



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0123540
(43) 공개일자 2024년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) B01J 37/34 (2006.01)
C01B 32/921 (2017.01) C01G 23/047 (2006.01)
C25B 1/02 (2021.01) C25B 11/051 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/002 (2021.08)
B01J 19/121 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0016006

(22) 출원일자 2023년02월07일

심사청구일자 2023년02월07일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

최명룡

경남 진주시 내동로348번길 10

정경화

경남 진주시 진주역로96번길 6-5

박채은

경남 창원시 의창구 천주로 33

(74) 대리인

김중석

전체 청구항 수 : 총 10 항

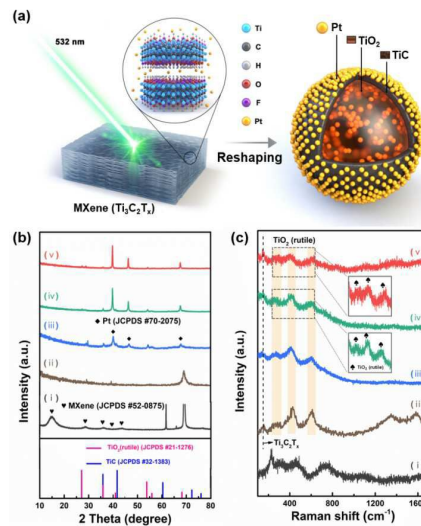
(54) 발명의 명칭 펄스 레이저 조사로 형성된, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 펄스 레이저 조사로 형성된, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 종래 습식 화학 합성법으로는 여러 단계의 복잡한 공정을 거쳐야 제조할 수 있는 복합체를 펄스 레이저 조사 (PLI)의 단일 공정만으로도 간단하고 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 복합체는 추가 환원제 등의 사용없이 펄스 레이저 조사 공정만으로도 TiO_2/TiC 구조의 표면에 금속 나노입자가 동시에 장식될 수 있으며, 이러한 구조의 복합체는 상용 촉매보다 훨씬 우수한 전기화학적 및 광전기화학적 수소 생산 활성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 35/396 (2024.01)
B01J 37/349 (2013.01)
C01B 32/921 (2017.08)
C01G 23/047 (2013.01)
C25B 1/02 (2021.01)
C25B 11/051 (2022.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358497
과제번호	2019R1A6C1010042
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(광화학 나노소재 전문 핵심연구지원센터)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358498
과제번호	2021R1A6C103A427
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	공동연구활성화지원과제(광화학 나노/에너지 소재연구를 위한 비접촉식 다중분광
In-situ 분석 시스템 개발)	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

이산화티타늄(TiO_2) 코어;

상기 코어를 둘러싼 티타늄탄화물(TiC) 셸; 및

상기 코어 또는 셸에 분산된 금속 나노입자를 포함하며,

필스 레이저를 조사하여 맥신(MXene)을 재구성(reshaping)하여 형성된 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는,

백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 은(Ag), 및 레늄(Re)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는,

평균 직경이 1 내지 5 nm 인 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 포함하는, 전극 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 전극 촉매는,

수소 생산용인 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 복합체는,

전기화학적 또는 광전기화학적 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 활성이 향상된 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 복합체는,

50시간 이상 수소 발생 반응 활성을 유지하는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 8

Ti₃AlC₂ 맥스(MAX)를 에칭하여 하기 화학식 1로 표시되는 맥신(MXene)을 제조하는 단계;

상기 제조된 맥신을 금속 전구체 용액에 용해시켜 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 혼합물을 펄스 레이저 조사 (pulsed laser irradiation, PLI)하여 복합체를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 코어-티타늄탄화물(TiC) 셸 구조로, 상기 코어 또는 셸에 금속 나노입자가 분산된 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체의 제조방법:

<화학식 1>



여기서, T는 -OH, =O, 또는 -F 에서 선택되고,

a 및 b는 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 5 범위의 정수에서 선택되며, x는 0 내지 4 범위의 정수에서 선택됨.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 맥신을 제조하는 단계는,

상기 Ti₃AlC₂ 맥스(MAX)를 염산 (HCl) 및 불화리튬 (LiF)과 혼합한 후, 30 내지 40℃ 온도에서 20 내지 30 시간 동안 에칭이 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 복합체를 형성하는 단계는,

실온 및 연속 초음파 하에서, 300 내지 1200 nm 파장의 펄스 레이저를 5 내지 30분 동안 조사하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 펄스 레이저 조사를 통한 단일 공정으로 제조된 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

금속 나노입자의 합성을 위한 액상에서의 펄스 레이저 어블레이션 (pulsed laser ablation in liquid, PLAL)

및 액상에서의 펄스 레이저 조사 (pulsed laser irradiation in liquid, PLIL) 공정은 빠르고, 계면활성제와 캡핑제 (capping agent) 없이, 부산물이 없는 친환경적인 장점 때문에 많은 주목을 받고 있다. 계면활성제와 캡핑제의 부재는 이들 분자가 원자 표면을 결합시킬 수 있고 활성 표면 부위를 방해할 수 있기 때문에 유익하다. 펄스 레이저 공정은 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance, SPR), 밴드 협착, 단편화, 용접 및 조립을 포함하여 다양한 수준의 매개변수 제어 (즉, 레이저 출력, 파장, 반복 속도, 반응 시간 및 용매)를 제공함으로써 금속 나노입자 (NP)의 형상에 상당한 영향을 미친다. 무엇보다도, PLIL은 다른 습식 화학 방법으로 구현하기 어려운 나노물질을 만드는 데 사용될 수 있다는 점에서 매력적이다.

[0003] 최근에는 고밀도 에너지를 순간적으로 방출하는 레이저 고유의 특성을 통한 준안정 상변태 (phase transformation) 및 물질 재형성 (material reshaping)에 대한 여러 연구가 보고되고 있다. 이와 관련하여, 본 발명자 연구 그룹은 준안정 hcp/fcc Ni 나노입자를 제어하는 데 있어, 레이저 매개변수와 용매의 역할을 체계적으로 확인하였다. PLAL 동안 생성된 기포의 수명은 다양한 용매와 레이저 매개변수에 대한 Ni 상변화를 모니터링하는 데 사용되었다. 합성된 hcp/fcc Ni 나노입자는 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER)에 대해 안정한 fcc Ni 나노입자와 비교하여 향상된 전기 촉매 성능을 나타내었다. 5 nm 미만 크기의 PLI-보조된 Co_3O_4 나노입자가 다른 Co_3O_4 나노입자보다 알칼리성 매질에서 O_2 발생에 대해 더 높은 활성 촉매를 가짐이 보고되었다. 따라서, 증가된 활성은 펄스 레이저를 사용한 표면 개질에 기인하여, 촉매적으로 더 활성화된 부위를 유발하였다.

[0004] 또한, Au, Ag, 및 Pt와 같은 국부적인 SPR을 갖는 플라즈몬 나노입자는 센서 및 에너지 하베스팅 분야에서 상당한 잠재력을 가지고 있다. 펄스 레이저는 플라즈몬 Au 나노입자의 여기 (excitation)를 유도하고, 여기된 Au 나노입자는 다양한 고온 열에너지를 통합한다. 고온의 열에너지는 Au 나노입자의 표면에서 반응성 작용기 또는 주변의 다른 무기 나노입자에 영향을 미친다. 예를 들어, Au-Pd 합금의 경우, Pd는 ~808 nm의 특정 파장의 펄스 레이저 조사 (pulsed laser irradiation, PLI)가 수행될 때, 초기에 Au 로드(rod)의 가장자리에만 분포되다가, 점차 Au 나노로드(nanorod)의 전체 표면에 걸쳐 Pd가 고르게 분포되고 재배열되었다. 그러므로, 펄스 레이저에 의해 바이메탈릭 Au-Pd 나노로드에서 재분배된 Pd의 물리화학적 거동은 레이저 처리 전의 Au-Pd 나노로드와 상이하다. 구조적으로 변형된 Au-Pd 나노로드로 인해 bare Au-Pd 나노로드와 비교하여 광전류 응답이 지속적으로 두 배 증가하였다.

[0005] PLAL와 PLIL 공정 사이의 주요 차이점은 레이저 광선이 타겟 표면과 상호작용하는 방식에 있다. PLAL 기술은 타겟 표면상의 ~1 mm 크기 지점에서 레이저 빔의 초점을 맞추기 위해 거리를 조절할 수 있는 초점 렌즈를 활용한다. 따라서, 작은 한 지점은 높은 에너지를 제공하여 액체(용매)로 타겟 증발을 유도하고 원하는 제품을 형성할 수 있다. 대신, PLIL 기술에서는 초점 렌즈를 활용하지 않고, 일반적으로 PLIL 공정은 타겟으로 금속 플레이트 대신 콜로이드 금속염 용액이 사용된다.

