

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0046324

(43) 공개일자 2024년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/34 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01) B01J 27/22 (2006.01)

B01J 35/00 (2024.01) B01J 35/60 (2024.01)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/06 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

C25B 11/091 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/342 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0124011

(22) 출원일자 2022년09월29일

심사청구일자 2022년09월29일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

진시아오안

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동)

(74) 대리인

특허법인 플러스

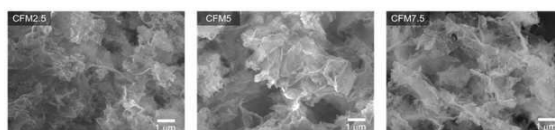
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 재적층된 혼성나노시트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 박리된 2차원 단일층의 나노시트 간의 제조합을 통한 혼성나노시트의 다공성 및 표면활성자리의 극대화로 비표면적을 현격히 향상시킬 수 있고 이를 통해 현격히 우수한 촉매 효율을 달성할 수 있어서 종래 상용화된 촉매로서의 루테튬/이리듐계 귀금속물질을 대체할 수 있는 전기화학촉매를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 27/22 (2013.01)
B01J 35/33 (2024.01)
B01J 35/61 (2024.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163980
과제번호	2020R1A2C3008671 (2022-11-0166)
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 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345354069
과제번호	2022R1I1A1A01073032 (2022-11-1018)
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	다공성 금속-유기/무기골격체의 구조안정화를 통한 고성능 촉매/전극소재 합성법 개
발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 제조하는 제1단계;

박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 제조하는 제2단계; 및

상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 혼성화하는 제3단계; 를 포함하는 재적층된 혼성나노시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는,

박리화된 단일층의 CoFe-LDH 나노시트인 것을 특징으로 하는 재적층된 혼성나노시트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는,

MXene 나노시트인 것을 특징으로 하는 재적층된 혼성나노시트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제3단계는 정전기적 인력으로 재적층함으로써 혼성나노시트의 다공성이 극대화되는 것을 특징으로 하는 재적층된 혼성나노시트의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 1: 0.01 내지 0.1의 중량비로 혼성화되는 것을 특징으로 하는 혼성나노시트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 +30mV ~ +50mV의 양전하를 띠고,

상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 -43mV ~ -63mV의 음전하를 띠며,

상기 제3단계에서 전하평형을 맞추기 위하여 Na_2CO_3 를 첨가하는 것을 특징으로 하는 혼성나노시트의 제조방법.

청구항 7

박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트 및 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 정전기적 인력으로 혼성화된 재적층된 혼성나노시트.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.5 ~ 1.0 nm이며,

상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트의 두께는 1.0 ~ 1.6 nm인 것을 특징으로 하는 재적층된 혼성나노시트.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 CoFe-LDH 나노시트이며,

상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 MXene 나노시트인 것을 특징으로 하는 재적층된 혼성나노시트.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 재적층된 혼성나노시트를 포함하는 전기화학촉매.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 재적층된 혼성나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 박리된 나노시트의 재조합을 통한 나노시트의 다공성 및 표면활성자리의 극대화로 인해 현저히 우수한 촉매 효율을 달성할 수 있어서 종래 상용화된 촉매로서의 루테튬/이리듐계 귀금속물질을 대체할 수 있는 재적층된 혼성나노시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 화석연료의 고갈과 환경오염으로 인해 이를 해결하기 위한 신재생에너지분야 연구가 많이 진행이 되고 있다. 그 중에서도 물 전해조 및 금속 공기전지를 포함한 다양한 에너지 저장/생산 장치가 미래의 에너지장치로 주목 받고 있다. 그러나 이러한 장치를 효과적으로 사용하기 위해서는 촉매물질이 필요한데 현재 상용화 되고 있는 촉매물질은 자원이 한정되어 있으며 고가의 이리듐/루테튬과 같은 귀금속계 물질이 사용되고 있다. 이에 따라 귀금속 촉매를 대체하기 위해서 경제성과 더불어 높은 촉매활성 및 안정성을 가지는 효율적인 촉매물질에 대한 연구가 시급하다. 이와 같은 노력의 일환으로 최근 저렴하면서도 자원이 풍부한 이중층 수산화물 구조체 (Layered Double Hydroxide; LDH)가 특히 주목받고 있다.

