의 촉매 물질과 비교하여 전기화학적 촉매 특성이 우수하고, 특히 수소발생반응의 촉매로 유용하게 활용될 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, “레피도크로사이트 티타네이트 나노시트”는 벌크 $CsTiO_2$의 층간이온치환 과정에 따라 얻어진 티타늄 결함을 갖는 박리화 된 티타늄 산화물을 의미한다.

[0024] 본 발명에 있어서, “티타늄 질화물 나노시트”는 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에 암모니아(NH_3)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 열처리할 경우 O^{2-}가 N^{3-}로 전부 치환되면서, 나노시트 상에 홀이 형성된 티타늄 질화물(TiN) 나노시트를 의미한다.

[0025] 본 발명에 있어서, “전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 나노하이브리드”는 상기 “레피도크로사이트 티타네이트 나노시트” 상에 백금 또는 팔라듐과 같은 전이금속 나노입자가 증착된 이종(hetero) 구조체를 의미한다.

[0026] 본 발명에 있어서, “전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드”는 상기 “티타늄 질화물 나노시트” 상에 백금 또는 팔라듐과 같은 전이금속 나노입자가 증착된 이종(hetero) 구조체를 의미한다.

[0028] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0030] **실시예 1: 나노하이브리드의 제조**

[0031] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 광환원 반응을 통한 전이금속-레피도크로사이트 티타네이트 및 전이금속-티타늄 질화물 나노하이브리드의 제조과정을 개략도로 나타낸 것이다. 벌크 $CsTiO_2$와 1M HCl을 혼합한 뒤 3일 동안 교반하여 이산화티타늄(TiO_2) 층간에 존재하는 세슘이온(Cs^+) 이온을 수소이온(H^+)으로 치환하였다. 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide) 용액에 침지 후 10일 동안 교반하여 이산화티타늄(TiO_2) 층간 존재하는 수소이온을 테트라부틸암모늄 이온(TBA^+)으로 치환하여 박리된 레피도크로사이트 티타네이트(Exfoliated lepidocrocite Titanate; E-L-Ti) 나노시트를 수득하였다. 수득된 나노시트에 1M의 HCl을 적가하여 재적층된 레피도크로사이트 티타네이트(Restacked lepidocrocite Titanate; R-L-Ti) 나노시트를 제조하였다.

[0032] H_2PtCl_6가 용해된 용액에 재적층된 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트를 침치한 후, Xe 램프로 298 nm 파장을 갖는 자외선을 조사하였다. 이후, 나노시트를 세척 및 건조하여 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트 상에 백금(Pt) 나노입자가 고정된 백금-레피도크로사이트 티타네이트(Pt/L-Ti) 나노하이브리드를 수득하였다.

[0033] H_2PtCl_6 대신 H_2PdCl_4를 사용하여 동일한 방법으로 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트 상에 팔라듐(Pd) 나노입자가 고정된 팔라듐-레피도크로사이트 티타네이트(Pd/L-Ti) 나노하이브리드를 수득하였다.

[0034] 상기 나노하이브리드(Pt/L-Ti 및 Pd/L-Ti) 각각에 100 sccm(standard cubic centimeter per minute)로 암모니아(NH_3)와 300 sccm 의 아르곤(Ar) 가스를 주입(flow)하면서 900℃로 1시간 동안 가열하여 최종적으로 백금-티타늄 질화물(Pt/L-TiN) 나노하이브리드 및 팔라듐-티타늄 질화물(Pd/L-TiN) 나노하이브리드를 제조하였다.

[0036] **실시예 2: 특성 분석**

[0037] 2-1. XRD 분석

[0038] 분말 X-선 회절(Powder X-ray diffraction; XRD) 분석을 통하여 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트(E-L-Ti 및 R-L-Ti)와 나노하이브리드(Pt/L-Ti, Pd/L-Ti, Pt/TiN 및 Pd/TiN)의 결정 구조를 분석하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 도시하였다.

