(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0092904
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) *B01J 27/22* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *B01J 37/10* (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
B01J 27/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0175707
(22) 출원일자 2022년12월15일
심사청구일자 2022년12월15일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김수영
서울시 영등포구 국제금융로 108-6, B-602호(여의도동, 진주아파트)
조진혁
부산광역시 금정구 중앙대로 1617-12, 102동 1302호(부곡동 푸르지오아파트)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 17 항

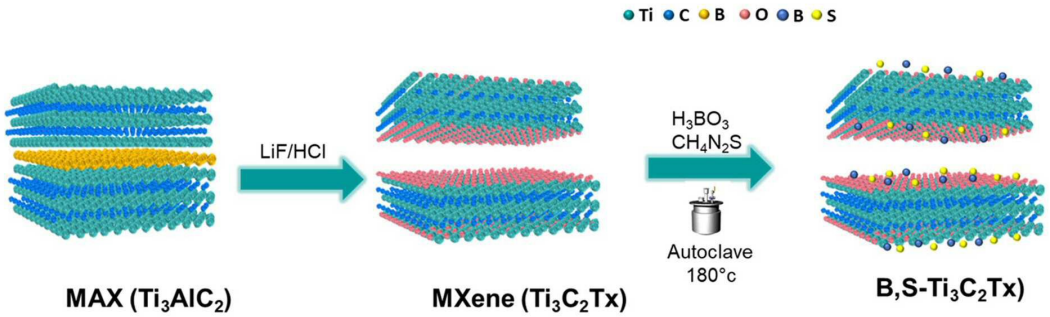
(54) 발명의 명칭 **전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극**

(57) 요 약

본 발명은 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극에 관한 것으로서, $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑되어 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 이루어진 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 이러한 탄화티탄계 맥신 촉매를 이용하는 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제안한다.

본 발명에 따르면, 수소발생반응(HER)에 대한 가격 경쟁력과 낮은 깁스 자유 에너지 및 뛰어난 촉매 활성도를 지닐 수 있는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 및 전극을 제조할 수 있고, 수소 발생에 뛰어난 전기화학적 특성을 발휘함은 물론 수소 발생 효율을 향상시킬 수 있으며, 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 높일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/23 (2024.01)
B01J 37/10 (2013.01)
B01J 37/20 (2013.01)
B01J 37/341 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711155856
과제번호 2022M3H4A1A01012712
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (원천)미래기술연구실
연구과제명 고속 감지 미각 센서 어레이용 초다공성 물질
기 여 율 1/1
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)이 도핑되어 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

여기서, T_x는 -O, -OH, -F 중에서 어느 하나인 표면 작용기를 의미함.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 붕소(B)와 황(S)은 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 동시 첨가하여 이종 도핑시킨 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체는,

$Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소와 황을 도펀트 물질로 첨가하여 교반 합성한 후, 150℃ 내지 250℃의 온도 조건에서 12시간 내지 36시간 가열하는 수열합성에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체는,

$Ti_3C_2T_x$: 붕소(B) : 황(S) = 0.1~0.2 : 0.5~3 : 1~1.5의 중량비로 배합 조성된 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체는,

$10mA/cm^{-2}$의 전류밀도에서 110~120mV의 과전압과 50~60mV/dec^{-1}의 타펠 기울기를 만족하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신은,

3차원 벌크 구조를 갖는 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물로부터 플루오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl) 또는 불화수소(HF)를 용매로 사용하여 2차원 구조로 상(phase) 변화시킨 $Ti_3C_2T_x$를 얻은 후, 상기 $Ti_3C_2T_x$에 대해 50℃ 내지 80℃의 온도 및 진공 조건에서 12시간 내지 36시간 건조시켜 수득한 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물은,

Ti_3AlC_2인 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매.

청구항 8

(A) $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신을 제조하는 단계;

(B) $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)을 동시 도핑시켜 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 (A)단계는,

(1) 3차원 벌크 구조를 갖는 MAX(M:Ti A:Al X:C) 화합물을 준비하는 단계;

(2) 상기 준비된 MAX(M:Ti A:Al X:C) 화합물에 대해 플루오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl) 또는 불화수소의 용매를 사용하여 2차원 구조로 상(phase) 변화시킨 $Ti_3C_2T_x$를 얻는 단계;

(3) 상기 $Ti_3C_2T_x$에 대해 50℃ 내지 80℃의 온도 및 진공 조건 하에서 12시간 내지 36시간 건조시켜 분말 형태의 $Ti_3C_2T_x$를 수득하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 MAX(M:Ti A:Al X:C) 화합물은,

Ti_3AlC_2인 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(1) $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신과 붕소(B)와 황(S)을 동시 도핑시키기 위한 붕소 공급원과 황 공급원을 증류수에 용해시켜 교반 합성하는 단계;

(2) 교반 합성시킨 용액에 대해 150℃ 내지 250℃의 온도 조건에서 12시간 내지 36시간 가열하여 수열합성하는 단계;

(3) 수열합성된 용액을 원심 분리하고. 증류수로 세척한 후 60℃ 내지 90℃의 온도 및 진공 조건 하에서 8시간 내지 16시간 건조시켜 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체를 수득하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 붕소 공급원은 붕산(H_3BO_3)또는 삼산화붕소(B_2O_3)이고,

상기 황 공급원은 티오우레아(CH_4N_2S) 또는 유황(sulfur powder)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 (1)단계에서는,

$Ti_3C_2T_x$: 붕소 공급원 : 황 공급원 = 0.1~0.2 : 0.5~5 : 1~1.5의 중량비로 첨가하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법.

청구항 14

(I) 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄계 맥신 촉매를 제조하는 단계;

(Ⅱ) 상기 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 촉매를 용매에 투입한 후 음파 처리하여 현탄액을 얻어내는 단계;

(Ⅲ) 상기 현탄액을 워킹전극(working eletrode) 위에 도포한 후, 60℃ 내지 90℃의 온도 조건에서 10분 내지 30분 동안 건조시켜 완성하는 단계; 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 전극.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 (I)단계는,

청구항 8 내지 청구항 13 중에서 어느 하나의 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 제조방법으로 제조하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 전극.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 (Ⅱ)단계에서는,

상기 용매로 에탄올과 내피온(폴리테트라플루오르에틸렌의 골격에 술폰산기를 도입한 폴리머)을 함께 사용한 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 전극.

청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 워킹전극은,

탄소(glassy carbon) 워킹전극, 백금(platinum) 워킹전극, 금(gold) 워킹전극 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소발생반응용 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 이를 이용한 전기화학적 수소발생반응용 전극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 차세대 2차원 물질인 탄화티탄계 맥신(Mxene)을 기반으로 하여 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 향상시킬 수 있도록 하며, 특히 붕소와 황을 도펀트로 동시에 사용하는 이종 도핑을 통해 성능을 높일 수 있도록 한 전기화학적 수소발생반

응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 물과 같은 재생 가능한 자원으로부터의 수소 발생은 증가하는 에너지 수요를 충족시키는 동시에 환경 오염을 감소시키기 때문에 활발한 연구가 수행되고 있다. 그 중에서도 전기화학적 물 분해는 수소 생산에 사용되는 가장 일반적인 방법 중의 하나이다.

[0003] 이와 같이 물 분해로 생성된 수소는 수소가 연소될 때 물 분자만 생성하여 오염이나 온실 효과를 일으키지 않기 때문에, 수많은 환경 및 에너지 문제에 대한 최적의 솔루션으로 간주되고 있다. 그럼에도 불구하고 물 전기분해로부터 수소를 생성하기 위해서는 전기화학적 반응 역학을 개선해야 하며, 에너지 비용을 줄이기 위한 촉매가 필요하다.