[0004] 이중층 수산화물 구조체는 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)형 물질로도 알려져 있으며 평면 구조의 음이온성 점토의 한 종류로서 양이온 층과 이온교환이 가능한 음이온의 이중층으로 구성되어 있다. 최근 LDH 구조체가 다양한 종류의 금속의 도입과 조성의 변화가 가능하여 흡착제와 불균일계 촉매 및 전 구체로의 활용 방안이 대두되어 큰 주목을 받고 있다.

[0005] 다만, 이와 같은 이중층 수산화물 구조체는 저렴한 가격과 우수한 촉매활성을 가지는 것은 별론으로, 낮은 전기

전도도로 인해 촉매활성을 극대화하고 안정성을 유지하는데에는 한계가 있어서 실제 고가의 귀금속 촉매를 대체하기에는 제한이 있다.

[0007] 이에 따라, 이중층 수산화물 구조체의 안정성과 촉매활성을 보완하고 이중층 수산화물 구조체가 가지고 있는 내재적인 장점을 극대화함으로써 이중층 수산화물 구조체의 특성을 충분히 이용할 수 있도록 상술한 문제점을 개선하여 촉매로서의 활용도를 극대화시킬 수 있는 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 10-2011-0045282(2011년05월04일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 박리된 2차원 단일층의 나노시트 간의 재조합을 통한 혼성나노시트의 다공성 및 표면활성자리의 극대화로 비표면적을 현저히 향상시킬 수 있는 재적층된 혼성나노시트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 이를 통해 현저히 우수한 촉매 효율을 달성할 수 있어서 종래 상용화된 촉매로서의 루테튬/이리듐계 귀금속물질을 대체할 수 있는 전기화학촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 제조하는 제1단계, 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 제조하는 제2단계 및 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 혼성화하는 제3단계를 포함하는 재적층된 혼성나노시트의 제조방법을 제공한다

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는, 박리화된 단일층의 CoFe-LDH 나노시트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는, MXene 나노시트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 제3단계는 정전기적 인력으로 재조합하여 재적층함으로써 혼성나노시트의 다공성이 극대화되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 제3단계는 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 1: 0.01 내지 0.1의 중량비로 혼성화되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 +30mV ~ +50mV의 양전하를 띠고, 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 -43mV ~ -63mV의 음전하를 띠며, 상기 제3단계에서 전하평형을 맞추기 위하여 Na_2CO_3 를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트 및 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 정전기적 인력으로 재적층된 혼성나노시트를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.5 ~ 1.0 nm이며, 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트의 두께는 1.0 ~ 1.6 nm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 CoFe-LDH 나노시트이며, 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 MXene 나노시트인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상술한 제적층된 혼성나노시트를 포함하는 전기화학촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 박리된 2차원 단일층의 나노시트 간의 제조합을 통한 혼성나노시트의 다공성 및 표면활성자리의 극대화으로 비표면적을 현격히 향상시킬 수 있고 이를 통해 현격히 우수한 촉매 효율을 달성할 수 있어서 종래 상용화된 촉매로서의 루테튬/이리듐계 귀금속물질을 대체할 수 있는 전기화학촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제적층된 혼성나노시트의 비표면적 분석실험을 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제적층된 혼성나노시트의 전자주사현미경이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 제적층된 혼성나노시트의 투과전자현미경-원소매핑 데이터이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제적층된 혼성나노시트의 이미지 및 전위 데이터이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 박리화된 나노시트들의 AFM 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 제적층된 혼성나노시트의 oxygen evolution reaction (OER) 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0029] 상술한 것과 같이 종래 이중층 수산화물 구조체를 이용한 촉매는 안정성 문제와 촉매효율을 극대화시킬 수 없는 문제 등이 있어 실제 활용에 제한이 있다.