[0006] 한편, 펄스 레이저 연구는 금속 나노물질뿐만 아니라 그래핀, 금속 산화물, 비산화 나노물질, 금속-유기 구조체 (metal-organic framework, MOF) 및 층상 이중 수산화물 (layered double hydroxide, LDH)과 같은 다양한 물질에 대해 시도되고 있다. MXene은 2차원(2D) 구조의 나노소재로, 수 nm 두께와 수십 μm 크기의 금속 탄화물 또는 질화물이다. 이는 전기화학적 에너지 변환과 저장, 가스 센서 및 바이오 센서 등에 잠재적으로 응용할 수 있는 차세대 2D 나노소재이나, 지금까지 펄스 레이저의 MXene의 응용 분야에 대해서 보고된 것은 거의 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0072072호 (2009.07.02. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 펄스 레이저를 이용하여 합성된 전기화학적 활성이 우수한 복합체 및 이의 용도를 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 펄스 레이저를 이용한 단일 공정으로 전기화학적 활성이 우수한 복합체를 제조하는 방법

을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이산화티타늄(TiO_2) 코어; 상기 코어를 둘러싼 티타늄탄화물(TiC) 셸; 및 상기 코어 또는 셸에 분산된 금속 나노입자를 포함하며, 펄스 레이저를 조사하여 맥신(MXene)을 재구성(reshaping)하여 형성된 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체를 제공한다.
- [0011] 상기 금속 나노입자는, 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 은(Ag), 및 레늄(Re)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0012] 상기 금속 나노입자는, 평균 직경이 1 내지 5 nm 일 수 있다.
- [0013] 본 발명은 상기 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체를 포함하는, 전극 촉매를 제공한다.
- [0014] 상기 전극 촉매는, 수소 생산용일 수 있다.
- [0015] 상기 복합체는, 전기화학적 또는 광전기화학적 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 활성이 향상된 것일 수 있다.
- [0016] 상기 복합체는, 50시간 이상 수소 발생 반응 활성을 유지할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 Ti_3AlC_2 맥스(MAX)를 에칭하여 하기 화학식 1로 표시되는 맥신(MXene)을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신을 금속 전구체 용액에 용해시켜 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 혼합물을 펄스 레이저 조사(pulsed laser irradiation, PLI)하여 복합체를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 코어-티타늄탄화물(TiC) 셸 구조로, 상기 코어 또는 셸에 금속 나노입자가 분산된 것을 특징으로 하는, 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체의 제조방법을 제공한다:
- [0018] <화학식 1>
- [0019] $\text{Ti}_a\text{C}_b\text{T}_x$
- [0020] 여기서, T는 -OH, =O, 또는 -F 에서 선택되고, a 및 b는 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 5 범위의 정수에서 선택되며, x는 0 내지 4 범위의 정수에서 선택될 수 있다.
- [0021] 상기 맥신을 제조하는 단계는, 상기 Ti_3AlC_2 맥스(MAX)를 염산(HCl) 및 불화리튬(LiF)과 혼합한 후, 30 내지 40°C 온도에서 20 내지 30 시간 동안 에칭이 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 복합체를 형성하는 단계는, 실온 및 연속 초음파 하에서, 300 내지 1200 nm 파장의 펄스 레이저를 5 내지 30분 동안 조사하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 복합체는 종래 습식 화학 합성법으로는 여러 단계의 복잡한 공정을 거쳐야 하나, 본 발명에 따르면, 펄스 레이저 조사(PLI)의 단일 공정만으로도 간단하고 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 복합체는 추가 환원제 등의 사용 없이 펄스 레이저 조사 공정만으로도 $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ 구조의 표면에 금속 나노입자가 동시에 장식될 수 있으며, 이러한 구조의 복합체는 상용 촉매보다 훨씬 우수한 전기화학적 및 광전기화학적 수소 생산 활성을 가질 수 있다.
- [0025] 이에, 본 발명에 따른 복합체는 효과적인 수소 생성을 위한 전극 촉매나 에너지 변환을 위한 전극 소재 등으로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Pt/ $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ /Pt 합성 과정과 이의 특성을 분석한 것으로, (a)는 펄스 레이저 조사(PLI) 공정을 이용하여 맥신(MXene)의 재형성에 의해 Pt/ $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ /Pt를 생산하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이며, (b) 및 (c)는 각각 XRD와 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로, (i)는 순수(bare) MXene, (ii)는 $\text{TiO}_2\text{@TiC}$, (iii)는 Pt/ $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ /Pt-5, (iv)는 Pt/ $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ /Pt-10, 및 (v)는 Pt/ $\text{TiO}_2\text{@TiC}$ /Pt-20 이다.

도 2는 순수 MXene, PLI에 의해 MXene을 재형성하여 얻은 $\text{TiO}_2@\text{TiC}$, 및 Pt-장식된 $\text{TiO}_2@\text{TiC}$ 샘플의 다양한 PLI 지속 시간에 따른 UV-vis 스펙트럼이다.

도 3은 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM) 이미지로, (a)는 MXene 나노시트, (b)는 $\text{TiO}_2@\text{TiC}$, 및 (c)는 PLI 공정으로 MXene을 재형성하여 획득한 $\text{TiO}_2@\text{TiC}$ 코어-셸의 격자 인덱스 HR-TEM 이미지이다.

도 4는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 투과전자현미경(TEM) 이미지로, (a) 내지 (d)는 다양한 배율에서 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5의 HR-TEM 이미지, (e)의 (i 내지 v)는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5의 STEM 이미지 및 원소 매핑, (f) 및 (g)는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -10의 HR-TEM 이미지, (h) 및 (i)는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -20의 HR-TEM 이미지이다.

도 5는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 XPS 코어 레벨 스펙트럼으로, (a) 내지 (c)는 각각 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5, $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -10 및 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -20의 C 1s, (d) 내지 (f)는 Pt 4f, 및 (g) 내지 (i)는 Ti 2p 이다.

도 6은 1.0 M KOH에서 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 수소 발생 반응 (HER) 성능을 나타낸 것으로, (a)는 선형주사 전위법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 곡선, (b)는 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 획득한 과전압, (c)는 Tafel 기울기, (d) 및 (e)는 다양한 과전압에서 얻은 질량 및 전환 빈도 (turnover frequency, TOF) 활성, (f)는 HER 메커니즘에 대한 반응 경로이다.

도 7은 HER 동안 전자 이동의 역학을 테스트한 것으로, (a) 및 (b)는 -0.062 V vs. 가역 수소 전극 (RHE)에서 측정된 나이퀴스트(Nyquist) 임피던스 및 보드 플롯 (Bode plot), (a)의 삽입 그림은 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플에 대한 등가 Randles 회로 모델, (c)는 Pt/C, $\text{TiO}_2@\text{TiC}$, $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5, $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -10 및 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -20에 대한 커패시턴스 (capacitance, C_{dl}) 계산을 위한 $\Delta J/2 \text{ vs.}$ 스캔속도 플롯, 및 (d)는 $-1.07 \text{ V vs. Hg/HgO}$ 에서 약 50시간 동안 최적 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5 촉매의 장기 HER 내구성 테스트 결과이다.

도 8은 다양한 전위에서 최적 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5에 대한 Nyquist 플롯이다.

도 9는 최적 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ -5 촉매의 FE-SEM 이미지로, (a) 및 (b)는 각각 50 시간의 장기 전기화학적 HER 활성 전, 후의 이미지이다.

도 10은 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 전력 출력의 Xe 램프 조명 하, 1.0 M KOH에서 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 광전기화학적 HER 성능을 확인한 것으로, (a)는 LSV 곡선, (b)는 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 획득한 과전압, (c)는 Tafel 기울기, (d)는 -0.062 V vs. RHE 에서 측정된 Nyquist 임피던스 플롯, (e) 내지 (h)는 XPS 스펙트럼에서 도출된 밴드 에너지 갭 값이다.

도 11은 HER 실험을 위한 광전기화학 설정의 실제 그림 표현이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명자는 MAX를 에칭하여 얻은 2차원 MXene을 펄스 레이저 조사 (PLI) 공정을 통해 금속 나노입자가 분산된 코어-셸 복합체로 재형성하였다. 상기 복합체의 물리화학적 특성을 조사하여 수소 발생 반응 (HER)에서 우수한 전기화학적 및 광전기화학적 성능을 가짐을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 펄스 레이저 조사 공정을 통해 형성된 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체를 제공한다.

보다 상세하게는, 상기 복합체는 금속 산화물 코어; 상기 코어를 둘러싼 금속 탄화물 셸; 및 상기 코어 또는 셸에 분산된 금속 나노입자를 포함할 수 있다.

본 명세서에서, 상기 복합체는 " $\text{M}/\text{A}@\text{B}/\text{M}$ "의 형태로 표현될 수 있고, 여기서 M은 금속 나노입자, A는 금속 산화

물 코어, B는 금속 탄화물 셸을 의미한다.