[0004] 이러한 전기화학적 물 분해 촉매로는 백금과 같은 귀금속이 주로 사용되고 있으며, 백금은 이상적인 수소 흡착 깁스 자유 에너지를 가지고 있다. 그러나 수소 발생 반응에서 촉매로 사용되는 백금과 같은 귀금속류는 비싼 가격과 희소성으로 인해 산업화에 필요한 대규모 사용이 제한되고 있다. 이에 고가의 귀금속 물질을 대체하기 위한 노력으로서 그래핀, 탄소나노튜브, 전이금속 디칼코겐나이드, 전이금속 카바이드, 전이금속 인화물, 질화물과 같은 물질에 대한 조사가 진행되고 있다.

[0005] 여기에서, 상기 전이금속 카바이드는 이들 종류 중의 하나인 2차원 구조의 맥신을 접목하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 맥신의 종류로는 $(Mo_2Sc)C_2$, $(Ti,V)_3C_2$, Ti_3C_2 등을 비롯하여 30종 이상이 보고되고 있다.

[0006] 또한, 탄화티탄계 맥신 중에서 $Ti_3C_2T_x$(T_x는 -O, -OH, -F와 같은 표면 작용기를 의미함)는 높은 표면적, 우수한 전기 전도도, 높은 화학적 및 기계적 안정성과 같은 뛰어난 특성을 나타내고 있는 것으로서, 리튬 이차전지, 소듐 이차전지, 슈퍼 커패시터와 같은 전기화학적 응용분야에서 연구되고 있는 차세대 2차원 물질로서, 이를 적용한 많은 연구가 수행되고 있다.

[0007] 하지만, $Ti_3C_2T_x$를 비롯한 탄화티탄계 맥신은 맥신 고유의 촉매 활성도에 있어 기존에 사용되고 있는 귀금속류 및 전이금속 디칼코겐나이드 물질보다 뒤쳐지는 단점을 갖는 것으로서, 촉매로서의 활성 및 성능 향상을 위한 연구개발 등이 선행되어야 한다.

[0008] 이에, 이를 극복하기 위한 연구들이 수행되고 있으며, 본 발명자는 이종 도핑 금속, 산화물, 금속 유기 골격과 같은 합성법이나 물질로 맥신 나노복합체를 제작하는 연구를 수행하고 있고, 상술한 단점을 극복하기 위한 연구를 수행하고 있다.

[0009] 그리고, 다양한 합성법 및 물질에 관한 지속적인 연구를 바탕으로 가격 경쟁력, 낮은 깁스 자유 에너지, 뛰어난 촉매 활성도를 지닌 전기화학적 수소발생반응용 촉매 및 이를 이용한 전극의 개발을 목표로 하고 있으며, 이하에서 새롭게 도출한 새로운 방식 및 방향을 제안하고자 한다.

[0010] 한편, 본 발명과 관련하여 종래 선행문헌에 있어서는 중국공개특허 CN 114059093, 국내등록특허 제10-2079728호, 국내등록특허 제10-2257600호 등에 개시된 기술내용들을 참조할 수 있으나, 이하에서 제안하는 본 발명과는 사용 물질과 합성방법 등지에서 차이를 갖는 등 기술적 차이가 있다 할 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 중국공개특허공보 CN 114059093

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2079728호

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-2257600호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 차세대 2차원 물질인 탄화티탄계 맥신(Mxene)을 기반으로 하여 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 향상시킬 수 있도록 한 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 본 발명은 붕소와 황을 도펀트로 동시 사용하는 이종 도핑의 방식을 접목함으로써 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 높일 수 있도록 한 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명은 수소발생반응(HER)에 대한 가격 경쟁력과 낮은 깁스 자유 에너지, 및 뛰어난 촉매 활성도를 지닐 수 있도록 한 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명은 수소 발생에 뛰어난 전기화학적 특성을 발휘함은 물론 수소 발생 효율을 향상시킬 수 있도록 한 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매는, $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)이 도핑되어 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 이루어진 것을 기본 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매의 제조방법은, (A) $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신을 제조하는 단계; (B) $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)을 동시 도핑시켜 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 기본 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기화학적 수소발생반응용 전극은, (Ⅰ) 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄계 맥신 촉매를 제조하는 단계; (Ⅱ) 상기 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 촉매를 용매에 투입한 후 음파 처리하여 현탄액을 얻어내는 단계; (Ⅲ) 상기 현탄액을 워킹전극(working eletrode) 위에 도포한 후, 60℃ 내지 90℃의 온도 조건에서 10분 내지 30분 동안 건조시켜 완성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기에서는 과제의 해결을 위한 기본적인 특징만을 기재한 것에 불과하며, 본 발명은 각각의 카테고리별로 더욱 다양한 실시 유형 및 특징들이 존재하는데, 이하에서 이러한 다양한 실시 유형 및 특징들에 대해 기재 및 보다 구체적인 설명들을 포함하므로 이를 준용 및 참고하기로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 차세대 2차원 물질인 탄화티탄계 맥신(Mxene)을 기반으로 하여 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 향상시킬 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따르면, 붕소와 황을 도펀트로 동시 사용한 이종 도핑의 방식을 접목함으로써 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 높일 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 수소발생반응(HER)에 대한 가격 경쟁력과 낮은 깁스 자유 에너지, 및 뛰어난 촉매 활성도를 지닐 수 있는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 수소 발생에 뛰어난 전기화학적 특성을 발휘함은 물론 수소 발생 효율을 향상시킬 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 친환경적인 전기분해를 기반으로 하는 수소 생산에 유용하게 사용할 수 있으며, 경제성 및 효율성의 이점을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 붕소와 황을 동시 도핑시켜 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체를 제조하는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 사용되는 3차원 구조의 탄화티탄 전구체와 실시예 1에 따른 산성 용매를 통해 박리시켜 상 변화시킨 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매, 및 비교예 1에 따른 붕소가 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매에 대한 주사전자 현미경(Scanning Emission spectroscopy) 이미지와 이에 상응하는 에너지분산형 분광분석(Energy-dispersive X-ray spectroscopry) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 사용되는 3차원 구조의 탄화티탄 전구체와 실시예 1에 따른 산성 용매를 통해 박리시켜 상 변화시킨 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매, 실시예 2에 따른 붕소와 황을 동시 도핑시킨 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매, 및 비교예 1에 따른 붕소가 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매에 대한 주사전자현미경 및 투과전자현미경 이미지와 이에 상응하는 에너지분산형 분광분석 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명에 있어 실시예 1에 사용되는 3차원 구조 탄화티탄 전구체, 실시예 1에 따른 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$, 및 붕소 비율을 변수로 하는 실시예 2에 대한 X선 회절(X-ray Diffraction) 분석 및 라만 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 붕소 비율을 변수로 하는 비교예 1에 따른 수소발생반응 촉매를 전극에 사용하여 전기화학적 실험을 진행하고 전기화학 특성을 비교하여 나타낸 도면이다.

도 6은 황을 도핑한 비교예 3에 따른 수소발생반응 촉매를 전극에 사용하여 전기화학적 실험을 진행하고 전기화학 특성을 비교하여 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명에 있어 실시예 2에 따른 붕소와 황을 동시 도핑시킨 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 수소발생반응 전극에 사용하여 수소 발생에 대한 전기화학적 특성을 다양한 관점에서 비교하는 데이터를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0027] 도 1 내지 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매와 그 제조방법 및 전기화학적 수소발생반응용 전극을 설명하기 위해 나타낸 모식도 및 특성 분석 사진들이다.

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매는 도 1에서 보여주는 바와 같이, $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)이 도핑되어 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 이루어진다

[0029] 여기서, T_x는 -O, -OH, -F 중에서 어느 하나인 표면 작용기를 의미한다.

[0030] 상기 붕소(B)와 황(S)은 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 동시 첨가하여 이종 도핑시킨 구성을 갖는다.

[0031] 상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체는 $T_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소와 황을 도펀트 물질로 첨가하여 교반 합성한 후, 150℃ 내지 250℃의 온도 조건에서 12시간 내지 36시간 가열하는 수열합성에 의해 얻어질 수 있다.