[0039] 도 2에 도시된 바와 같이, R-L-Ti의 경우 E-L-Ti 와 비교하여 첫번째 피크가 높게 이동(high shift)한 것으로 나타나, 재적층 과정에서 TiO_2 나노시트 간의 거리가 짧아졌음을 확인할 수 있다. Pt/L-Ti 및 Pd/L-Ti의 회절 패턴에 나타난 바와 같이, 광환원 반응을 통해 Pt 또는 Pd 를 고정한 이후에도 L-Ti가 그 구조를 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 백금 또는 팔라듐 금속의 회절 패턴이 관찰되지 않는 것으로 보아 전이금속 나노입자가 나노시트에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0040] 도 3에 도시된 바와 같이, 질화(Nitridation) 반응 이후, L-Ti 구조는 완전히 입방체(cubic) TiN 구조로 상전이 되었음을 알 수 있으며, 백금, 팔라듐 금속의 회절 패턴이 나타나지 않는 것으로 보아 열처리 이후에 금속 나노입자가 나노시트 표면에 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0042] 2-2. XANES 분석

[0043] X-선 흡수 근사구조(X-ray absorption near edge structure; XANES) 분석을 통해 상기 실시예 1에 따라 제조된 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트(L-Ti)의 전자 구조를 분석하였다.

[0044] 그 결과 도 4에 도시된 바와 같이, L-Ti 의 XANES Ti K-엣지 스펙트럼은 벌크 TiO_2의 스펙트럼과 상이한 개형을

보이는데, XANES 프리-엣지(Pre-edge) 영역에서 L-Ti 흡수 세기(Intensity)가 벌크 TiO_2의 흡수세기보다 더 큰 것을 확인할 수 있다. TiO_2 Ti K-엣지의 프리-엣지는 Ti 1s에 위치한 전자가 TiO_6 팔면체(Octahedron)의 Ti-산소 혼성 오비탈로 여기 되는 에너지 준위로, 이 영역의 에너지 흡수가 크다는 것은 Ti-산소 혼성 오비탈에 결함 밀도(defect density)가 높아 더 많은 전자가 Ti-산소 혼성 오비탈의 홀 상태(hole state)로 여기 될 수 있음을 의미하며, 이는 본 발명의 일실시예에 따라 합성한 L-Ti가 벌크 TiO_2에 비해 높은 밀도의 결함을 갖음을 의미한다.

[0046] 2-3. SEM 및 TEM 분석

[0047] 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM) 및 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)을 이용하여 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노하이브리드의 결정 구조를 분석하였다. 그 결과를 도 5 및 도 6에 도시하였다.

[0048] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 나노하이브리드(Pt/L-Ti, Pd/L-Ti, Pt/TiN 및 Pd/TiN)에 대한 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, Pt/TiO_2 및 Pd/TiO_2의 SEM 이미지에서 TiO_2 나노시트가 잘 재적층된 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 또한, Pt/TiN 및 Pd/TiN의 이미지에서 질화 과정을 통해 TiO_2 나노시트는 홀이 형성된 TiN 나노시트 구조로 상전이 됨을 알 수 있다.

[0049] 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 나노하이브리드(Pt/L-Ti 및 Pt/TiN)에 대한 TEM 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 광환원 반응을 통해서 2~3 nm 백금 나노입자가 L-Ti 표면에 고르게 고정되었음을 확인할 수 있으며, 암모니아 분위기 열처리 후 상전이된 Pt/TiN 하이브리드에서도 2~3 nm의 백금 나노입자가 고르게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0051] **실시예 3: 촉매 특성 측정**