[0030] 이에 따라, 본 발명은 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 제조하는 제1단계, 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 제조하는 제2단계 및 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 혼성화하는 제3단계를 포함하는 제적층된 혼성나노시트의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.

[0031] 이를 통해, 본 발명은 박리된 2차원 단일층의 나노시트 간의 제조합을 통한 혼성나노시트의 다공성 및 표면활성자리의 극대화로 비표면적을 현격히 향상시킬 수 있고 이를 통해 현격히 우수한 촉매 효율을 달성할 수 있어서 종래 상용화된 촉매로서의 루테튬/이리듐계 귀금속물질을 대체하여 산업적/경제적 활용도를 극대화시킬 수 있다.

[0033] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 따른 제적층된 혼성나노시트의 제조방법에 대해 설명한다.

[0034] 본 발명에 따른 제적층된 혼성나노시트의 제조방법 제1단계는 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 제조하는 단계이다.

[0035] 상기 이중층 수산화물 구조체는 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)형 물질로도 알려져 있으며 평면 구조의 음이온성 점토의 한 종류로서 양이온 층과 이온교환이 가능한 음이온의 이중층으로 구성되어 있다. 최근 LDH 구조체가 다양한 종류의 금속의 도입과 조성의 변화가 가능하여 흡착제와 불균일계 촉매 및 전 구체로의 활용 방안이 대두되어 큰 주목을 받고 있다. 이에 본 발명은 상기 이중층 수산화물 구조체로 본 발명의 목적에 부합하는 공지

의 통상적인 물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어 CuFe, NiCo, NiFe, ZnFe, NiAl, CoAl, MgAl, CuCr, ZnCr 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있고 보다 바람직하게는 이중층 수산화물 구조체로서 CoFe-LDH를 사용할 수 있다.

[0036] 종래 대부분의 이중층 수산화물 구조체를 이용한 촉매물질 개발연구에서는 이중층 수산화물 구조체를 결정성장시키는 방법으로 합성하여 이중층 수산화물 구조체가 매우 두껍게 쌓였으며 그 성능향상에 한계가 있었다. 이에 본 발명은 상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트를 후술할 전도성 금속탄화물 나노시트에 혼성화물질로 사용함으로써 정전기적으로 재조합하여 다공성이 훨씬 극대화된 촉매물질을 합성함으로써 종래 촉매 효율의 한계를 극복할 수 있다.

[0037] 보다 구체적으로 도 1을 참조하면, 질소 흡탈착 비표면적 분석 결과를 통해 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트는 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 대비 더 큰 비표면적을 갖는 것을 알 수 있다. 상기 제1단계에서 제조한 이중층 수산화물 나노시트에 후술할 제2단계의 전도성 금속탄화물 나노시트를 혼성화 하면서 이중층 수산화물 구조체 간의 적층을 최소화시켜 다공성이 극대화되기 때문이다.

[0038] 이를 위해 상기 제1단계의 이중층 수산화물 나노시트의 제조는, 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 제법을 통해 제조할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 이중층 수산화물 나노시트가 CoFe-LDH 나노시트인 경우 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 증류수 그리고 formamide 용액이 들어 있는 혼합 용액에 NaOH 용액과 metal nitrate 용액을 반응시켜 원심분리를 이용하여 고체만 얻고 상기 고체를 과량의 증류수를 이용하여 세척 과정을 거친 후 분산시켜 박리화된 LDH 나노시트를 제조할 수 있다.

[0041] 다음, 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트의 제조 방법 제2단계는 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 제조하는 단계이다.

[0042] 상기 전도성 금속 탄화물 상술한 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트를 혼성화물질로 하여 전기화학적 촉매로 활용될 수 있는 촉매활성을 가지는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 박리화된 단일층의 MXene 나노시트일 수 있다.