[0032] 이때, 상기 붕소 도핑을 위한 붕소 공급원으로는 붕산(H_3BO_3) 또는 삼산화붕소(B_2O_3)가 사용될 수 있고, 상기 황 도핑을 위한 황 공급원으로는 티오우레아(CH_4N_2S) 또는 유황(sulfur powder)이 사용될 수 있다.

[0033] 여기에서, 상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체는 $Ti_3C_2T_x$: 붕소(B) : 황(S) = 0.1~0.2 : 0.5~5 : 1~1.5의 중량비로 배합 조성하여 합성함이 최적의 효율을 위해 바람직하다.

[0034] 여기에서, 상기 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신은 3차원 벌크 구조를 갖는 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물로부터 플루

오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl) 또는 불화수소(HF)를 용매로 사용하여 2차원 구조로 상(phase) 변화시킨 $Ti_3C_2T_x$를 얻은 후, 상기 $Ti_3C_2T_x$에 대해 50℃ 내지 80℃의 온도 및 진공 조건에서 12시간 내지 36시간 건조시켜 수득한 것일 수 있다.

[0035] 이때, 상기 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물은 보다 구체적으로 Ti_3AlC_2일 수 있다.

[0036] 이와 같이, 상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체 촉매는 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 110~120mV의 과전압과 50~60mV/dec^{-1}의 타펠 기울기를 만족하는 결과를 도출할 수 있다.

[0037] 이와 같은 상술한 구성을 갖는 본 발명에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매의 제조방법에 대해 설명하면 다음과 같으며, 이와 함께 이를 이용하여 제조되는 전기화학적 수소발생반응용 전극에 대해서도 설명하기로 한다.

[0038] 먼저, 본 발명에 따른 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매의 제조방법은 도 1에서 보여주는 바와 같이, $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신을 제조하는 (A)단계와, $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소(B)와 황(S)을 동시 도핑시켜 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체로 제조하는 (B)단계로 이루어진다.

[0039] 상기 (A)단계는 3차원 벌크 구조를 갖는 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물을 준비하는 (1)단계와, 상기 준비된 MAX(M:Ti A:Al X:C) 화합물에 대해 플루오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl) 또는 불화수소(HF)의 용매를 사용하여 2차원 구조로 상(phase) 변화시킨 $Ti_3C_2T_x$를 얻는 (2)단계, 및 상기 $Ti_3C_2T_x$에 대해 50℃ 내지 80℃의 온도 및 진공 조건 하에서 12시간 내지 36시간 건조시켜 분말 형태의 $Ti_3C_2T_x$를 수득하는 (3)단계를 포함한다.

[0040] 여기에서, 상기 MAX(M:Ti, A:Al, X:C) 화합물은 바람직하게 Ti_3AlC_2가 사용될 수 있다.

[0041] 여기에서, 강한 산성을 띠는 플루오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl) 또는 불화수소(HF)의 용매는 MAX 화합물로부터 알루미늄층을 제거하는 역할을 하며, 이를 통해 상 변화에 의한 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$를 용이하게 제조할 수 있다.

[0042] 이때, 용매를 사용함에 있어서는 플루오린화 리튬/염화수소(LiF/HCl)을 사용함이 더욱 바람직하다 할 수 있는데, 불화수소(HF)에 비해 더욱 안정적이고 층간거리를 더 크게 유도하는 등 상(phase) 변화효율을 높일 수 있으면서 이후 붕소(B)와 황(S)을 도핑시 도핑효율까지 향상시킬 수 있다.

[0043] 이는 원소 분석을 통해 알루미늄 원소량을 확인하거나 X선 회절 측정을 통해 결정면을 확인하고 층간거리를 계산할 시 완벽하게 알루미늄의 박리가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0044] 상기 (B)단계는 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신과 붕소(B)와 황(S)을 동시 도핑시키기 위한 붕소 공급원과 황 공급원을 증류수에 용해시켜 교반 합성하는 (1)단계와, 교반 합성시킨 용액에 대해 150℃ 내지 250℃의 온도 조건에서 12시간 내지 36시간 가열하여 수열합성하는 (2)단계, 및 수열합성된 용액을 원심 분리하고. 증류수로 세척한 후 60℃ 내지 90℃의 온도 및 진공 조건 하에서 8시간 내지 16시간 건조시켜 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체를 수득하는 (3)단계를 포함한다.

[0045] 이때, 상기 (B)단계의 (1)단계에서는 최적의 효율 및 성능 향상을 위해 $Ti_3C_2T_x$: 붕소 공급원 : 황 공급원 = 0.1~0.2 : 0.5~5 : 1~1.5의 중량비로 첨가할 수 있다.

[0046] 이와 같은 첨가량을 통해 붕소와 황의 이종 도핑물질을 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 구조에 고르게 분산시킬 수 있으며, B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체 표면에는 티탄(Ti), 산소(O), 탄소(C), 붕소(B), 황(S) 원소가 존재 및 이들 원소가 고르게 분포되어 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0047] 여기에서, 상기 붕소 공급원은 붕산(H_3BO_3) 또는 삼산화붕소(B_2O_3)가 사용되고, 상기 황 공급원은 티오우레아(CH_4N_2S) 또는 유황(sulfur powder)이 사용될 수 있다.

[0048] 여기에서, 붕소의 도핑은 붕소의 전기음성도가 탄소의 전기음성보다 훨씬 크다는 성질을 접목하는 것으로서, 향상된 전기화학적 활성도를 제공할 수 있고, 이와 같은 붕소의 도핑을 통해서는 풍부한 활성화 부위를 보유할 뿐

만 아니라 상용화된 재료로서 간편한 합성 방법을 이용할 수 있고 비교적 저렴한 가격으로 제작 가능하게 하는 장점을 제공할 수 있다.

[0049] 여기에서, 황 도핑을 통해서는 확장된 층간 간격과 향상된 전기전도성을 보여주며, $Ti_3C_2T_x$ 측 구조 변형을 유도하여 더 많은 활성화 부위를 노출시킬 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

[0050] 이에 따라, 본 발명에서는 $Ti_3C_2T_x$의 탄화티탄계 맥신에 붕소와 황을 동시에 이종 도핑시킴으로써 층간 간격 조절을 통한 풍부한 활성화 부위 노출은 물론 높은 전기전도성을 확보할 수 있어 수소발생반응용 전기화학 촉매로서 효용성을 크게 높여줄 수 있다.

[0051] 또한, 이미 앞서 설명한 바와 같이, 이렇게 제조된 상기 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 나노복합체 촉매는 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 110~120mV의 과전압과 50~60mV/dec^{-1}의 타펠 기울기를 만족하는 결과를 도출할 수 있다.

[0052] 이어서, 상술한 제조방식으로 제조된 촉매를 이용하는 본 발명에 따른 전기화학적 수소발생반응용 전극은 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 기반의 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄계 맥신 촉매를 제조하는 (Ⅰ)단계와, 상기 붕소(B)와 황(S)이 동시 도핑된 B,S-$Ti_3C_2T_x$의 화학 조성을 갖는 탄화티탄계 맥신 촉매를 용매에 투입한 후 음파 처리하여 현탄액을 얻어내는 (Ⅱ)단계, 및 상기 현탄액을 워킹전극(working eletrode) 위에 도포한 후, 60℃ 내지 90℃의 온도 조건에서 10분 내지 30분 동안 건조시켜 완성하는 (Ⅲ)단계를 포함하는 방식으로 제조할 수 있다.

[0053] 상기 (Ⅰ)단계에서는 앞서 상세하게 설명한 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매의 제조방법으로 제조하는 공정과 동일하므로 상세한 설명은 생략하고 이를 준용하기로 한다.