[0052] 상기 실시예 1에 따라 합성한 나노하이브리드(Pt/L-Ti, Pd/L-Ti, Pt/TiN 및 Pd/TiN)에 대해 전기화학 반응의 촉매로서의 활용성을 검토하였다. 측정 방법으로 선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry; LSV)을 이용하여 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER) 성능시험을 수행하였다. 실험은 0.5 M H_2SO_4 수용액에서 진행되었으며 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(SCE)이, 카운터 전극으로는 백금 와이어가 사용되었다. 작동전극은 클래식 카본 회전 디스크 전극(RDE)에 촉매 잉크를 도포하여 만들었으며, 1600 rpm에서 반응을 진행하였다. 수소발생반응 촉매특성을 비교하기 위해 현재 상용화 되어있는 Pt/C 촉매와 그 활성을 비교하였다. 결과를 도 7에 나타내었다.

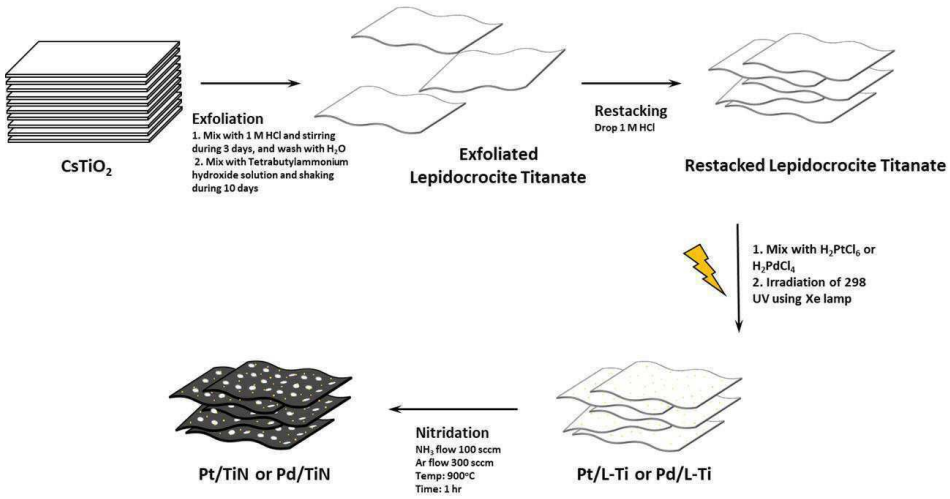
[0053] 도 7 (a)에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 백금(Pt) 3 wt%를 함유하는 나노하이브리드를 이용한 촉매는 팔라듐(Pd) 3 wt%를 함유하는 나노하이브리드를 이용한 촉매보다 높은 전류 밀도와 더 낮은 과전위를 나타내어 수소발생반응에 대한 활성이 좋은 것으로 나타났다. 또한, Pt/L-Ti 에서 Pt/TiN 로 상전이가 이루어진 후 전기화학촉매 특성이 향상되었는데 이는 TiO_2에서 TiN으로 상전이에 따른 전기전도성 향상 때문이다.

[0054] 도 7 (b)에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 나노하이브리드는 수소발생반응에 상용화된 Pt/C 촉매와 비교하여 수소함량 대비 촉매특성이 우수하였는데, Pt/L-Ti의 경우는 Pt/C 와 유사한 촉매특성을 보였으며, Pt/TiN 은 -0.045 V 기준 2배 이상의 촉매특성을 보여 본 발명에 따른 나노하이브리드는 수소발생 전기 촉매 성능이 매우 우수함을 알 수 있다.