[0043] 상기 MXene은 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (n은 1 내지 3)상으로부터 얻어지는 2차원 물질로, 여기서 M은 3족부터 7족 사이의 전이금속일 수 있고, A는 13 또는 14족 원소일 수 있으며, X는 탄소 또는 질소를 의미할 수 있다. 이와 같은 MXene은 구조적으로 층을 이룬 hexagonal 형태로 M 층은 A 그룹의 원자층과 교차적으로 배치되어 있고 X 원자는 이들 사이를 정팔면체 형태로 채우고 있다. 이때, M_{n+1}X_n 은 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 반면, A 층은 상대적으로 약한 금속 결합이므로 다른 물질과 반응성이 높은 특징이 있다.

[0044] 이를 위해 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 MXene 나노시트는 본 발명의 목적에 부합하는 통상적인 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (n은 1 내지 3)형태로 표현되는 MXene 나노시트 전구체를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 티타늄 카바이드 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)나노시트 전구체를 사용할 수 있다.

[0045] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 박리화된 단일층의 티타늄 카바이드($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 나노시트일 경우, 불소 에칭 공정을 이용한 티타늄 카바이드 나노시트 제조 방법이 일반적으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 티타늄 카바이드 나노시트를 제조하기 위해, Ti_3AlC 전구체 물질 층간에 존재하는 Al을 염산, 불산 등을 포함하는 혼합용액에 넣고 10 내지 50℃에서 2 내지 48 시간동안 교반할 수 있다. 이후 반응한 샘플은 pH가 6 내지 7이 되도록 과량의 물로 씻어낸 후 얻은 샘플은 염소를 포함하는 물질(LiCl) 등과 2 내지 48시간 동안 반응을 시키고 다시 과량이 물로 워싱하고 상등액을 취함으로써 박리화된 단일층의 티타늄 카바이드를 제조할 수 있다.

[0048] 다음, 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트의 제조 방법 제3단계는 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 혼성화하는 단계이다.

- [0049] 상술한 것과 같이 종래 대부분의 이중층 수산화물 구조체를 이용한 촉매물질 개발연구에서는 이중층 수산화물 구조체를 나노시트 등에 결정성장시키는 방법으로 합성하기 때문에 이중층 수산화물 구조체의 두께를 용이하게 제어할 수 없고, 이로 인한 촉매 효율 향상에 제한에 있다.
- [0050] 그러나 본 발명은 단일층 간의 혼성화, 즉 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트의 제조방법 제3단계를 통해 상기 박리화된 단일층의 서로 다른 나노시트를 정전기적 인력으로 재적층함으로써 혼성나노시트의 다공성이 극대화시킬 수 있고, 비표면적을 크게 향상시킴으로써 종래 이중층 수산화물 구조체를 이용한 연구의 한계를 극복할 수 있다.
- [0051] 보다 구체적으로 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 전자주사현미경 이미지(FE-SEM)를 통해 Co-Fe-LDH와 MXene 나노시트가 재적층된 혼성나노시트는 모두 2차원 나노시트 모양을 가지는 것을 알 수 있고, 나아가 이들 모두 다공성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0052] 또한 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 투과전자현미경-원소분석 이미지를 통해, Co, Fe, O, Ti, C는 CFM5혼성체에서 매우 골고루 분포되어 있는 것을 알 수 있는데 이는 Co-Fe-LDH와 MXene 나노시트가 재적층시 골고루 혼성화 되었음을 의미한다.
- [0053] 이와 같이 본 발명은 상기 제3단계를 통해 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 정전기적 인력으로 재적층함으로써 혼성나노시트의 다공성이 극대화시킴으로써 촉매효율을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0054] 이를 위해 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 1: 0.01 내지 0.1의 중량비로 혼성화될 수 있다. 이때 만일 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 1: 0.01 미만의 중량비로 혼합되는 경우 전도성 나노시트 비율이 낮아 촉매성능이 충분히 향상되지 않는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 1: 0.1의 중량비를 초과하여 혼합되면 부피당 촉매성능이 우수한 이중층 수산화물 나노시트 함량이 낮아서 혼성체물질의 전체적인 촉매성능이 낮아질 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 제3단계는 정전기적 인력으로 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트 및 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트를 재적층하는 단계이기 때문에, 상기 제1단계의 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 +30mV ~ +50mV의 양전하를 띠고, 상기 제2단계의 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 -43mV ~ -63mV의 음전하를 띠며, 이에 상기 제3단계에서 전하평형을 맞추기 위하여 Na_2CO_3 를 첨가할 수 있다.
- [0056] 보다 구체적으로 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 Zeta potential 측정을 통해 박리화된 Co-Fe-LDH 나노시트는 표면에 +40mV를 띠고 있고 박리화된 MXene 나노시트는 표면에 -53mV를 띠고 있는 것을 알 수 있다. 이에 따라 첨가하는 Na_2CO_3 의 음 전하평형을 위해 적절히 선택될 수 있으므로 특별히 제한하지 않는다.
- [0059] 다음, 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 재적층된 혼성나노시트의 제조방법과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.
- [0060] 본 발명에 따른 재적층된 혼성나노시트는 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트 및 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트가 정전기적 인력으로 혼성화됨으로써 구현된다.
- [0061] 이때, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트는 CoFe-LDH 나노시트이며, 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트는 MXene 나노시트일 경우 상기 박리화된 단일층의 이중층 수산화물 나노시트의 두께는 0.5 ~ 1.0 nm일 수 있으며, 상기 박리화된 단일층의 전도성 금속 탄화물 나노시트의 두께는 1.0 ~ 1.6 nm일 수 있다. 보다 구체적으로 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 AFM 분석을 통해 박리화된 LDH 나노시트는 0.6nm의 두께를 가지고 있고 박리화된 MXene 나노시트는 1.3nm의 두께를 갖고 있는 것을 통해 모두 단일층의 나노시트로 합성이 되었음을 알 수 있다.