[0054] 상기 (Ⅱ)단계에서는 용매에 대해 에탄올과 내피온(폴리테트라플루오르에틸렌의 골격에 술폰산기를 도입한 폴리머)을 함께 사용할 수 있다.

[0055] 상기 (Ⅲ)단계에서는 워킹전극에 있어 탄소(glassy carbon) 워킹전극, 백금(platinum) 워킹전극, 금(gold) 워킹전극 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다 할 것인데, 탄소(glassy carbon) 워킹전극을 사용함이 더욱 바람직하다 할 수 있다.

[0056] 한편, 이하에서는 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 상세하게 설명하기로 하고, 실시예 및 비교예에 따른 특성 분석에 대해 도 2 내지 도 7을 참조하여 설명하기로 한다.

[0057] 이하의 보다 구체적인 실시예는 본 발명에 대해 이해력을 더욱 높이기 위한 것으로서, 본 발명에 따른 실시예들에 의해 권리범위가 특별히 제한되지 않는다 할 것이며, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형 또는 수정될 수 있다 할 것이다.

[0058] [실시예 1]

[0059] 2차원 구조 탄화티탄계 맥신($Ti_3C_2T_x$)의 제조

[0060] 염화수소 30mL에 플루오린화 리튬 0.8g이 함유된 용매에 1g의 3차원 벌크 구조를 갖는 Ti_3AlC_2를 투입한 후, 마그네틱 바를 넣은 상태에 상온에서 48시간 동안 교반한다. 이후, 용액의 수소 이온 농도 지수를 중성으로 맞추기 위해 증류수로 3번의 세척을 진행하고, 얻어진 현탁액에 대해 원심 분리를 통해 검은색 결정($Ti_3C_2T_x$)을 수득한다. 이렇게 수득된 $Ti_3C_2T_x$를 60도로 진공 조건 하에서 24시간 건조시켜 가루 형태의 $Ti_3C_2T_x$를 수득한다.

[0061] [실시예 2]

[0062] 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 구조 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)의 제조

[0063] 100mg의 $Ti_3C_2T_x$와 붕산(0.75g, 1.5g, 3g)과 1.2g의 황 공급원인 thiourea를 60mL의 증류수에 용해시켜 1시간 동안 연속 교반을 통해 합성한다. 이후, 상기 합성용액을 테플론 오토 클레이브 리엑터에 붓고, 180도에서 24시간 동안 가열하여 수열 합성한다.

[0064] 이렇게 수열 합성으로 얻어진 현탁액을 원심 분리하여 붕소와 황이 동시 도핑된 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)을

수득하고, 이를 증류수로 세척한 후 80도의 진공 조건 하에서 12시간 건조한다.

[0065] 이때, 상기와 같이 제조된 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 구조의 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)에 있어서는 0.75g, 1.5g, 3g으로 사용되는 붕산의 양에 따라 B,S-1-$Ti_3C_2T_x$(붕산 0.75g 사용분), B,S-2-$Ti_3C_2T_x$(붕산 1.5g 사용분), B,S-3-$Ti_3C_2T_x$(붕산 3g 사용분)으로 구분하여 명명한다.

[0066] [실시예 3]

[0067] 전기화학적 수소발생반응용 전극의 제조

[0068] 붕소와 황이 동시 도핑된 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$) 0.05g, ethanol 1mL, nafion 0.05mL를 바이알에 넣고, 1시간 동안 음파처리를 한 현탁액을 glassy carbon working electrode 위에 도포하고, 80도에서 10분 동안 건조 처리함으로써 붕소와 황이 동시 도핑된 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)이 사용된 수소발생 반응용 전극을 제조한다.

[0069] 여기에서, 붕소와 황이 동시 도핑된 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)은 상기 2공정을 통해 수득된 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 구조의 탄화티탄계 맥신(B,S-$Ti_3C_2T_x$)을 나타낸다.

[0070] [비교예 1]

[0071] 붕소(B)가 도핑된 2차원 구조 맥신(B-$Ti_3C_2T_x$)의 제조

[0072] 100mg의 $Ti_3C_2T_x$와 붕산(0.75g, 1.5g, 3g)을 60mL의 증류수에 넣고 상온에서 1시간 교반한다. 그 후, 상기 용액을 테플론 오토 클레이브 리엑터에 붓고, 180도에서 24시간 동안 가열하여 수열 합성한다.

[0073] 이렇게 얻어진 현탁액을 원심 분리하여 수득하고, 증류수로 세척한 후 80도의 진공 조건 하에서 12시간 건조한다.

[0074] 이와 같이 제조된 붕소 도핑된 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$은 0.76g, 1.5g, 3g으로 사용되는 붕산의 양에 따라 B-1-$Ti_3C_2T_x$, B-2-$Ti_3C_2T_x$, B-3-$Ti_3C_2T_x$으로 구분하여 명명한다.

[0075] [비교예 2]

[0076] 상기 비교예 1에서 수득된 붕소가 도핑된 2차원 구조 맥신(B-$Ti_3C_2T_x$)을 이용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제조한다.

[0077] [비교예 3]

[0078] 황(S)이 도핑된 2차원 구조 맥신(S-$Ti_3C_2T_x$)의 제조

[0079] 100mg의 $Ti_3C_2T_x$와 1.2g의 thiourea를 60mL의 증류수에 넣고 상온에서 1시간 교반한다. 그 후, 상기 용액을 테플론 오토 클레이브 리엑터에 붓고, 180도에서 24시간 동안 가열하여 수열 합성한다.

[0080] 이렇게 얻어진 현탁액을 원심 분리하여 수득하고, 증류수로 세척한 후 80도의 진공 조건 하에서 12시간 건조한다.

[0081] 이와 같이 제조된 황이 도핑된 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$은 S-$Ti_3C_2T_x$으로 명명한다.

[0082] [비교예 4]

[0083] 상기 비교예 3에서 수득된 황이 도핑된 2차원 구조 맥신(S-$Ti_3C_2T_x$)을 이용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 전기화학적 수소발생반응용 전극을 제조한다.

[0084] [실험예]

[0085] 상술한 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전기화학적 수소발생반응용 전극을 이용하여 삼전극 전극 구조의 H-cell에 적용시켜 전기화학 성능을 측정한다. 모든 전기화학 측정은 상온에서 potentiostat을 사용한 표준 삼전극 전해 시스템에서 수행하였으며, 삼전극 전해시스템은 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로 하고, 흑연 막대를 상대 전극으로 하고, 제조된 수소발생반응용 전극을 작동 전극으로 한다. 수소 발생 반응 활성도는 선형주사전

위법 측정에 의해 $5mV^{-1}$의 스캔 속도로 평가하였으며, 모든 측정은 0.5M H_2SO_4 전해질에서 수행하였다.

[0086] 이하, 상술한 실시예와 비교예 및 실험예를 통한 다양한 형태의 특성 분석 및 효과에 대해 도 2 내지 도 7을 참조하여 설명하면 다음과 같다.

[0087] 도 2에서는 실시예 1에 사용된 3차원 구조의 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)와, 실시예 1에 따른 산성 용매로 박리시켜 상 변화시킨 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$와, 비교예 1에 따른 붕소 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 각각 나타낸 주사전자 현미경(Scanning Emission spectroscopy) 이미지와 이에 상응하는 에너지분산형 분광분석법(Energy-dispersive X-ray spectroscopry) 이미지이다.

[0088] 이때, 도 2에서 (a)와 (b)는 실시예 1에 사용된 3차원 구조의 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)를 나타낸 주사전자 현미경 이미지이고, (c)와 (d)는 실시예 1에 따른 산성 용매로 박리시켜 상 변화시킨 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$를 나타낸 주사전자 현미경 이미지이고, (e)는 비교예 1에 따른 붕소 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 나타낸 주사전자 현미경 이미지이며, (e) 이미지의 하측에 위치된 이미지는 비교예 1에 따른 붕소 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 나타낸 에너지분산형 분광분석법 이미지이다.