- [0034] 본 명세서에서, 상기 복합체는 " $M/A@B/M-X$ "의 형태로 표현될 수 있고, 여기서, M, A, B는 상술된 바와 동일하며, X는 본 발명의 일 실시예에 따른, 펄스 레이저 조사 시간(분)을 의미한다.
- [0035] 바람직하게는, 상기 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 코어; 상기 코어를 둘러싼 티타늄탄화물(TiC) 셸; 및 상기 코어 또는 셸에 분산된 금속 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 금속 나노입자는 귀금속 또는 전이금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 은(Ag), 및 레늄(Re)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 금속 나노입자는 평균 직경이 1 내지 5 nm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 코어-셸 구조의 복합체는 평균 직경이 100 내지 500 nm 일 수 있고, 바람직하게는 200 내지 400 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 복합체는 펄스 레이저를 조사하여 맥신(MXene)을 재구성(reshaping)하여 형성된 것일 수 있다. 기존의 습식 화학 합성법으로는 금속 산화물, 금속 탄화물을 합성하고, 이를 코어-셸 구조로 형성한 후, 금속 나노입자를 분산시키는 여러 단계의 복잡한 공정을 거쳐야 하는 것과 달리, 본 발명에 따른 복합체는 맥신 물질에 펄스 레이저를 조사하는 단일 공정만으로도 형성될 수 있다.
- [0040] 상기 복합체는 전기화학적 또는 광전기화학적 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER) 촉매 활성이 향상된 것일 수 있다. 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 복합체는 광 흡수 및 전자 전도성을 통해 향상된 광-활성 전하 생성을 향상시키는 Pt 나노입자와 함께 $TiO_2@TiC$ 코어-셸 구조의 상승적으로 유리한 배열로 인해, 전기화학적 및 광전기화학적 HER 속도를 향상시키는 데 유리하였다.
- [0041] 또한, 상기 복합체는 50시간 이상 수소 발생 반응 활성을 안정적으로 유지할 수 있다. 이에, 상기 복합체는 수소 생산을 위한 촉매로 활용할 수 있다.
- [0043] 본 발명은 상기의 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체를 포함하는 전극 촉매를 제공한다.
- [0044] 상기 촉매는 우수한 전기화학적 또는 광전기화학적 수소 발생 반응 활성을 가지고, 특히 가시광선 하에서 보다 우수한 수소 발생 반응 활성을 가지는 바, 물 분해 시스템에서 수소 생산을 위한 전기촉매, 광촉매 또는 광전기촉매 형태로 활용될 수 있다.
- [0045] 더불어, 앞서 언급한 대로 귀금속과 전이금속 등 금속 나노입자의 종류에 따라 수소 생산을 위한 전극 촉매뿐만 아니라, 산소 생산 전극 촉매를 비롯하여 이산화탄소 전기적 환원 촉매, 질소 전기적 환원 촉매 나아가 휘발성 유기화합물의 광/전기적 분해 촉매로도 사용이 가능한 바, 전극 촉매로의 제한 범위는 두지 않는다.
- [0047] 본 발명은 상기의 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체를 포함하는 에너지 변환용 전극 소재를 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용한 금속 나노입자로 장식된 코어-셸 구조의 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0050] 보다 상세하게는, 상기 복합체의 제조방법은 Ti_3AlC_2 맥스(MAX)를 에칭하여 하기 화학식 1로 표시되는 맥신(MXene)을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신을 금속 전구체 용액에 용해시켜 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 혼합물을 펄스 레이저 조사 (pulsed laser irradiation, PLI)하여 복합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 코어-티타늄탄화물(TiC) 셸 구조로, 상기 코어 또는 셸에 금속 나노입자가 분산된 것일 수 있다:
- [0051] <화학식 1>

- [0052] $Ti_aC_bT_x$
- [0053] 여기서, T는 -OH, =O, 또는 -F 에서 선택되고, a 및 b는 각각 동일하거나 다를 수 있고, 1 내지 5 범위의 정수에서 선택되며, x는 0 내지 4 범위의 정수에서 선택될 수 있다.
- [0054] 바람직하게는 $Ti_2C_3T_x$, $Ti_3C_2T_x$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 Ti 기반 맥신이면 모두 포함될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 맥신(MXene)을 제조하는 단계는, Ti_3AlC_2 맥스(MAX)를 염산(HCl) 및 불화리튬(LiF)과 혼합한 후, 30 내지 40℃ 온도에서 20 내지 30 시간 동안 에칭함으로써 수행될 수 있다. 상기 에칭한 혼합물은 세척한 후, pH가 6에 도달할 때까지 원심분리하고 초음파 처리하여 맥신을 수득할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 제조된 맥신을 금속 전구체 용액에 용해시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0058] 상기 금속 전구체 용액은 귀금속 또는 전이금속을 포함한 전구체 용액일 수 있고, 바람직하게는, 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 은(Ag), 및 레늄(Re)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 전구체 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 복합체를 형성하는 단계는, 실온 및 연속 초음파 하에서, 300 내지 1200 nm 파장, 바람직하게는, 300 내지 400 nm, 500 내지 600 nm, 또는 1000 내지 1100 nm 범위의 파장의 펄스 레이저를 5 내지 30분 동안 조사함으로써 수행될 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 펄스 레이저는 5 내지 10분 동안 조사될 수 있고, 상기 시간 범위보다 적은 시간 조사되면 상기 복합체가 잘 형성되지 않을 수 있고, 상기 시간 범위를 초과하여 조사되면 상기 복합체의 전기화학적 또는 광전기화학적 수소 발생 반응 활성이 감소될 수 있어, 상기 범위의 조사 시간이 바람직하다.
- [0061] 또한, 상기 펄스 레이저는 80 내지 100 mJ/cm^2 세기, 5 내지 15 Hz의 반복 속도, 및 5 내지 15 ns의 펄스 폭의 조건으로 수행될 수 있다.
- [0062] 상기 펄스 레이저 조사에 의해 맥신의 2D 구조가 붕괴되어 TiO_2 코어와 TiC 층이 쉘인 코어-셸 구조가 생성될 수 있고, 동시에 금속 나노입자가 상기 코어 또는 셸에 분산될 수 있다.
- [0063] 상기 펄스 레이저 조사에 의해 형성된 복합체는 세척 및 건조될 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0067] <실험재료>
- [0068] Ti_3AlC_2 분말은 Carbon-Ukraine, Ltd.에서 구입하였다. 불화 리튬(Lithium fluoride, $LiF \geq 35\%$), 염화백금칼륨(Potassium tetrachloroplatinate(II), $K_2PtCl_4, \geq 98\%$), 및 나피온(Nafion) 용액은 Sigma-Aldrich, US A.에서 구입하였다. HCl ($\geq 35\%$), 메탄올(HPLC grade, $\geq 99.8\%$), 에탄올(HPLC grade, $\geq 99.5\%$), 및 KOH(extra pure flakes, $\geq 93\%$)는 Daejung Chemicals, Korea.에서 구입하였다. 카본 클로스(Carbon cloth)는 Cetech Co., Ltd(Taiwan)에서 구입하였다. 모든 화학물질은 구입하여 사용되었다.
- [0070] <실시예 1> Pt/ TiO_2 @TiC/Pt의 합성
- [0071] MAX 상(Ti_3AlC_2 분말 1.5 g)을 초기에 9 M HCl 30 mL에서 2.4 g LiF의 혼합물로 35℃에서 24시간 동안 에칭하였다. 그리고 나서, 반응 혼합물을 탈이온수로 반복적으로 세척하고 상등액 pH 값이 ~6에 도달할 때까지 원심분

리하였다. 현탁액을 1시간 동안 초음파 처리하고, 3500 rpm으로 1시간 동안 원심분리하여 $Ti_3C_2T_x$ MXene을 수집하였다. 마지막으로, 수득된 $Ti_3C_2T_x$ 는 동결 건조하여 다음 반응에 사용되었다.

[0072] Pt/ TiO_2 @TiC/Pt 샘플의 일반적인 합성에서, K_2PtCl_4 400 μ L을 메탄올 9.45 mL 내 $Ti_3C_2T_x$ MXene 50 mg와 용해시켰다. 그리고나서, 생성된 투명한 용액을 주변 온도에서 연속 초음파 하 펄스 레이저 빔의 경로에 배치하였다. 반응 혼합물은 PLI (Quanta-Ray, 532 nm, 90 mJ cm^{-2} , 10 Hz, 10 ns) 공정 동안 5분 이내에 천천히 암갈색으로 변화하였다. 다음, 수득된 Pt-장식된 TiO_2 @TiC 코어-셸을 14,000 rpm에서 10분동안 원심분리하여 수집하고 에탄올로 3회 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로, Pt/ TiO_2 @TiC/Pt 샘플을 실온에서 밤새 건조시켰다. 본 발명에서, Pt/ TiO_2 @TiC/Pt 샘플은 5, 10, 및 20분의 다양한 PLI 시간 동안 합성되었고, 합성된 샘플은 각각 Pt/ TiO_2 @TiC/Pt-5, Pt/ TiO_2 @TiC/Pt-10, 및 Pt/ TiO_2 @TiC/Pt-20로 표기되었다.

[0074] <실험예 1> 구조적 분석

[0075] 1-1. 실험방법

[0076] 샘플의 표면 구조는 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM) (TESCAN, CLARA)을 사용하여 기록되었다. 합성된 샘플의 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM) 및 EDS 매핑 이미지는 200 kV 가속 전압에서 Talos F200X TEM (FEI company, USA)을 사용하여 획득하였다. ICP-OES 시험은 PerkinElmer, OPTIMA 8300DV 장비에서 수행되었다. 샘플의 XRD 패턴은 5° /min 스캔 속도에서 Cu-K α 방사선원 (λ = 0.1541 nm)을 사용하여 Bruker D8 Advance A25 회절계 (Germany)를 통해 수집되었고, 라만 스펙트럼은 HoribaJobin Yvon Raman 현미경 (LabRAM, HR800)으로 검사하였다. X선 광전자 분광법 (XPS) 분석은 단색 Al K α 방사선원과 함께 Sigma Probe, Thermo VG Scientific X선 광전자 분광계로 기록되었다. 제조된 분말 샘플을 Si 샘플 홀더에 넣고 XRD 분석에 직접 사용하였다. 라만 분석을 위해, 분말 재료를 유리 기판 위에 놓고, XPS 연구를 위해 샘플을 Cu 테이프 위에 펼쳤다. UV-visible 흡수 분광계 (GENESYS 10S, Thermo Fisher Scientific)와 FT-IR (Nicolet Is20 spectrometer, Thermo Scientific, USA)을 분석하였다.

[0078] 1-2. 실험결과

[0079] 도 1(a)를 참조하면, Pt 나노입자는 MXene 용액과 혼합된 Pt 염의 조사 동안 TiO_2 @TiC 코어-셸에 증착되었고, PLI 공정 동안 용매 분해에서 생성된 수소 라디칼 ($H\cdot$)에 의해 Pt 이온은 환원되었다.