[0063] 한편, 본 발명은 상술한 재적층된 혼성나노시트를 포함하는 전기화학촉매를 제공한다. 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 Oxygen evolution reaction (OER) 촉매활성 결과데이터이다. 측정결과 재적층된 혼성 나노시트는 모두 전구체인 Co-Fe-LDH와 $Ti_3C_2T_x$ 보다 훨씬 높은 전류값과 낮은 과전압을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 혼성화를 통해 synergistic effect로 산소발생촉매성능이 향상됨을 확인 할 수 있다.

[0066] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0068] 실시예 1 - 재적층된 혼성나노시트의 제조

[0069] $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.003 mol) and $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.001 mol) 혼합 용액 50 ml와 0.025 mol NaOH 용액 50 mL을 만들었다.

[0070] 이후 35 mL 증류수와 15 mL의 formamide 용액이 들어 있는 혼합 용액에 위에서 만든 NaOH 용액과 metal nitrate 용액을 적정하고, 반응 온도는 80도로 유지하였다. pH가 10으로 되면 5분정도 반응을 더 하다가 멈추고 이후, 원심분리를 이용하여 고체만 얻고 상기 고체를 과량의 증류수를 이용하여 세척 과정을 거친 후 50℃ 진공 하에서 건조시켰다. 상기 결과로 수득된 Co-Fe-LDH는 formamide에 1 g/L의 비율로 분산시켜 박리화된 LDH 나노시트를 합성하였다. 합성 전과정에서 decarbonate water를 사용한다.

[0072] 다음 $Ti_3C_2T_x$ (MXene) 나노시트는 아래와 같은 방법으로 합성한다. 우선 층간의 Al을 에칭하기 위해 1g Ti_3AlC_2 을 20 mL 혼합용액 (12mL 12M HCl, 6mL 물, 2mL 50 wt% HF)에 넣고 35 °C에서 24시간동안 교반하였다. 반응한 샘플은 pH가 ~6이 되도록 과량의 물로 산을 씻어낸 후, 얻은 샘플은 0.5 M LiCl 50mL와 24시간 동안 반응을 시켰다. 반응후 다시 과량이 물로 워싱하고 4-8번째 워싱되었을때의 상등액을 취함으로써 $Ti_3C_2T_x$ (MXene) 나노시트를 수득하였다.