[0089] 이와 같은 도 2를 통해서는 산성 용매를 이용한 박리법을 통해 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)가 알루미늄층의 박리에 의해 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$으로 상 변화된 것을 확인할 수 있다.

[0090] 또한, 붕소가 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매의 표면에는 이에 상응하는 에너지 분산형 분광분석법을 통해 붕소가 2차원 $Ti_3C_2T_x$과 나노복합체를 이루는 것을 확인할 수 있고, 티탄, 탄소, 산소, 붕소가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 도 3에서는 실시예 1에 사용된 3차원 구조의 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)와, 비교예 1에 따른 붕소 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매와, 실시예 2에 따른 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 각각 나타낸 주사전자 현미경(Scanning Emission spectroscopy) 이미지와 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지 및 이에 상응하는 에너지분산형 분광분석법(Energy-dispersive X-ray spectroscopry) 이미지이다.

[0092] 이때, 도 3에서 (a)와 (b)는 실시예 1에 사용된 3차원 구조의 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)를 나타낸 주사전자 현미경 이미지이고, (c)와 (d)는 비교예 1에 따른 붕소 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 나타낸 주사전자 현미경 이미지이고, (e)와 (f)는 실시예 2에 따른 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 각각 나타낸 주사전자 현미경(Scanning Emission spectroscopy) 이미지이며, (g)는 실시예 2에 따른 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 나타낸 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy) 이미지이며, (h)는 실시예 2에 따른 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매를 나타낸 에너지분산형 분광분석법(Energy-dispersive X-ray spectroscopry) 이미지이다.

[0093] 이와 같은 도 3을 통해서는 산성 용매를 이용한 박리법을 통해 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)가 2차원 구조의 $Ti_3C_2T_x$으로 상 변화된 것을 확인할 수 있다. 또한 붕소와 황이 동시 도핑 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매의 표면과 이에 상응하는 에너지 분산형 분광분석법을 통해 티탄, 탄소, 산소, 붕소, 황이 고르게 퍼져있는 것을 확인할 수 있고, 붕소와 황이 2차원 $Ti_3C_2T_x$과 나노복합체를 이루는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 도 4에서는 실시예 1에 사용된 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2), 실시예 1에 따른 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$, 실시예 2에 따른 붕소 비율을 변수로 하는 붕소와 황이 동시 도핑된 $Ti_3C_2T_x$에 대한 각각의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 결과와 라만 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

[0095] 이와 같은 도 4를 통해서는 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)로부터 알루미늄층이 박리된 후 얻어진 2차원 구조를 갖는 $Ti_3C_2T_x$에 있어 (002) 패턴이 3차원 벌크 구조의 탄화티탄 전구체가 갖는 (002) 패턴보다 낮은 각도 쪽으로 옮겨지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 도 1의 모식도를 참조하면 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구

체(Ti_3AlC_2)에서 알루미늄층이 박리되어 제거된 상태에서 존재하게 되는 상부층과 하부층의 층간 거리가 늘어나는 것을 의미한다.

[0096] 이때, (002) 패턴을 제외한 나머지 패턴에서는 붕소와 황을 동시 도핑하더라도 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, 붕소와 황을 동시에 도핑하면 낮은 각도 쪽으로 옮겨진 2차원 구조인 $Ti_3C_2T_x$의 (002) 패턴이 다시 원래 위치로 돌아가는 것을 확인할 수 있는데, 이는 3차원 벌크 구조 탄화티탄 전구체(Ti_3AlC_2)에서 알루미늄층이 박리되어 제거된 상태에서 늘어난 상부층과 하부층의 층간 안에 도핑된 붕소와 황이 삽입되면서 다시 상부층과 하부층의 층간 거리가 줄어드는 것을 의미하며 이를 확인할 수 있다.

[0097] 또한, 라만 분석을 통해 결함도를 결정짓는 I_D/I_G 비율을 계산해본 결과, 붕소의 양을 0.75에서 1.5g로 증가시켰을 경우, I_D/I_G 비율 또한 0.92에서 0.98로 증가하였다. 이는 나노복합체의 결함이 늘어났다는 것뿐만 아니라 붕소와 황 물질이 탄소 원자를 대체한다는 것을 나타낸다.

[0098] 도 5에서는 붕소의 비율을 변수로 하는 비교예 1을 수소발생반응 촉매용 전극(비교예 2)으로 사용하여 다양한 전기화학적 실험을 진행하고 전기화학 특성을 비교 분석한 것으로서, 사용되는 붕산의 양에 따라 서로 다른 특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

[0099] 이들 중에서, B-1-$Ti_3C_2T_x$(250mV), B-3-$Ti_3C_2T_x$(220mV)에 비해 B-2-$Ti_3C_2T_x$는 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 가장 낮은 170mV의 과전압을 보여주는데, 이는 월등하게 높은 반응 활성도를 나타낸다. 또한, 전기화학 반응의 속도를 과전압과 관련시킨 전기화학 동역학 속도를 의미하는 타펠 기울기가 B-2-$Ti_3C_2T_x$는 64mV/dec^{-1}로서 가장 원만한 곡선을 보여주는데, 이는 반응이 활발하게 일어나는 것을 의미한다. 이를 통해 적절한 양의 붕소 도핑은 2차원 구조를 갖는 $Ti_3C_2T_x$와 복합체를 이룰 때, Ti-C, B-C, Ti-C-B 결합에서 오는 활성화 부위의 시너지 효과를 일으키게 되며, 이는 촉매 활성을 향상시키는데 이바지한다는 것임을 의미한다.

[0100] 도 6에서는 황을 도핑한 비교예 3을 수소발생반응 촉매용 전극(비교예 4)으로 사용하여 다양한 전기화학적 실험을 진행하고 전기화학 특성을 비교 분석한 것으로서, S-Ti_3C_2Tx의 경우 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 210mV의 과전압과 86.6mV/dec^{-1}의 타펠 기울기를 나타내는데, 이는 $Ti_3C_2T_x$에 비해 낮은 과전압과 타펠 기울기를 보여주고 있으며 이는 $Ti_3C_2T_x$에 비해 촉매 활성을 향상시킬 수 있음을 의미한다.

[0101] 도 7에서는 실시예 2에 따른 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체를 수소발생반응 촉매용 전극(실시예 3)으로 사용하여 수소 발생에 대한 전기화학적 특성을 다양한 관점에서 비교하는 것으로서, 붕소 도핑으로 효율적인 수소 발생반응 촉매에 황 도핑을 추가로 도입함으로써 촉매 성능을 더욱 크게 향상시키고 있음을 확인할 수 있다. 특히 B,S-2-$Ti_3C_2T_x$이 갖는 과전압은 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 110mV를 보여주는데, 이는 비교예 2에서 120mV의 B-2-$Ti_3C_2T_x$에 비교하여 훨씬 낮은 수치인 것을 확인할 수 있다. 또한, B,S-2-$Ti_3C_2T_x$의 타펠 기울기는 54 mV/dec^{-1}로 비교 예2에 비해 향상된 수소 발생 동역학 에너지를 나타내고 있다.

