



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0080762
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/06 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0168215
(22) 출원일자 2021년11월30일
심사청구일자 2021년11월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
(72) 발명자
김수영
서울특별시 영등포구 국제금융로 108-6 진주아파트 B동 602호
홍성현
서울특별시 서초구 방배로 63 방배현대멤피스2 201동 1302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 39 항

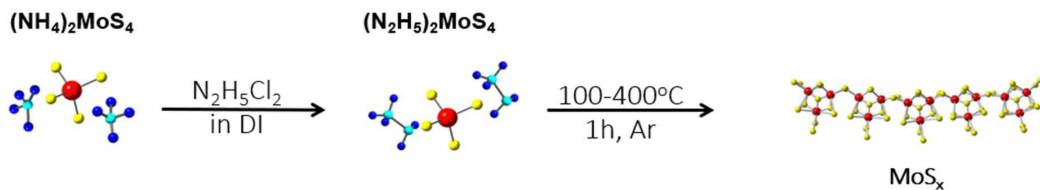
(54) 발명의 명칭 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물을 저온에서 합성하고, 이렇게 저온 합성된 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물을 전구체로 하여 고성능의 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하는 기술을 제안하며, 특히 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 전구체 또는 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 전구체를 새로운 전구체로 활용하는 기술을 제안한다.

본 발명에 따르면, 저온에서 금속황화물 전구체에 대한 합성이 가능하고, 특히 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체를 기반으로 하는 고성능의 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조할 수 있으며, 대량으로 합성 및 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 27/047 (2013.01)

B01J 27/051 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 17/20 (2013.01)

C01G 41/00 (2013.01)

(72) 발명자

김명길

서울특별시 강남구 영동대로118길 30-8 런던빌라
102호

하 캄 탄 듀이

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 성균관대학교
25137호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711137709
과제번호	2021R1A4A3027878
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	긴사슬 탄화수소 연료생산을 위한 다원계 단일원자 촉매연구실
기 여 율	5/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134913
과제번호	2021M3H4A1A02055684
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노미래소재원천기술개발(R&D)
연구과제명	고흡광 금속 화합물 기반 EUV, BEUV 비정질 건식 포토레지스트 소재 개발
기 여 율	4/10
과제수행기관명	성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간	2021.04.26 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115589
과제번호	2020R1A2C4001617
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	저에너지 반응과 멀티스케일 전자구조 설계에 기반한 금속할로젠화물 및 금속칼코겐
화물 전자소재의 탐색적 박막합성 및 응용	
기 여 율	1/10
과제수행기관명	성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 합성하는 단계;

(B) 상기 합성된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 합성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (A)단계는,

- (1) 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]를 탈이온수(Deionized water; DI) 및 암모니아용액이 혼합된 혼합용액에 투입하여 교반함으로써 몰리브덴 기반 혼합물을 제조하는 단계;
- (2) 상기 몰리브덴 기반 혼합물에 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]을 첨가하되, 60~80℃의 온도 조건에서 60~90분 동안 교반 및 반응시켜 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 얻어내는 단계;
- (3) 상기 (2)단계의 결과물인 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 30℃ 이하로 냉각시키는 단계;
- (4) 상기 냉각된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척하는 단계;
- (5) 상기 (4)단계를 거친 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 진공 건조시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 (1)단계에서,

암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] : 탈이온수(Deionized water; DI) : 암모니아용액 = 3~5 : 10~20 : 3~10의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 (2)단계에서,

몰리브덴 기반 혼합물 : 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O] = 0.4~0.8 : 1~2의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 암모니아용액은 25~30% 농도이고,

상기 황화암모늄용액은 40~50% 농도인 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (B)단계는,

- (1) 상기 (A)단계에서 합성된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 탈이온수(Deionized water; DI)에 투입하여 용해시킴으로써 혼합용액을 얻는 단계;
- (2) 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액에 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)를 첨가하여 교반 및 반응시켜 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 얻어내는 단계;
- (3) 상기 (2)단계의 결과물인 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계를 거친 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 진공 건조시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 (1)단계에서,

암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] : 탈이온수(Deionized water; DI) = 0.5~1 : 12~20의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 (2)단계에서,

상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액 : 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl) = 25~30 : 0.5~1의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)는 97% 농도인 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 10

(A) 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 합성하는 단계;

(B) 상기 합성된 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]를 합성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 (A)단계는,

(1) 암모늄 메타텅스테이트 수화물[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O]을 탈이온수에 용해시켜 텅스텐 기반 혼합용액을 얻는 단계;

- (2) 상기 텅스텐 기반 혼합용액에 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]을 첨가하여 교반하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계의 결과물을 50~70℃의 온도 조건에서 20~30시간 동안 반응시키는 단계;
- (4) 상기 (3)단계의 결과물을 얼음욕조에 넣어 3~5시간 동안 냉각시킴으로써 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 얻어내는 단계;
- (5) 상기 (4)단계를 통해 얻어진 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척하는 단계;
- (6) 상기 (5)단계를 거친 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 진공 건조시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 (1)단계에서,

암모늄 메타텅스테이트 수화물[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O] : 탈이온수(DI) = 0.5~1 : 1~2의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 (2)단계에서,