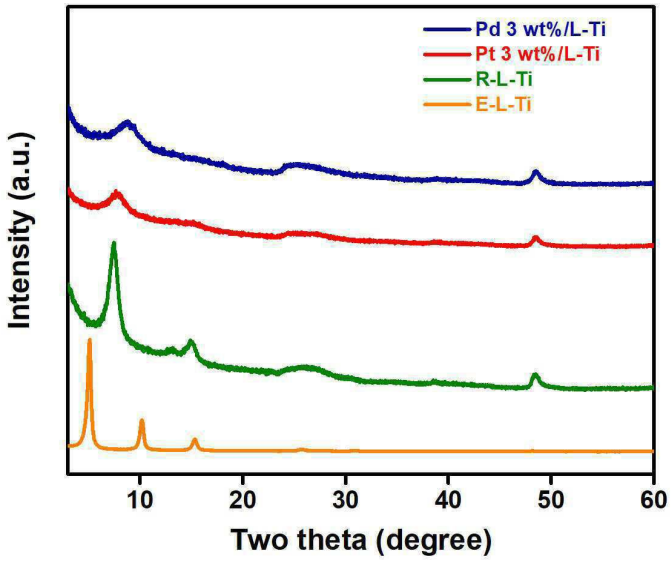
[0056] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

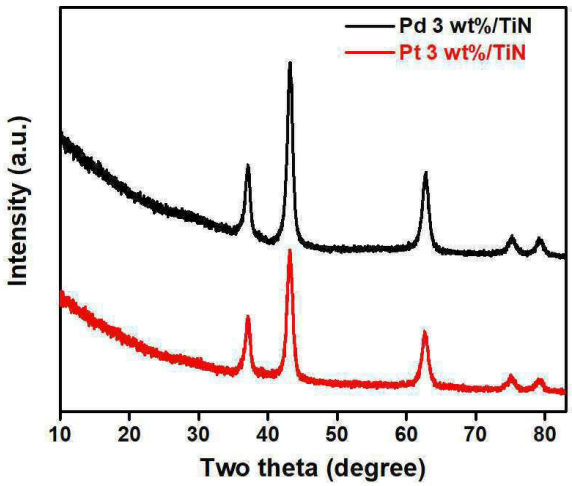
도면1


$CsTiO_2$
Exfoliation
1. Mix with 1 M HCl and stirring during 3 days, and wash with H_2O
2. Mix with Tetrabutylammonium hydroxide solution and shaking during 10 days
Exfoliated Lepidocrocite Titanate
Restacking
Drop 1 M HCl
Restacked Lepidocrocite Titanate
1. Mix with H_2PtCl_6 or H_2PdCl_4
2. Irradiation of 298 UV using Xe lamp
Pt/L-Ti or Pd/L-Ti
Nitridation
NH_3 flow 100 sccm
Ar flow 300 sccm
Temp: 900°C
Time: 1 hr
Pt/TiN or Pd/TiN

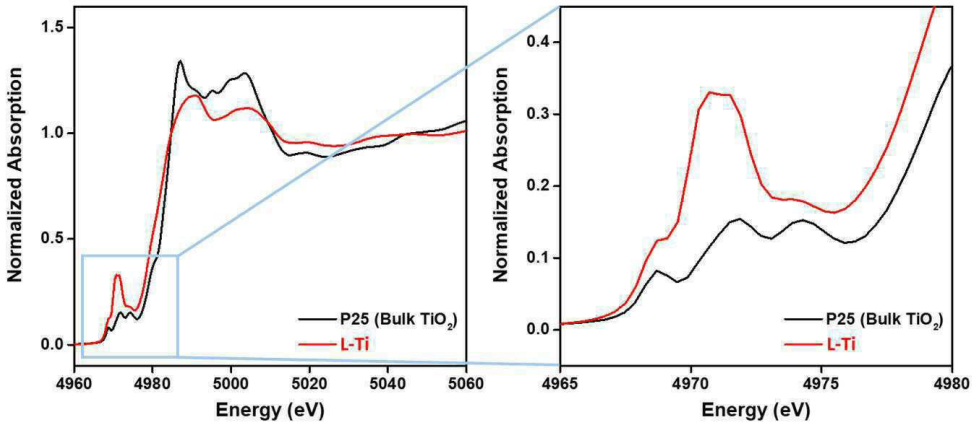
도면2


Pd 3 wt%/L-Ti
Pt 3 wt%/L-Ti
R-L-Ti
E-L-Ti
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
Two theta (degree)