[0102] 실시예 1의 2차원 구조를 갖는 $Ti_3C_2T_x$와 비교예 1의 전기화학 측정을 통한 과전압과 타펠 기울기 측정의 실험예 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0103]

촉매	과전압 (mV), 10 mA/cm^{-2}	타펠 기울기 (mV/dec^{-1})
$Ti_3C_2T_x$	300	112.2
B-1-$Ti_3C_2T_x$	250	98
B-2-$Ti_3C_2T_x$	170	64
B-3-$Ti_3C_2T_x$	220	80

[0104] 실시예 1의 2차원 구조를 갖는 $Ti_3C_2T_x$와 비교예 3의 전기화학 측정을 통한 과전압과 타펠 기울기 측정의 실험예 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0105]

촉매	과전압 (mV), 10 mA/cm^{-2}	타펠 기울기 (mV/dec^{-1})
$Ti_3C_2T_x$	300	112.2
S-$Ti_3C_2T_x$	210	86.6

[0106] 실시예 3의 전기화학 측정을 통한 과전압과 타펠 기울기 측정의 실험예 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0107]

촉매	과전압 (mV), 10 mA/cm^{-2}	타펠 기울기 (mV/dec^{-1})
B,S-1-$Ti_3C_2T_x$	180	78
B,S-2-$Ti_3C_2T_x$	110	54
B,S-3-$Ti_3C_2T_x$	200	77

[0108] 상기 표 1, 2, 3과 도 5, 6, 7의 전기화학 특성 분석을 통해서는 붕소와 황이 동시 도핑된 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$ (실시예 2와 실시예 3)은 단순 2차원 구조를 갖는 실시예 1의 $Ti_3C_2T_x$과 붕소(B)만 도핑한 비교예 1 및 황(S)만 도핑한 비교예 3과 비교해 보았을 때, 낮은 과전압과 타펠 기울기를 가짐을 보여주고 있으며, 이는 실시예 2와 실시예 3에서 수소발생 반응에 있어 더욱 활발한 촉매 활동을 가짐을 의미한다.

[0109] 특히, 실시예 2와 실시예 3에 있어, 최적량의 붕소와 황이 도핑된 B,S-2-$Ti_3C_2T_x$의 경우에는 10mA/cm^{-2}의 전류밀도에서 110mV의 낮은 과전압과 54mV/dec^{-1}의 낮은 타펠 기울기를 보여주고 있으며, 아주 우수한 수소발생 능력과 촉매 활성도를 나타냄을 보여주고 있다.

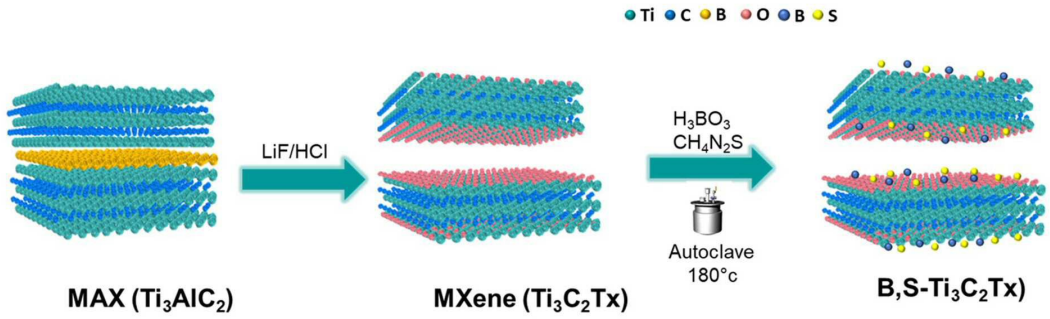
[0110] 결과적으로, 붕소(B)와 황(S) 원소를 동시에 도핑시킨 2차원 구조 $Ti_3C_2T_x$ 나노복합체 촉매 및 이를 이용한 수소발생반응용 전극은 기존에 비해 수소발생 반응에 대해 더욱 우수한 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0111] 이에 따라, 상술한 구성으로 이루어지는 본 발명을 통해서는 수소발생반응(HER)에 대한 가격 경쟁력과 낮은 깁스 자유 에너지 및 뛰어난 촉매 활성도를 지닐 수 있는 전기화학적 수소발생반응용 탄화티탄 기반 맥신 촉매 및 전극을 제조할 수 있고, 수소 발생에 뛰어난 전기화학적 특성을 발휘함은 물론 수소 발생 효율을 향상시킬 수 있으며, 전기화학적 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)에 따른 성능을 높일 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

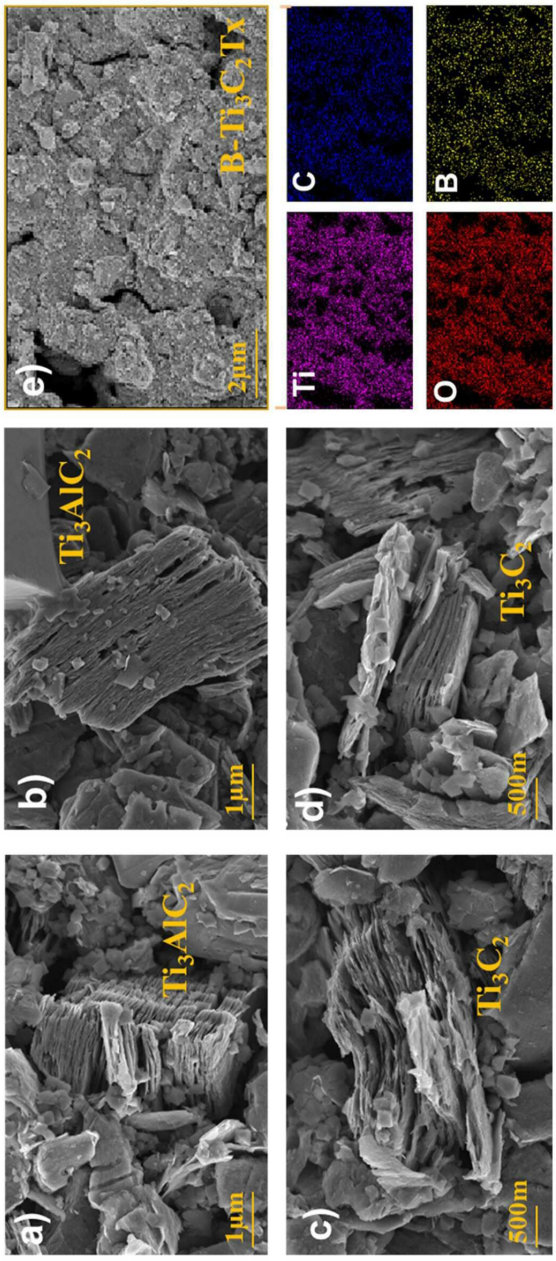
[0112] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예들에 의해 본 발명이 극히 한정되지 않는다 할 것이며, 본 발명이 구현하고자 하는 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