[0080] 다양한 조사 시간에서 PLI를 통해 합성된 Pt-장식된 TiO_2 @TiC 코어-셸의 결정 구조를 분말 X선 회절 (XRD)을 사용하여 조사한 결과, 도 1(b)와 같이 확인되었다. 에칭 공정을 통해 준비된 $Ti_3C_2T_x$ MXene의 XRD는 이전 보고된 것과 일치하였다 (도 1(b)(i)). $Ti_3C_2T_x$ 결정 구조는 PLI를 사용하여 파괴되었고 루틸 (rutile) TiO_2 및 TiC의 혼합된 상을 형성하였으며, 각각 JCPDS 패턴 번호 21-1276와 32-1383을 사용하여 확인되었다 (도 1(b)(ii)). 더 높은 전력의 펄스 레이저에 의한 더 높은 열에너지는 루틸 구조를 유도하는 경향이 있는 반면, 더 낮은 전력은 아나타제 (anatase) 구조를 생성할 수 있다. 게다가, 다양한 조사 시간에서 합성된 Pt/ TiO_2 @TiC/Pt 샘플의 XRD 패턴에서 TiO_2 @TiC 구조 내 fcc Pt 나노입자(NP) (JCPDS 번호 : 70-2075)의 존재를 확인하였다. Pt/ TiO_2 @TiC/Pt 내 fcc Pt NP의 회절 피크 강도는 조사 시간에 따라 증가했으며, 이는 조사 시간에 따라 Pt NP의 양이 증가했음을 나타낸다 (도 1(b)(iii-v)).

[0081] 또한, 합성된 MXene, TiO_2 @TiC 코어-셸, 및 Pt-장식된 TiO_2 @TiC의 다양한 PLI 지속 시간에 따른 라만 스펙트럼은 도 1(c)와 같이 확인되었다. 약 226, 450 및 728 cm^{-1} 의 주요 특징 피크는 에칭된 $Ti_3C_2T_x$ 에 기인한 것이며, ~728 cm^{-1} 에서 나타나는 넓은 피크는 비화학양론적 TiC_x 때문일 수 있다 (도 1(c)(i)). MXene과 비교하여, MXene의 PLI 재형성 엔지니어링으로 얻은 TiO_2 @TiC의 라만 피크는 약 400 및 600 cm^{-1} 에서 루틸 상 형성을 나타낸다 (도 1(c)(ii)). MXene에 대한 레이저 출력의 영향에 관하여 보고된 바에 따르면, MXene은 높은 레이저 출력에서

열화되어, 루틸, 아나타제 및 자유 카본상을 형성한다. 흥미롭게도, 산화적 손상은 레이저 출력뿐만 아니라 사용되는 파장에 따라 달라진다. 1349 및 1580 cm^{-1} 부근의 추가적인 새로운 피크는 샘플에 존재하는 탄소에 의해 나타나는 무질서한 흑연 (D-band) 및 흑연 (G-band) 구조와 관련이 있다 (도 1(c)(ii)). 게다가, Pt-장식된 TiO_2/TiC 샘플의 라만 스펙트럼은 PLI 시간에 따라 피크 강도가 감소함을 보여주며, 이는 PLI 시간에 따른 Pt 로딩량을 나타낸다 (도 1(c)(iii-v)). 또한, $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플에서는 D 및 G 밴드 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 TiO_2/TiC 코어-셸 표면에 균일하게 장식된 Pt NP로 인해 탄소의 흑연화도나 결합이 노출되기 어렵기 때문이다. XRD 및 라만 분석의 결과를 통해 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 형성이 확인되었다.

[0083] 도 2를 참조하면, 순수 MXene의 UV-vis 스펙트럼은 MAX 전구체의 에칭 후 기능화된 MXene 표면으로부터 예상되는 200 - 275 nm 부근의 넓은 피크를 보여준다. 모든 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플은 225 - 325 nm의 UV 범위에서 높은 흡수를 나타내며, 이는 산화된 MXene의 밴드갭 에너지 때문일 수 있다. MXene의 PLI 재형성에 의해 수득된 TiO_2/TiC 의 경우, MXene 층으로부터 금속 탄화물의 분리에 의해 적색 편이된 MXene 피크로 인식되는 350 nm에서의 넓은 밴드가 관찰되었다. $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 현탁액의 SPR 밴드는 440 및 558 nm의 가시 영역에서 나타나, 콜로이드 용액 내 Pt NP를 나타낸다.

[0085] 도 3을 참조하면, HR-TEM을 사용하여 조사된 샘플의 표면 구조는 2차원 시트 표면의 일반적인 나노입자가 아닌, 에칭된 MXene 나노시트의 PLI 후 새로운 형태의 코어-셸 형태를 나타내었다.

[0087] 도 4를 참조하면, 다양한 PLI 지속 시간에서 제조된 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 HR-TEM 이미지를 확인할 수 있다.

[0088] 보다 상세하게는, $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -5의 HR-TEM 이미지는 약 2 nm의 Pt NP가 구 내부 뿐만 아니라 가장자리에도 분포되어 있음을 보여준다 (도 4(a-d)). 고각 환상 암시야 스캐닝 투과전자현미경 (HAADF-STEM)을 사용하여 더 정확한 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 구조를 확인한 결과, 코어가 TiO_2 이고 셸이 Ti 관련 탄화물 (TiC)인 완전한 코어-셸 구조가 결정되었다 (도 4(e-i)). 게다가, $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -5의 원소 매핑 이미지는 Pt, Ti, O, 및 C 원소가 잘 분포되어 있음을 보여준다 (도 4(e)(ii-v)). 또한, $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -10 (도 4(f,g)) 및 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -20 (도 4(h,i))에 대한 시간이 증가함에 따라 TiO_2/TiC 내 포함된 Pt NP의 크기가 증가한 반면, 코어-셸 구조는 유지되었다. HR-TEM 분석에 따르면, MXene의 2D 시트 구조는 펄스 레이저에 의해 변형되었으며, Pt NP를 로딩한 후에도 동일하게 유지되었다.

[0090] $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 표면 화학 조성을 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행한 결과, 도 5와 같이 나타났다.

[0091] $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ 샘플의 C 1s 영역을 나타낸 도 5(a-c)를 참조하면, 기준 표준 sp^2 C-C 결합의 일반적인 피크는 284.51 eV에서 관찰될 수 있다. 284.51 eV의 피크 면적은 PLI 시간이 5분에서 20분으로 증가함에 따라 증가한다. 게다가, 283.85 및 283.55 eV의 피크는 각각 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -5 (도 5(a))와 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -10 (도 5(b))의 C-Ti에 할당되는 반면, 283 eV 부근의 피크는 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -20 (도 5(c))의 C-Ti에 할당되지 않았다. 상기의 데이터를 고려하면, TiO_2 는 2D MXene 변형에 의해 코어로 형성되는 반면, 펄스 레이저가 탄소 결합을 끊어 탄소는 점차적으로 완전한 그래핀 층을 형성함에 따라 탄화물 셸을 형성한다. PLI 동안 sp^2 방향족 탄소수가 증가하는 반면, -OH/=O 기의 수는 감소하는데, 이는 그래핀 옥사이드(GO)의 감소와 탄소 결합 내 결합으로 인한 유의한 변형을 나타낸다.

[0092] $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -5의 Pt 4f에서, 70.99 및 74.43 eV의 결합 에너지(binding energy, BE) 피크는 Pt^0 의 $4f_{5/2}$ 및 $4f_{7/2}$ 에 기인한다 (도 5(d)). $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -10 (도 5(e)) 및 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{TiC}/\text{Pt}$ -20 (도 5(f))의 Pt 4f에 나타난

바와 같이, BE가 더 높은 두 쌍의 피크 (71.33 및 71.92; 76.64 및 77.01 eV)가 각각 PtO 또는 Pt(OH)₂로서 Pt²⁺ 및 PtO₂로서 Pt⁴⁺의 4f_{5/2}와 4f_{7/2} 피크에 기인한다. 게다가, Pt⁴⁺의 4f_{5/2}와 4f_{7/2} 피크에서 다른 희미한 피크가 관찰되었다 (도 5(d-f)).

[0093] 디컨볼루션된 Ti 2p의 XPS 스펙트럼은 일반적인 MXene 피크와는 약간 다르다 (도 5(g-i)). Ti-C 결합의 Ti 2p_{3/2} (456.73 eV) 와 Ti 2p_{1/2} (462.64 eV) 비율은 감소하는 반면, Ti-O 결합의 Ti 2p_{3/2} (456 - 460 eV) 와 Ti 2p_{1/2} (462 - 466 eV) 비율은 PLI 시간이 5분에서 10분으로 증가함에 따라 증가한다 (도 5(g,h)). 또한, Pt/TiO₂@TiC/Pt-20의 경우, C 1s와 같이 Ti-C 피크와 관련된 어떤 피크도 관찰되지 않았다 (도 5(i)). Ti-O 결합의 존재는 TiO₂의 향상에 의해 확인되었다. Ti³⁺ 및 Ti⁴⁺의 존재는 Ti₃C₂O_x, Ti₃C₂(OH)_x, 및 Ti₃C₂OH-H₂O의 형성을 초래할 수 있다. 398.7, 400.2, 401.3, 및 404.2 eV에서의 N 1s 스펙트럼 피크는 각각 C-N=C, N-(C)₃, C-N-H 결합, 및 피롤 및 피리딘 N의 π 여기에 기인한다.

[0095] <실험예 2> 전기화학 및 광전기화학적 특성 분석

[0096] 2-1. 실험방법

[0097] CHI 708E 모델 전기화학 분석기 (CH Instruments, Inc.)를 사용하여 전기화학 특성을 조사하였다.