[0073] 재적층된 LDH-MXene 나노시트 혼성체의 합성방법은 표면에 양전하를 띠는 LDH 나노시트 콜로이드와 표면에 음전하를 띠는 MXene 나노시트 콜로이드를 정전기적으로 결합하여 혼성화 하였다. MXene/Co-Fe-LDH 비율 2.5wt%로 혼성체를 합성하였고 CFM2.5이라 명명하였다. 합성과정에서 전하 평형을 맞추기 위해 소량의 0.02 M Na_2CO_3 용액을 추가하였다.

[0075] 실시예 2 및 3

[0076] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, MXene/Co-Fe-LDH 비율 각각 5wt% 및 7.5 wt%로 달리하여 재적층된 혼성나노시트를 제조하고 각각 CFM5 및 CFM7.5로 명명하였다.

[0078] 비교예 1

[0079] 비교예 1로 상기 실시예 1에서 제조한 이중층 수산화물 구조체 단독으로 CoFe-LDH를 선정하였다.

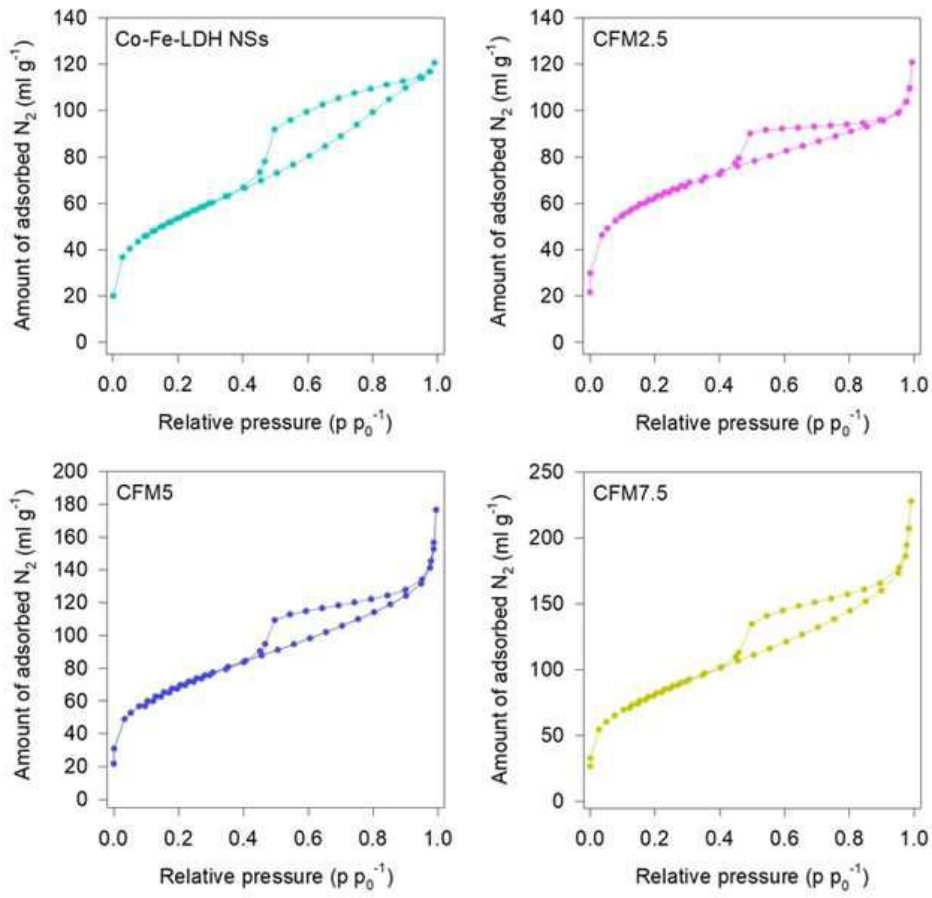
[0082] 실험예 1 - 질소 흡탈착 비표면적 분석 데이터 (기기: BELSORP-miniX)

[0083] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 대하여 비표면적 분석을 수행하고 이들도 1에 나타내었다.