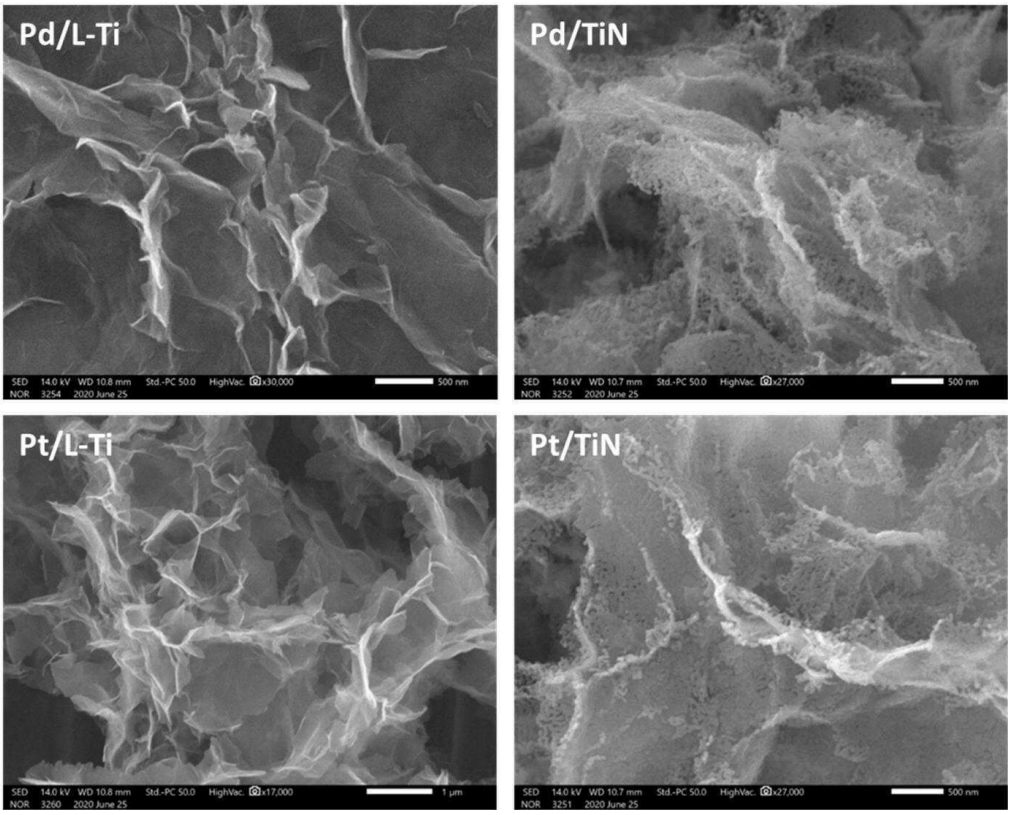
도면3


Pd 3 wt%/TiN
Pt 3 wt%/TiN
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Two theta (degree)