[0098] 먼저, Pt/TiO₂@TiC/Pt 샘플 2.0 mg을 30분 동안 초음파 처리하여 250 μL의 탈이온수, 250 μL의 에탄올 및 40 μL의 나피온 (Nafion) 용액에 분산시켜 균일한 잉크를 수득하였다. 다음 잘 분산된 촉매 잉크 (~540 μL)를 카본 클로스 (carbon cloth, CC, 1×1 cm²)에 드롭 코팅하고 주변 온도에서 공기 건조시켰다. 카본 클로스는 친수성과 전도 특성을 개선하기 위해 약 하루 동안 0.5 M H₂SO₄에 침지하여 전처리되었다. 모든 전기화학 실험은 1.0 M KOH 전해질에서 Pt 선, Hg/HgO 및 촉매 코팅된 카본 클로스가 각각 상대 전극, 기준 전극 및 작동 전극인 삼전극 반쪽 셀 모델을 사용하여 수행되었다. 기준 전극으로 Hg/HgO로 측정된 모든 전위는 하기 식 1의 관계를 사용하여 가역 수소 전극 (reversible hydrogen electrode, RHE)으로 참조되었다:

[0099] <식 1>

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{\text{Hg/HgO}}$$

[0101] 여기서, E_{Hg/HgO}는 측정된 전위, 1.0 M KOH의 pH는 ~14, 및 E[°]_{Hg/HgO}는 Hg/HgO 기준 전극 전위로 ~0.098 V 이다.

[0102] 광전기화학 실험을 위해, UV 차단 필터를 가진 300-W Xe 램프 조사 하에서 상술한 전기촉매 절차를 수행하였다. 광 조사력은 약 100 mW/cm⁻² 이었다.

[0104] 2-2. 실험결과 - 전기화학적 특성

[0105] 합성된 Pt/TiO₂@TiC/Pt 샘플의 전기화학적 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER) 활성을 1.0 M KOH 전해질에서 3 전극 어셈블리를 사용하여 평가되었으며, 그 결과 LSV 곡선은 5 mV/s에서 검사되었다 (도 6(a)).

[0106] 먼저, HER 활성에서 PLI 지속 시간의 영향을 조사한 결과, 도 6(b)에 나타난 바와 같이, 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매는 10 mA·cm⁻²에서 58 mV의 더 작은 과전압 (η₁₀)으로 우수한 전기화학적 HER 성능을 나타내었고, 이는 상업적 Pt/C (56 mV)와 비슷하지만, Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 (67 mV), Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 (150 mV), 및 TiO₂@TiC 코어-셸 (580 mV) 보다 훨씬 낮았다. 따라서, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 향상된 전기화학적 HER 성능은 Pt 및 TiO₂@TiC 코어-셸의 화학적 시너지 효과에 기인할 수 있다. TiO₂@TiC 코어-셸 구조에 더 적은 양의 Pt 로딩은 HER 활성을 현저하게 증가시킬 수 있는 표면 특성 및 전하 분포를 변경함으로써 표면 활성 부위의 고유 활성을 향상시킬 수 있다. 대조적으로, PLI 시간을 증가시키면 Pt 양이 증가하지만, HER 활성은 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 >

Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 > Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 > TiO₂@TiC 순으로 감소하는데, 이는 더 높은 PLI 시간에서 응집된 Pt 중에 의해 접근 가능한 활성 부위가 제한되기 때문이다.

[0107] 도 6(c)를 참조하면, 식 $\eta = b \log(j)$ (여기서 b 는 Tafel 기울기 값)에 따라, LSV 곡선으로부터 도출된 Tafel 플롯 및 기울기를 확인할 수 있다. 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매는 순수 TiO₂@TiC (239.09 mV/dec), Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 (75.42 mV/dec), 및 Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 (161.57 mV/dec)의 Tafel 기울기 값보다 더 작은 66.17 mV/dec 값이지만, 상업적 Pt/C (62.45 mV/dec)와는 필적할만한 값을 보여주는데, 이는 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 전기촉매의 우수한 HER 역학 (kinetics)을 의미한다. 또한, Tafel 기울기 값은 수소 생산과 관련된 HER 메커니즘에 대한 정보를 제공한다. 알칼리성 용액에서 수소 생산과 관련된 세 가지 가능한 HER 단계는 하기 식 1 내지 3과 같다:

[0108] Tafel : $^*H_{ads} + ^*H_{ads} \rightarrow 2M + H_2$ (화학적 탈착, 30 mV/dec) (1)

[0109] Heyrovsky : $H_2O + ^*H_{ads} + e^- \rightarrow ^*M + H_2 + OH^-$ (전기화학적 탈착, 40 mV/dec) (2)

[0110] Volmer : $^*M + H_2O + e^- \rightarrow ^*H_{ads} + OH^-$ (방정 공정, 120 mV/dec) (3)

[0111] 여기서, $^*H_{ads}$ 는 전기촉매의 표면에 흡착된 H₂ 원자이고, $^*M$ 은 활성 표면 부위이다.

[0112] 상기 반응 단계를 기반으로, Volmer-Heyrovsky 및 Volmer-Tafel을 통해 두 가지 HER 경로가 가능하며, 여기서 Volmer는 두 경로의 공통된 단계이다. 최적 촉매에 대해 얻은 Tafel 기울기에 따르면, Volmer-Heyrovsky는 속도 결정 단계로서 Heyrovsky와 함께 가능한 HER 메커니즘이다. Sabatier의 원리에 따르면, $^*M$ 및 $^*H_{ads}$ 사이의 상호 작용은 H₂를 방출하기 위해 너무 강하거나 너무 약하지 않아야 한다. Pt가 HER 반응에 널리 사용된다는 것은 널리 알려진 사실인데, H 원자는 대개 이러한 상호 작용으로 Pt 표면에 흡착되기 때문에 자유롭게 반응하여 H₂ 기체를 형성하는 반응에 실제로 참여하지 않는다 (즉, H 원자는 격자 내에 존재하는 대신에 Pt 원자 결정 격자의 꼭대기에 위치할 것이다). 상기 세 가지 반응에서 볼 수 있듯이, 촉매 현상은 HER의 산성 매질과 비교할 때 알칼리성 매질에서 달성하기 어려운 촉매의 고유의 표면 화학 및 전자 구조에 강하게 의존한다. 일부 이론적 연구 또한 H₂O 해리 및 수소 결합 에너지가 알칼리성 매질에서 더 나은 촉매 성능을 달성하기 위해 모니터링해야 하는 두 가지 주요 매개변수임을 입증하였다. 따라서, 어떤 촉매는 표면에 흡착된 물 분자를 해리시키는 데 더 나은 능력을 가지며 생성된 수소 중에 대한 우수한 결합 능력은 알칼리성 매질에서 더 나은 HER 촉매 작용을 야기할 것이다. Pt NP 장식된 TiO₂@TiC의 경우, 최적 Pt 함량은 더 나은 수소 결합을 돕고, TiO₂@TiC는 물 분자의 흡착을 촉진한다. 게다가, XPS 분석에 의해 확인된 바와 같이, 표면에 Ti⁴⁺ 및 Ti³⁺ 공극 상태의 존재는 물의 산소 고립쌍과 양으로 전하된 Ti 양이온 사이의 반데르발스 상호작용을 통한 물 흡착을 촉진한다.

[0113] 도 6(d)를 참조하면, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5는 0.04 V에서 ~2.5 A/g의 높은 질량 활성을 보였다. 또한, 합성된 샘플의 고유 촉매 활성을 이해하고 평가하기 위해 활성 부위 및 전환 빈도 (turnover frequency, TOF)를 계산하였다. 먼저, $n = Q_s/F$ 관계를 이용하여 50 mV/s 에서 RHE 대비 -0.8 - 0.5 V의 전위 범위에서 1.0 M KOH에서 획득한 CV 프로파일로부터 접근 가능한 활성 표면 부위의 수 (n)를 계산하였다. 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매에 대한 계산된 n 값은 약 0.000404 mol · cm⁻²로, Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 (0.000237 mol · cm⁻²), Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 (0.0000721 mol · cm⁻²), 및 TiO₂@TiC (0.0000718 mol · cm⁻²) 보다 더 높았다. 따라서, 접근 가능한 활성 표면 부위의 수가 많을수록 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 샘플의 향상된 HER 활성을 만족시킨다.

[0114] 그 다음, TOF를 계산한 결과, 도 6(e)를 참조하면, 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 추정된 TOF 값은 $\eta = 0.2$ V 에서 5.15 s⁻¹로, 이는 각각 Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 (2.84 s⁻¹), Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 (0.33 s⁻¹) 및 TiO₂@TiC (0.01 s⁻¹)의 1.8, 15.6, 및 515 배 더 높다. 따라서, 획득한 활성 부위, 질량 활성 및 TOF 결과는 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매가 본질적인 촉매 거동을 상당히 향상시켜 실질적인 수소 생산을 제공함을 보여준다. 도 6(f)를 참조하면, 전기화

학적 수소 생산과 관련된 반응 경로 메커니즘을 확인할 수 있다.