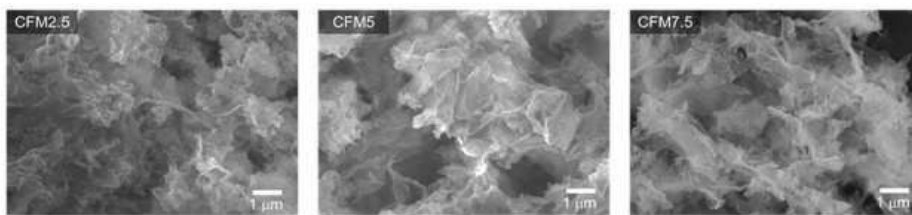
- [0084] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따라 재적층된 혼성나노시트인 실시예 들의경우(CFM2.5-224m²/g, CFM5-249m²/g, CFM7.5-295m²/g)는 LDH 나노시트(189m²/g)보다 더 큰 비표면적을 갖는걸 확인했는데 이는 LDH에 나노시트에 MXene 나노시트를 혼성화 하면서 LDH끼리의 적층을 막아주어 다공성이 극대화되어서 더 큰 비표면적을 갖는 것으로 확인된다.
- [0086] **실험예 2 - 전자주사현미경이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F).**
- [0087] 상기 실시예 1 내지 3에 대하여 FE-SEM 이미지 분석을 수행하고 이를 도 2에 나타내었다.
- [0088] 도 2를 참조하면, Co-Fe-LDH와 MXene 나노시트를 재적층한 본 발명에 따른 혼성화 나노시트는 모두 2차원 나노시트 모양을 가지는 것을 확인하였고 모두 porous한 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0090] **실험예 3 - 투과전자현미경-원소매핑 데이터 (Transmission electron microscopy, 회사: JEOL F200)**
- [0091] 상기 실시예 1 내지 3에 대하여 TEM 이미지 분석을 수행하고 이를 도 3에 나타내었다.
- [0092] 도 3을 참조하면, 원소매핑 결과에서 알수 있듯이 Co, Fe, O, Ti, C는 CFM5혼성체에서 매우 골고루 분포되어 있는 것을 통해 Co-Fe-LDH와 MXene 나노시트가 재적층시 골고루 혼성화 되었음을 알 수 있다.
- [0094] **실험예 4 - 이미지 및 전위 데이터 (Zeta potential-회사: Malvern Zetasizer Nano ZS).**
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 전위 데이터를 분석하고 이를 도 4에 나타내었다.
- [0096] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재적층된 혼성나노시트의 Zeta potential 측정을 통해 박리화된 Co-Fe-LDH 나노시트는 표면에 +40mV를 띠고 있고 박리화된 MXene 나노시트는 표면에 -53mV를 띠고 있는 것을 알 수 있다.
- [0097]
- [0098] **실험예 5 - 원자현미경 이미지 (Atomic force microscopy-회사: Park Systems NX-10).**
- [0099] 상기 실시예 1에서 제조한 혼성나노시트의 원자현미경 이미지를 분석하고 이를 도 5에 나타내었다.
- [0100] 도 5를 참조하면, AFM 분석을 통해 알 수 있듯이 박리화된 LDH 나노시트는 0.6nm의 두께를 가지고 있고 박리화된 MXene 나노시트는 1.3nm의 두께를 갖고 있는 것을 통해 모두 단일층의 나노시트로 합성이 되었음을 알 수 있다.
- [0102] **실험예 6 - oxygen evolution reaction (OER) 활성 데이터.**
- [0103] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 대하여 촉매활성 분석을 수행하고 이를도 6에 나타내었다. 합성한 샘플들은 1M KOH 용액에서 측정을 하였고 scan rate는 5mV/s로 하였다.
- [0104] 도 6을 참조하면, 측정결과 본 발명의 실시예들의 경우 모두 Co-Fe-LDH와 Ti₃C₂T_x 나노시트 각각 보다 훨씬 높은 전류값과 낮은 과전압을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 혼성화를 통해 synergistic effect로 산소발생촉매성능이 향상됨을 확인할 수 있다.