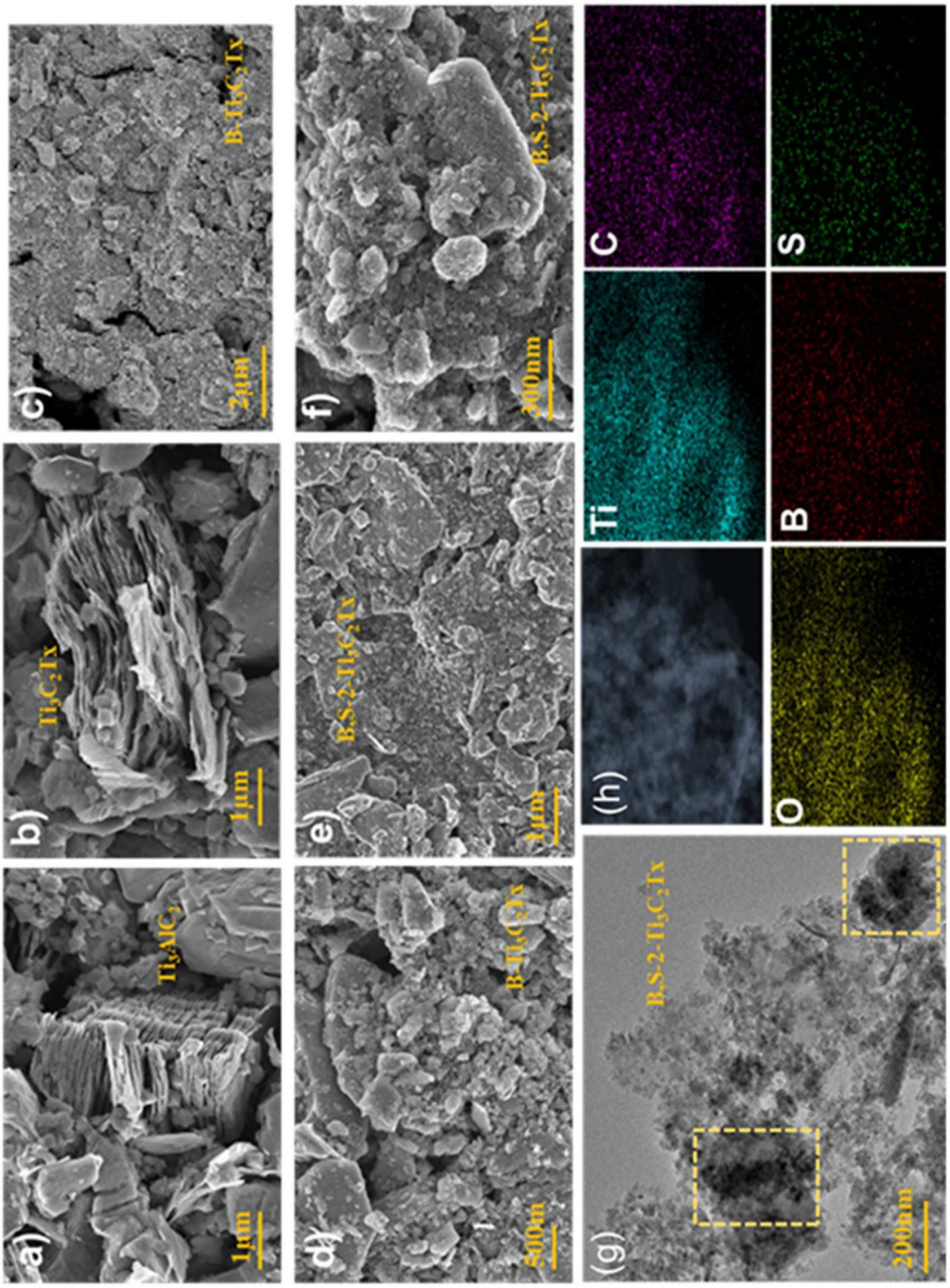
도면1


Ti C B O B S
LiF/HCl
H_3BO_3
CH_4N_2S
Autoclave
180°c
MAX (Ti_3AlC_2)
MXene (Ti_3C_2Tx)
B,S-Ti_3C_2Tx)

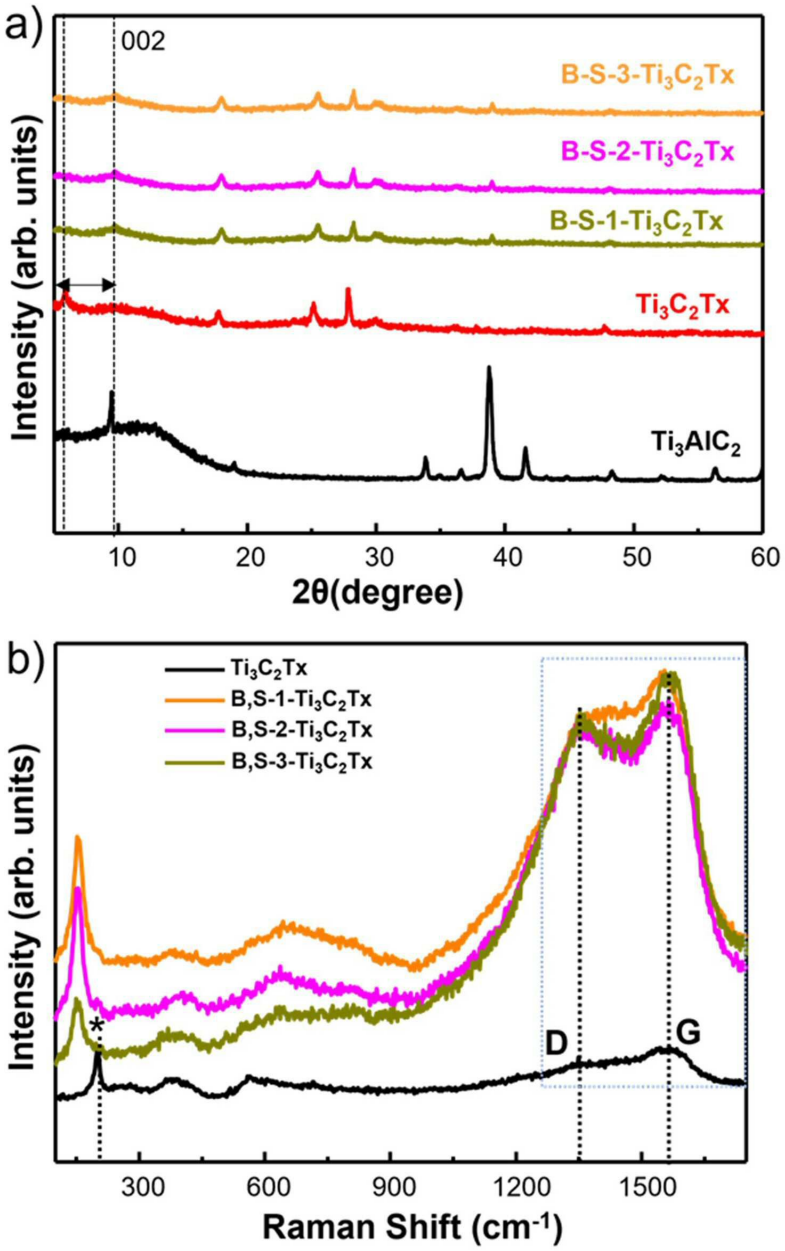
도면2


a)
Ti_3AlC_2
1μm
b)
Ti_3AlC_2
1μm
c)
Ti_3C_2
500m
d)
Ti_3C_2
500m
e)
B-Ti_3C_2Tx
2μm
Ti
C
O
B

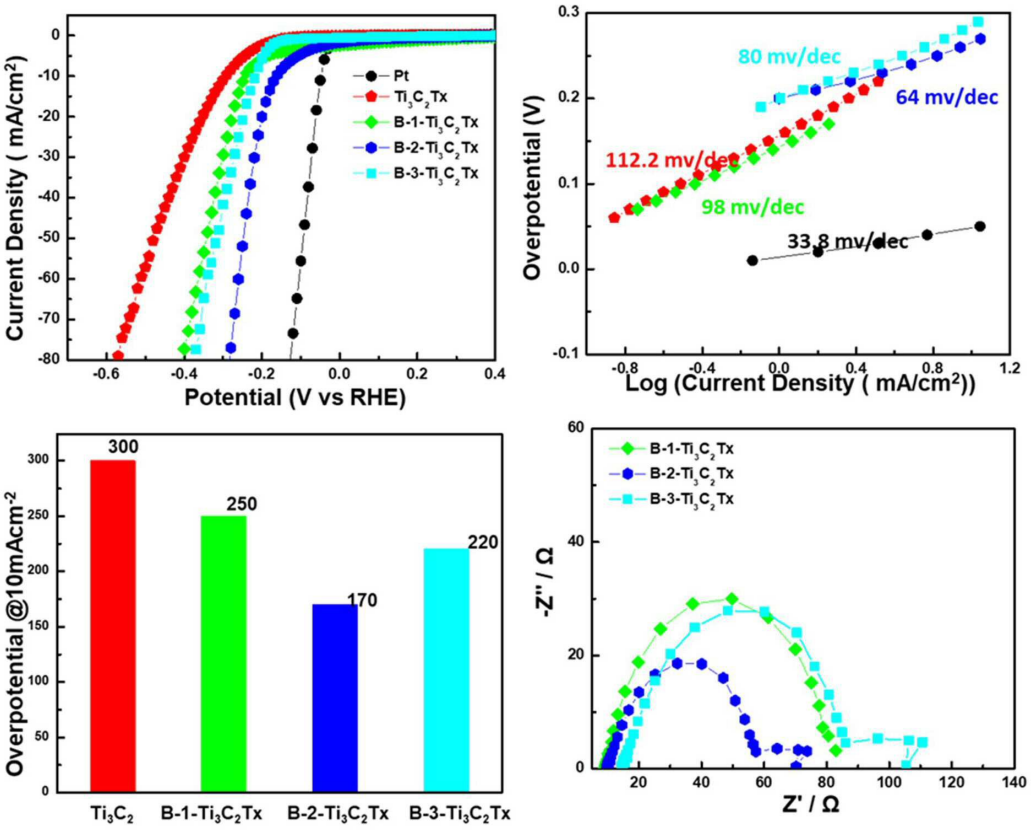
도면3


a)
Ti3AlC2
1μm
b)
Ti3C2Tx
1μm
c)
B-Ti3C2Tx
2μm
d)
B-Ti3C2Tx
500nm
e)
B,S-2-Ti3C2Tx
1μm
f)
B,S-2-Ti3C2Tx
300nm
(g)
B,S-2-Ti3C2Tx
200nm
(h)
Ti
O
C
B
S