- [0116] 전기화학 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 HER 동안 전자 이동의 역학을 명확히 하기 위해 테스트되었다.
- [0117] 도 7(a)에 나타난 바와 같이, EIS 분석 결과 -0.062 V vs. RHE 에서 Nyquist 플롯을 확인할 수 있다. Pt/TiO₂@TiC/Pt 샘플의 Nyquist 플롯은 Z-view 소프트웨어에 의해 맞춰졌고 2개의 저항 (R_s 및 R_{ct} 는 각각 직렬 및 전하 이동 저항임)과 하나의 커패시턴스 (capacitance, C_{dl})가 있는 Randles 모델의 등가 회로가 제공되었다. 제작된 전기촉매 중, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5는 Pt/TiO₂@TiC/Pt-10 (~ 3.08 Ω), Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 (~ 11.41 Ω) 보다 더 작은 ~ 1.91 Ω 의 전하 이동 저항 (R_{ct}) 값을 나타내지만, 상용 Pt/C (~ 1.7 Ω)와 비교할만한, 전극 표면과 전해질 사이의 우수한 전자 이동 역학을 나타낸다.
- [0118] 다양한 전위에서 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5에 대한 Nyquist 플롯을 나타낸 도 8을 참조하면, 인가 전위가 증가함에 따라 R_{ct} 값이 감소하였는데, 이는 향상된 수소 발생으로 인해 HER 중간체의 높은 흡착을 나타낸다.
- [0119] HER 촉매 반응 동안 전자 수명 (electron lifetime, τ_e)에 관한 정보를 제공하는 임피던스 분석의 Bode 플롯을 나타낸 도 7(b)를 참조하면, 최적의 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5에 대한 관계 ($\tau_e = 1/2 \pi f_{max}$, 여기서 f_{max} 는 최대 피크의 주파수)를 사용하여 계산된 τ_e 값은 8.91초로, 다른 샘플보다 더 낮은 이완 시간을 보여준다.
- [0120] 또한, 전기화학적 이중층 커패시턴스 (C_{dl})는 전기화학적으로 접근 가능한 표면적 (electrochemical surface area, ECSA)에 대해 알기 위해 다양한 스캔 속도에서 비-패러데이 전위 창 영역의 CV 프로파일로부터 측정되었다. 그 결과, 도 7(c)를 참조하면, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5, Pt/TiO₂@TiC/Pt-10, Pt/TiO₂@TiC/Pt-20, 및 TiO₂@TiC에 대한 추정된 C_{dl} 값은 각각 9.97, 4.42, 0.77, 및 0.54 mF/cm^2 였다. C_{dl} 값은 ESCA와 직접 관련이 있다. 따라서, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 높은 C_{dl} 값은 전기화학적 HER 활성의 속도를 촉진하는 풍부한 표면-활성 부위를 의미한다.
- [0121] 전기 촉매의 안정성은 상업적 응용에서 촉매의 실현 가능성을 결정하는 데 필수적인 매개변수이다. 이에, 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매의 전기화학적 HER 안정성은 -1.07 V vs. Hg/HgO 에서 50 시간 동안 벌크 전기분해 실험을 이용하여 테스트되었다. 그 결과, 도 7(d)를 참조하면, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5는 초기 HER 활성의 약 20%가 손실된 50시간 종료 시점에서 전류 밀도가 약간 감소한 HER에서 우수한 전기화학적 내구성을 상응하게 보여주었다. 전기분해 실험에서, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 HER 활성 손실이 약 20% 감소한 것은 전기분해 동안 촉매가 응집되어 활성 부위가 차단되었기 때문일 수 있다.
- [0122] 또한, 도 9를 참조하면, 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매의 구조적 안정성을 FE-SEM 분석을 사용하여 평가하여, 50 시간의 장기 전기화학적 HER 활성 후에도 입자가 조금 더 응집된 것 외에 전체적으로 초기 표면 구조의 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매가 유지됨을 확인하였다.
- [0123] 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 개선된 HER 성능은 하기 표 1과 같이, 이전에 보고된 MXene 유래 및 탄소 물질의 활성과 예외적으로 경쟁한다.

표 1

Materials	Method	Substrate	Overpotential (mV) @ 10 mAcm ⁻²	Tafel (mVdec ⁻¹)
Pt/TiO ₂ @TiC/Pt	PLI	Carbon cloth	58	66.17
Pt- Ti ₃ C ₂ T _x MXene	Etching & underpotential deposition	glassy carbon electrode (GCE)	30	34.8
NiTe ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	Etching & hydrothermal	GCE	241	109
CoTe ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	Etching & hydrothermal	GCE	200	95
MoS ₂ QDs/Ti ₃ C ₂ T _x	Etching & hydrothermal	GCE	220	72
Pd@MoS ₂ /Mo ₂ TiC ₂ T _x	Etching & pyrolysis	GCE	92	60
S doped Nb ₄ C ₃ T _x	Etching & hydrothermal	GCE	118	104
P, W co-doped Co ₃ N	Hydrothermal and nitridation with NH ₃	Ni foam	41	40
Rh-N/S codoped hollow carbon sphere	Hydrothermal and pyrolysis	Carbon paper	72	106.5

[0124]

[0126]

2-3. 실험결과 - 광전기화학적 특성

[0127]

전기촉매의 광활성 성능을 입증하기 위해, Pt 염과 함께 MXene의 PLI를 통해 합성된 Pt 장식된 TiO₂@TiC 코어-셸의 전기화학적 HER 활성을 100 mW/cm²의 전력 출력의 Xe 램프 조명 하에서 수행하여, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0128]

도 10(a)를 참조하면, 조명 아래 HER 편광 곡선을 확인할 수 있다. 상업 Pt/C의 LSV 곡선은 광학적 특성이 약하기 때문에 동일하게 유지되었다. 그러나, 도 10(b)를 참조하면, TiO₂@TiC 및 Pt/TiO₂@TiC/Pt 샘플에서 급격한 HER 활성의 향상은 과전압의 동시 감소에 의해 드러났다. 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 촉매는 10 mA · cm⁻²에서 48 mV의 최저 과전압을 나타내는 반면, 상업적 Pt/C는 55 mV를 나타낸다. 결과적으로, Tafel 기울기 값 또한 감소하고, 촉매는 빛 조사가 없는 경우보다 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5에 대해 약 10 mV/dec 더 낮았다. 따라서, 합성된 전기촉매에 대한 획득된 Tafel 기울기는 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5, Pt/TiO₂@TiC/Pt-10, Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 및 TiO₂@TiC에 대해 각각 54.03, 64.05, 124.49, 및 391.17 mV/dec 였다 (도 10(c)).

[0129]

특히, 빛 조사 하에서 HER 활성의 현저한 향상은 밴드 에너지와 전하 캐리어를 포함한 광학 및 전자 특성의 특징을 가지는 전기촉매의 반도체 거동 때문일 수 있다. 게다가, 빠른 전하 이동 역학은 최적 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5 샘플이 도 10(d)에 제시된 다른 전기촉매와 비교하여 가장 낮은 R_{ct} 값을 보여, 더 높은 수소 발생을 초래함을 확인하였다. 그러나, XPS 스펙트럼으로부터 Pt/TiO₂@TiC/Pt-5, Pt/TiO₂@TiC/Pt-10, Pt/TiO₂@TiC/Pt-20 및 TiO₂@TiC에 대하여 관찰된 밴드 에너지 갭 값은 각각 3.20, 3.29, 3.35, 및 3.43 eV로, Pt/TiO₂@TiC/Pt-5의 좁은 밴드 갭이 더 많이 가시광선을 흡수할 수 있음을 나타낸다 (도 10(e-h)).

[0130]

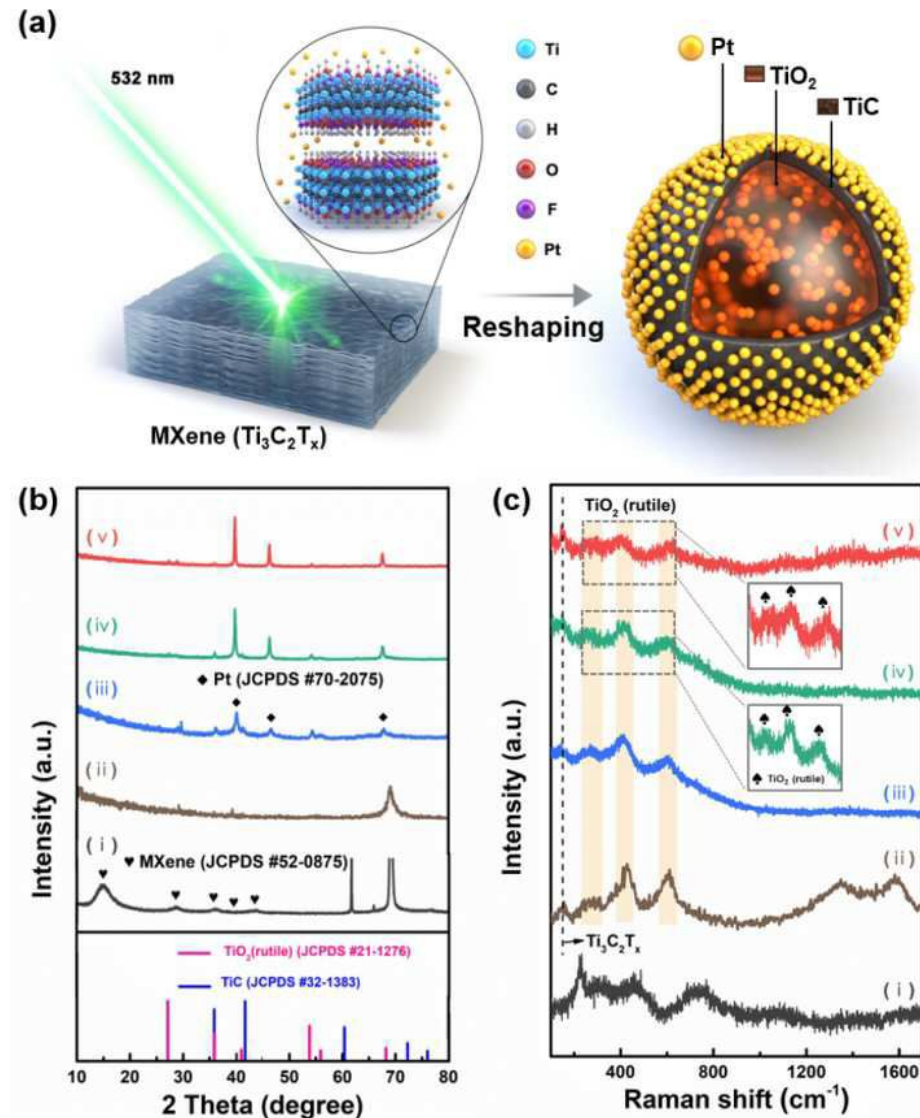
HER 실험을 위한 광전기화학 설정의 실제 그림 표현을 도 11을 통해 확인할 수 있으며, 이는 대량 생산을 위해 스케일-업될 수 있다.