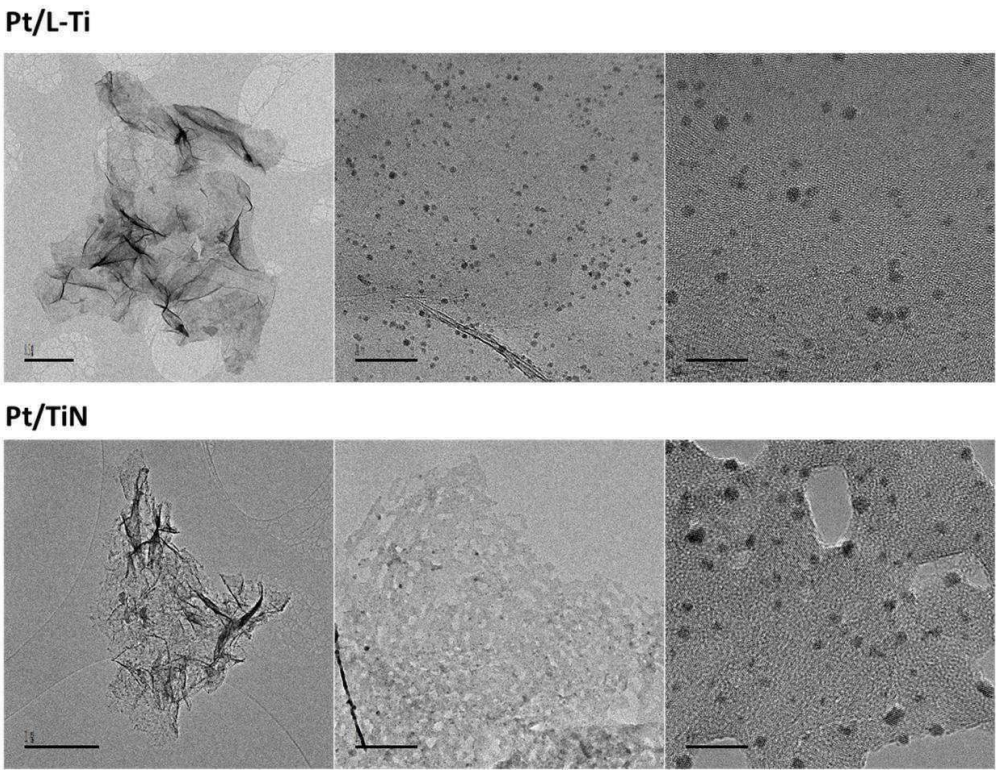
도면4


Normalized Absorption
1.5
1.0
0.5
0.0
4960
4980
5000
5020
5040
5060
Energy (eV)
P25 (Bulk TiO2)
L-Ti
Normalized Absorption
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
4965
4970
4975
4980
Energy (eV)
P25 (Bulk TiO2)
L-Ti

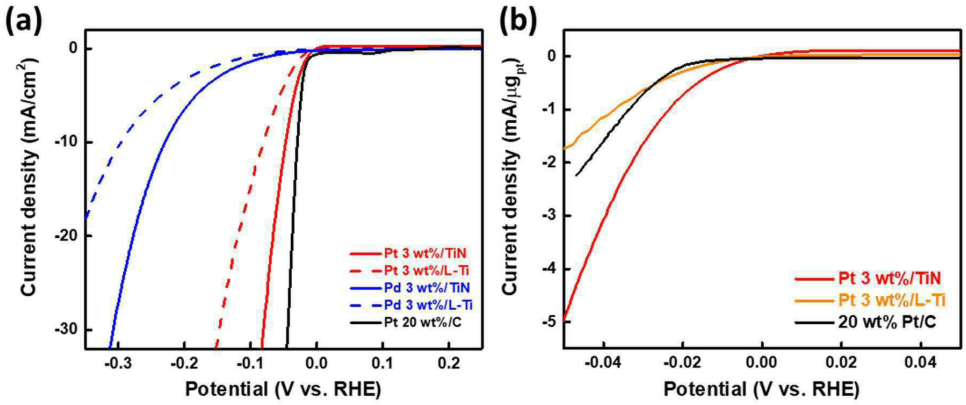
도면5



도면6



도면7


(a)
Current density (mA/cm^2)
0
-10
-20
-30
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
0.1
0.2
Potential (V vs. RHE)
Pt 3 wt%/TiN
Pt 3 wt%/L-Ti
Pd 3 wt%/TiN
Pd 3 wt%/L-Ti
Pt 20 wt%/C
(b)
Current density (mA/μg$_{pt}$)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-0.04
-0.02
0.00
0.02
0.04
Potential (V vs. RHE)
Pt 3 wt%/TiN
Pt 3 wt%/L-Ti
20 wt% Pt/C