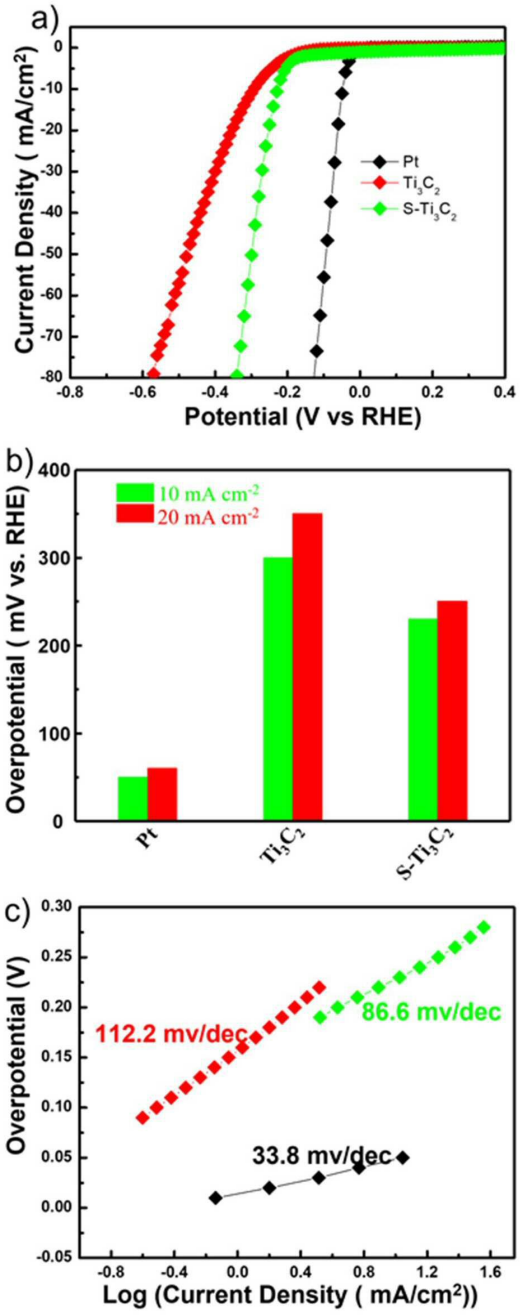
도면4


a)
002
B-S-3-Ti3C2Tx
B-S-2-Ti3C2Tx
B-S-1-Ti3C2Tx
Ti3C2Tx
Ti3AlC2
Intensity (arb. units)
10
20
30
40
50
60
2θ(degree)
b)
Ti3C2Tx
B,S-1-Ti3C2Tx
B,S-2-Ti3C2Tx
B,S-3-Ti3C2Tx
Intensity (arb. units)
*
D
G
300
600
900
1200
1500
Raman Shift (cm-1)

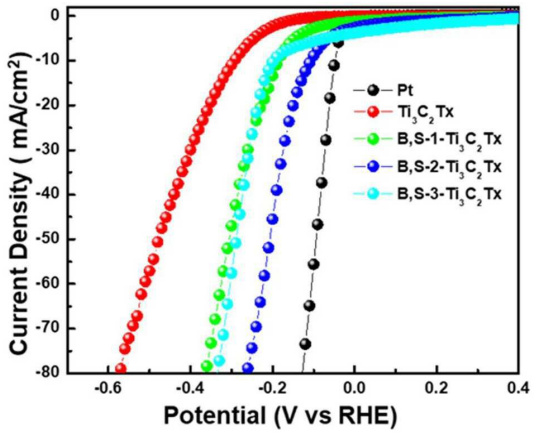
도면5

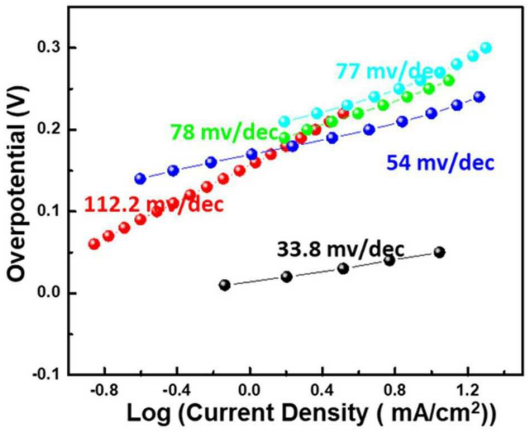

Current Density (mA/cm²)
Potential (V vs RHE)
Pt
Ti3C2Tx
B-1-Ti3C2Tx
B-2-Ti3C2Tx
B-3-Ti3C2Tx
Overpotential (V)
Log (Current Density (mA/cm²))
80 mv/dec
64 mv/dec
112.2 mv/dec
98 mv/dec
33.8 mv/dec
Overpotential @10mAcm⁻²
300
250
170
220
Ti3C2
B-1-Ti3C2Tx
B-2-Ti3C2Tx
B-3-Ti3C2Tx
-Z'' / Ω
Z' / Ω

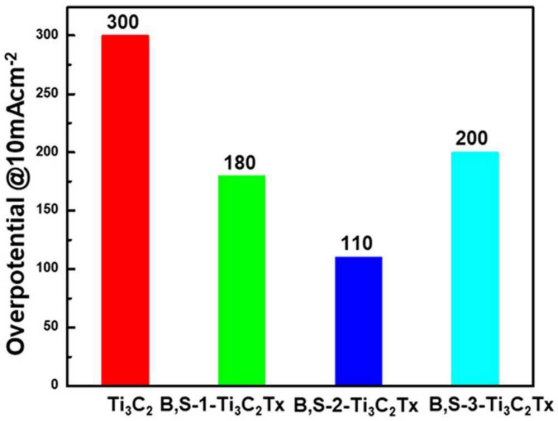
도면6


a)
Current Density (mA/cm²)
Potential (V vs RHE)
Pt
Ti3C2
S-Ti3C2
b)
Overpotential (mV vs. RHE)
10 mA cm-2
20 mA cm-2
Pt
Ti3C2
S-Ti3C2
c)
Overpotential (V)
112.2 mv/dec
86.6 mv/dec
33.8 mv/dec
Log (Current Density (mA/cm²))

도면7


Current Density (mA/cm²)
Potential (V vs RHE)
Pt
Ti3C2Tx
B,S-1-Ti3C2Tx
B,S-2-Ti3C2Tx
B,S-3-Ti3C2Tx


Overpotential (V)
Log (Current Density (mA/cm²))
77 mv/dec
78 mv/dec
54 mv/dec
112.2 mv/dec
33.8 mv/dec


Overpotential @10mAcm-2
300
180
110
200
Ti3C2
B,S-1-Ti3C2Tx
B,S-2-Ti3C2Tx
B,S-3-Ti3C2Tx