[0132]

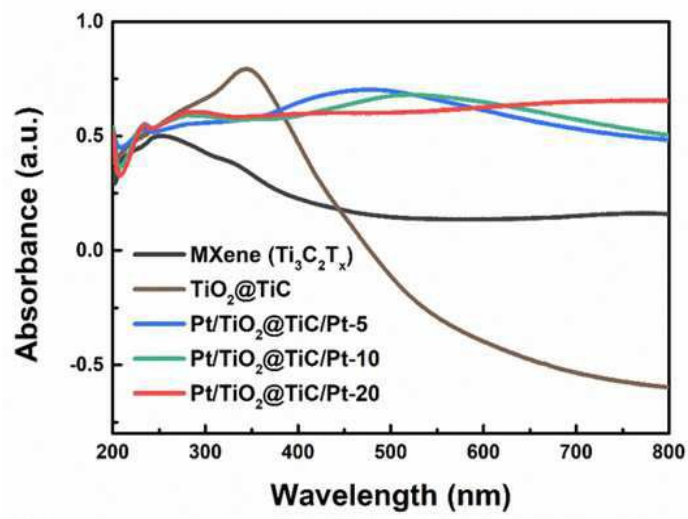
이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

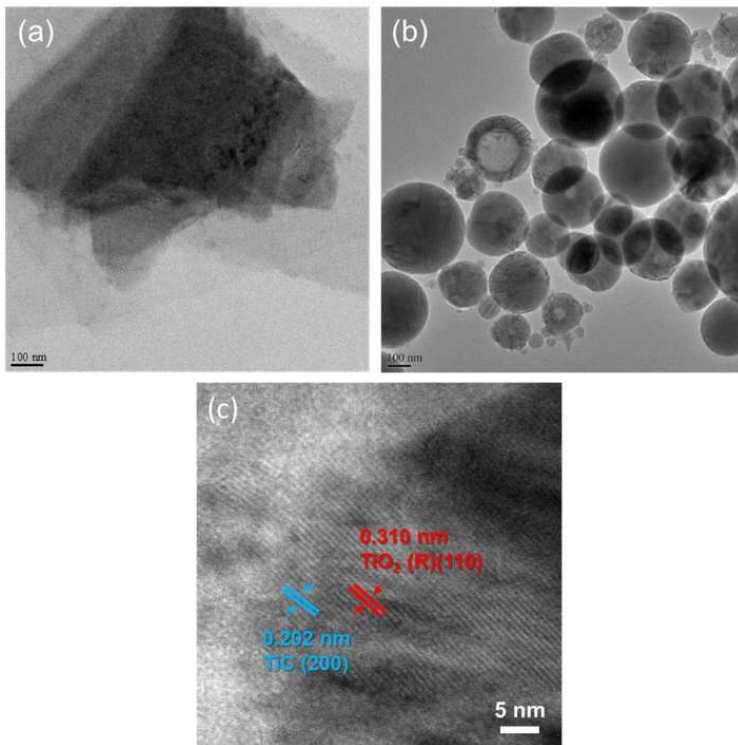
도면1



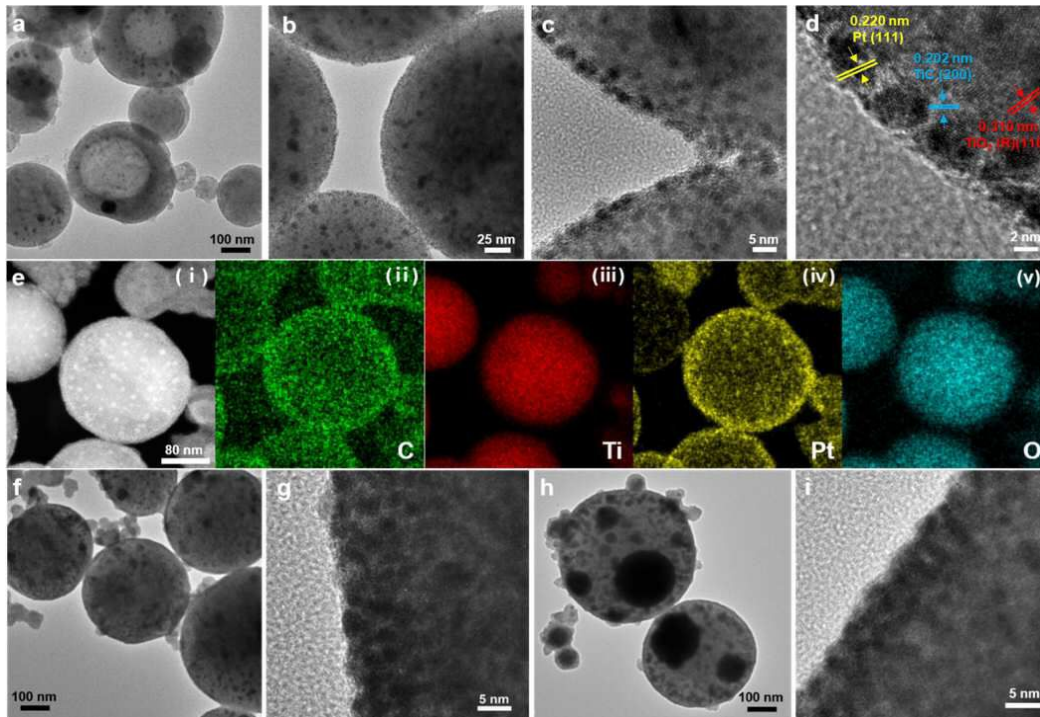
도면2



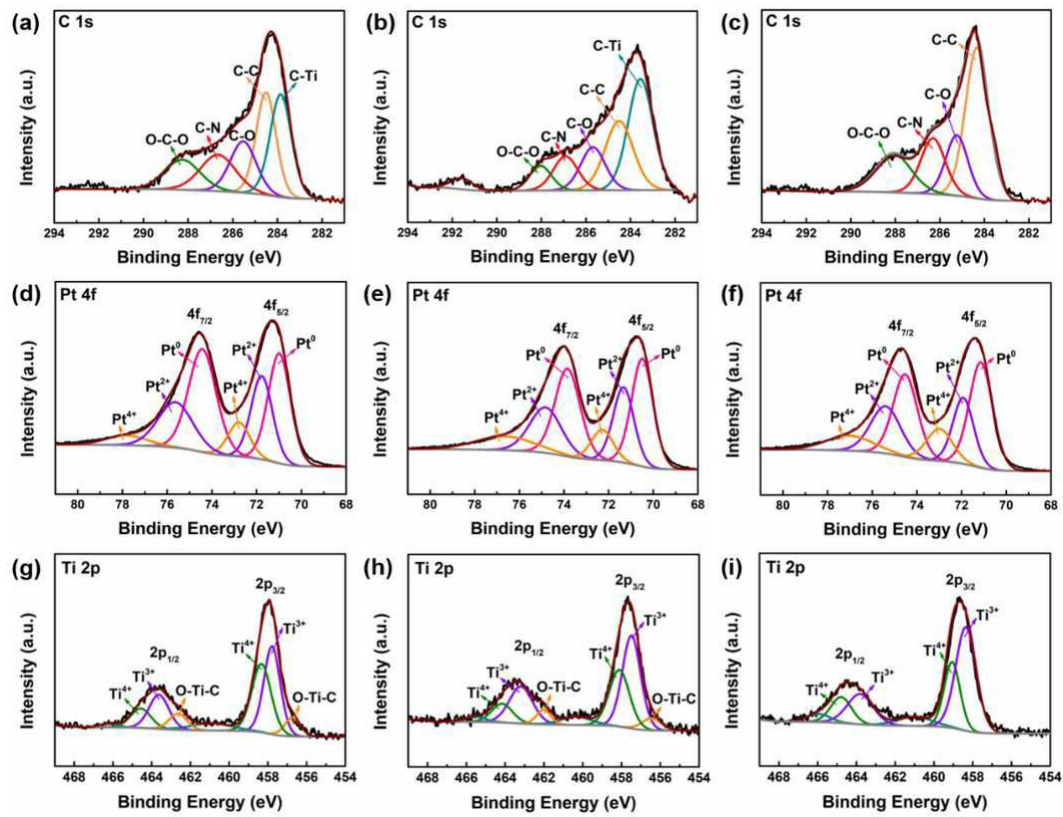
도면3