도면

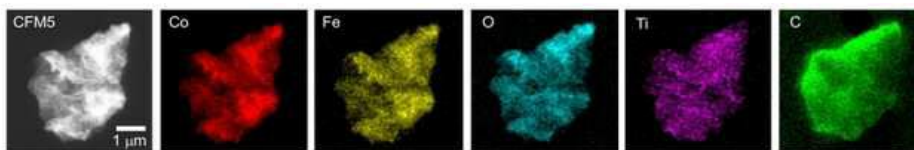
도면1



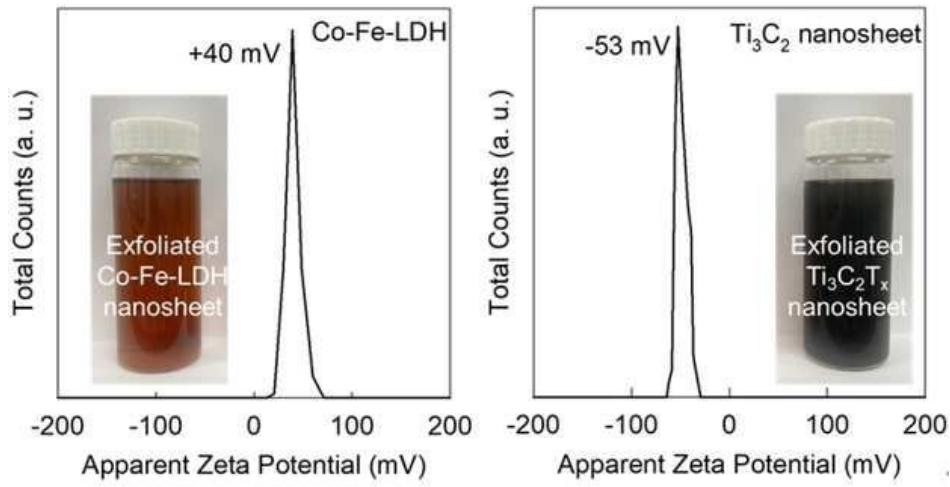
도면2



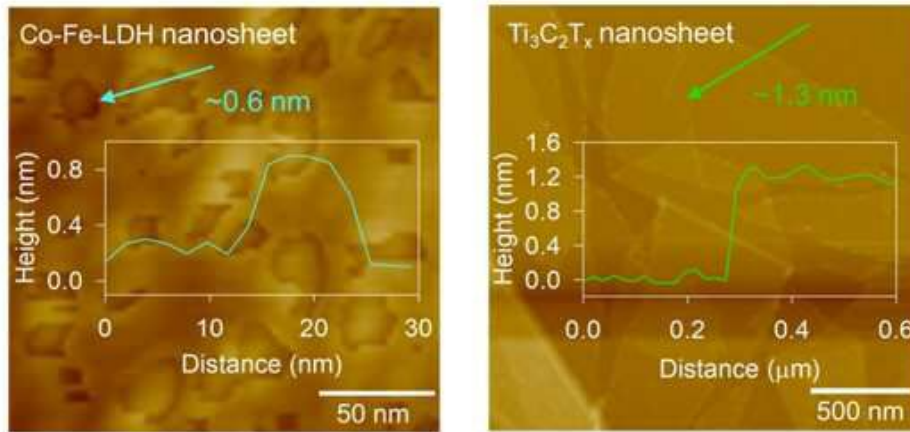
도면3



도면4



도면5



도면6