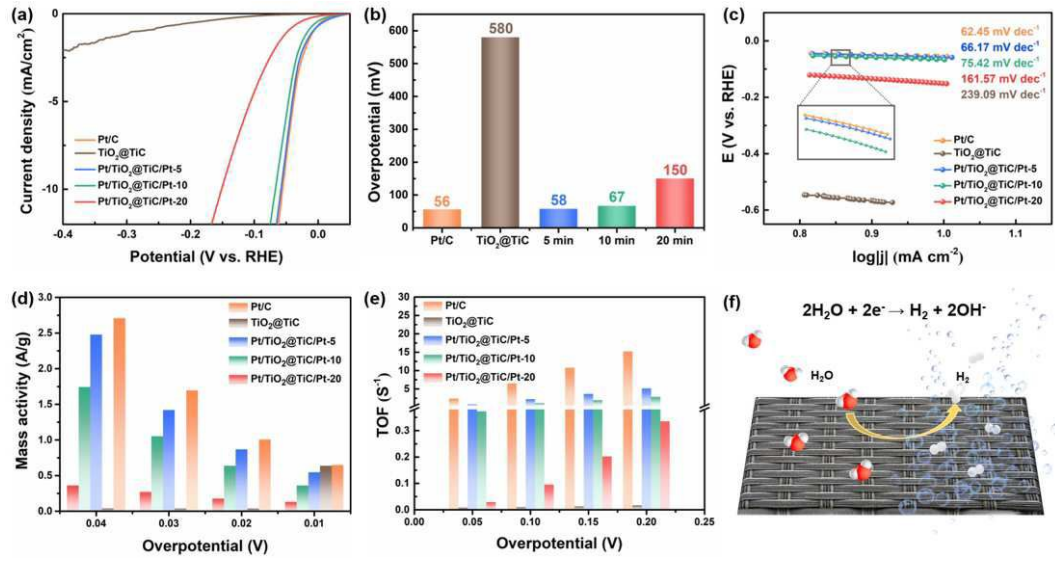
도면4



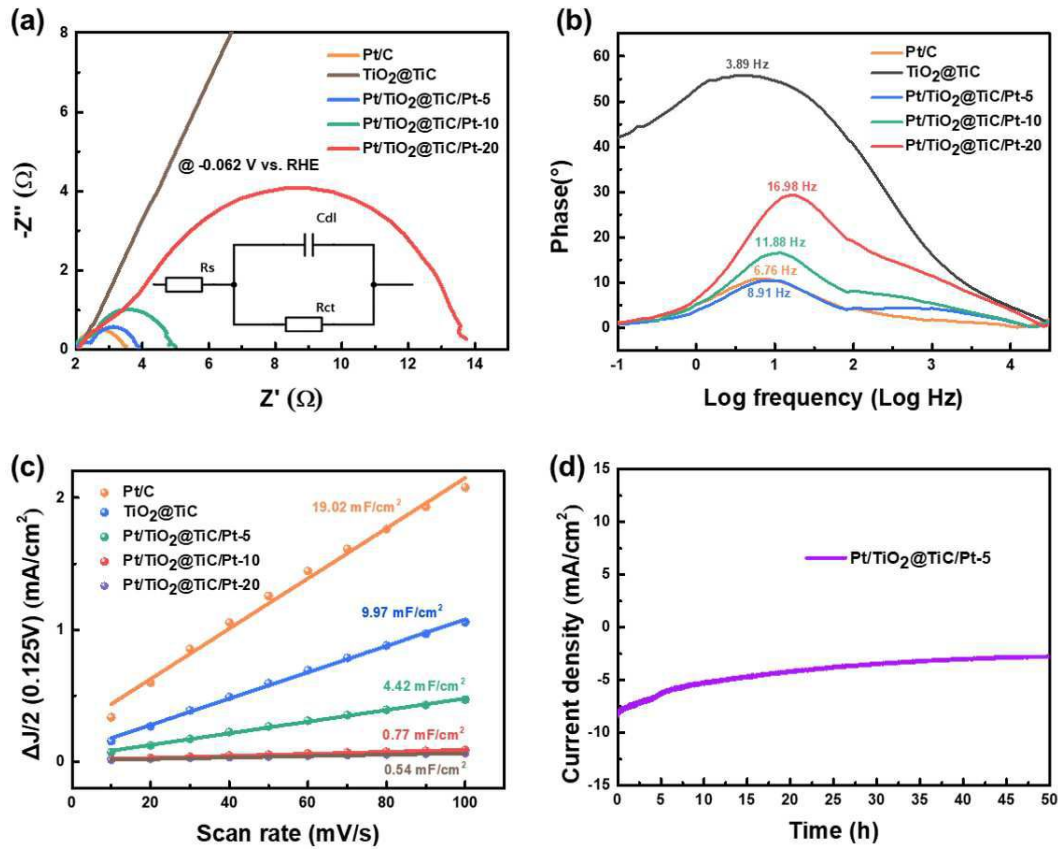
도면5



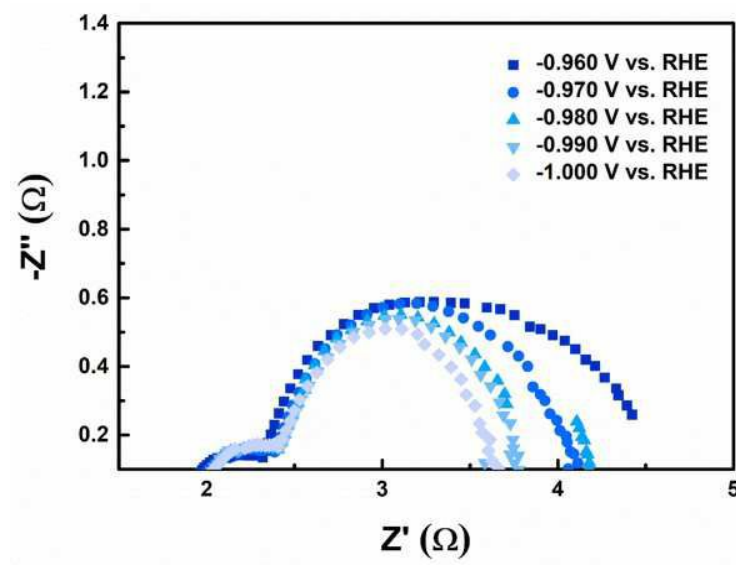
도면6



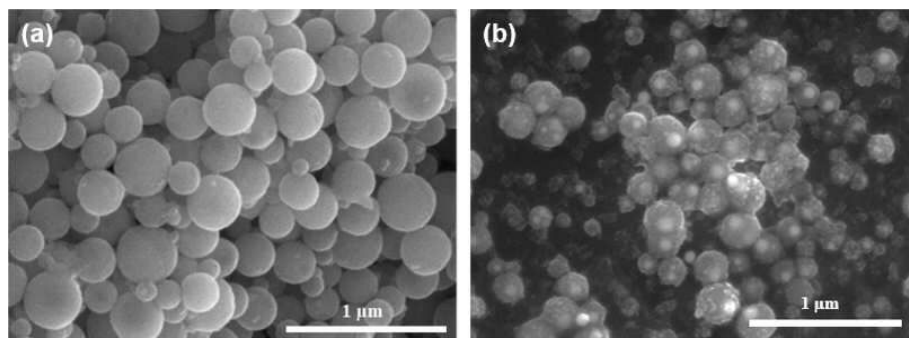
도면7



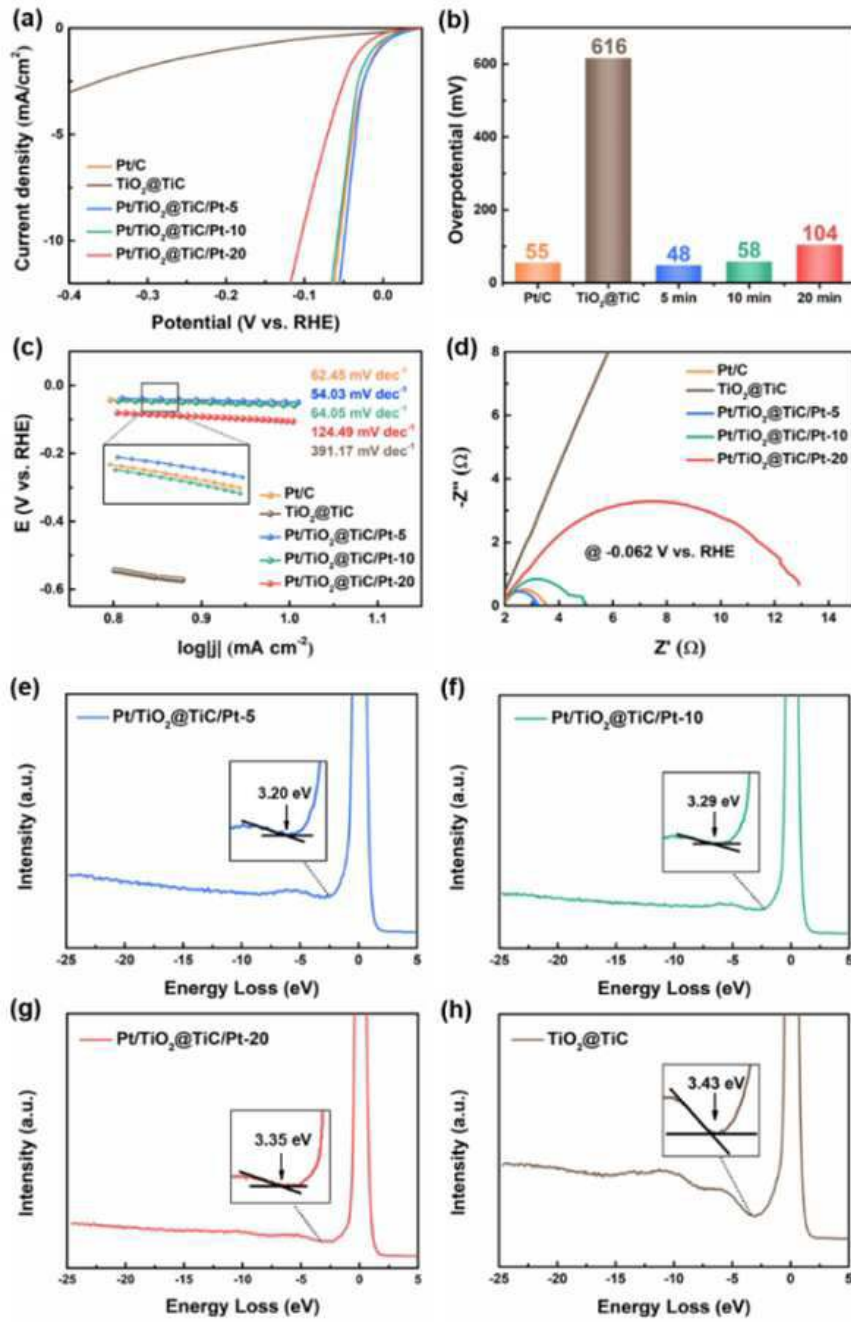
도면8



도면9



도면10



도면11