텅스텐 기반 혼합용액 : 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O] = 0.6~0.8 : 1~1.5의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 황화암모늄용액은 40~50% 농도인 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 (B)단계는,

- (1) 상기 (A)단계에서 합성된 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 탈이온수(Deionized water; DI)에 투입하여 용해시킴으로써 혼합용액을 얻는 단계;
- (2) 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액에 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)를 첨가하여 교반 및 반응시켜 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 결정을 얻어내는 단계;
- (3) 상기 (2)단계의 결과물인 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계를 거친 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 결정을 진공 건조시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 (1)단계에서,

암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄] : 탈이온수(Deionized water; DI) = 0.3~0.5 : 3~5의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 (2)단계에서,

상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액 : 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl) = 12~15 : 0.2~0.5의 중량비 또는 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 18

제 15항에 있어서,

상기 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)는 97% 농도인 것을 특징으로 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법.

청구항 19

금속황화물 전구체를 저온에서 열처리한 MoS_x 기반 촉매 또는 WS₂ 기반 촉매이되,

상기 금속황화물 전구체는,

히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 또는 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 MoS_x 기반 촉매는 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 100~400℃의 온도조건에서 열처리한 구성인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 21

제 19항에 있어서,

상기 WS₂ 기반 촉매는 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]는 200~600℃의 온도조건에서 열처리한 구성인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 22

제 19항에 있어서,

상기 MoS_x 기반 촉매 또는 WS₂ 기반 촉매에 탄소재료를 혼합시켜 복합체 촉매로 구성한 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 23

제 22항에 있어서,

상기 탄소재료는,

그래핀, 탄소나노튜브, 카본블랙 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 24

제 19항에 있어서,

10mA/cm⁻²의 전류밀도에서 120~200mV의 과전위 및 40~70mV/dec⁻¹의 타펠(Tafel) 기울기를 만족하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매.

청구항 25

(Ⅰ) 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 또는 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]의 금속황화물 전구체를 합성하는 단계;

(Ⅱ) 상기 금속황화물 전구체를 열처리함으로써 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 26

제 25항에 있어서,

(Ⅲ) 상기 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합한 후 열처리함으로써 복합체 기반으로 제조하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 27

제 26항에 있어서,

상기 탄소재료는,

그래핀, 탄소나노튜브, 카본블랙 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 28

제 26항에 있어서,

상기 금속황화물 전구체 50~90중량%에 탄소재료 10~50중량%를 배합하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 29

제 25항에 있어서,

상기 (Ⅰ)단계에서 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]의 금속황화물 전구체를 합성하는 단계는,

청구항 1 내지 청구항 9 중에서 어느 한 항에 의한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법으로 합성되는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 30

제 25항에 있어서,

상기 (Ⅰ)단계에서 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]의 금속황화물 전구체를 합성하는 단계는,

청구항 10 내지 청구항 18 중에서 어느 한 항에 의한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법으로 합성되는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 31

제 27항에 있어서,

상기 그래핀은,

(1) 황산(H₂SO₄)과 흑연분말 및 질산나트륨(NaNO₃)을 플라스크에 투입한 상태에 200~300rpm 조건에서 1~2시간 동

안 교반 혼합하는 단계;

(2) 상기 (1)단계를 거친 플라스크를 아이스배스(ice bath)에 넣은 상태에서 산화망간칼륨(KMnO_4)을 첨가하여 혼합용액을 만드는 단계;

(3) 상기 (2)단계를 거친 혼합용액을 40~60℃에서 12~24시간 동안 가열하여 반응시키는 단계;

(4) 상기 (3)단계를 거친 반응 혼합용액에 마그네틱 교반 조건하에서 탈이온수(DI)를 첨가하여 그래핀옥사이드(GO)를 제조하는 단계; 로 제조한 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 32

제 31항에 있어서,

상기 (1)단계에서는 황산(H_2SO_4) 60~80ml에 대해 흑연분말 1~3g 및 질산나트륨(NaNO_3) 1.5~5g을 투입하고,

상기 (2)단계에서는 산화망간칼륨(KMnO_4) 5~20g을 첨가하며,

상기 (4)단계에서는 탈이온수(DI)를 100~150ml로 첨가하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 33

제 31항에 있어서,

상기 그래핀은,

(a) 상기 (1)단계 내지 (4)단계를 통해 제조된 그래핀옥사이드(GO)를 탈이온수(DI)에 분산시켜 그래핀옥사이드(GO) 현탁액을 만드는 단계;

(b) 상기 그래핀옥사이드(GO) 현탁액에 환원제를 첨가한 후, 20~30℃에서 12~24시간 동안 교반하여 환원그래핀옥사이드(rGO)를 제조하는 단계;

(c) 상기 환원그래핀옥사이드(rGO)에 대해 원심분리기를 이용하여 탈이온수(DI)로 행군 후, 탈이온수(DI) 용매에 분산시키는 단계; 로 제조한 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 34

제 33항에 있어서,

상기 (a)단계에서는 15~30mg/ml의 농도를 갖는 그래핀옥사이드(GO) 10~20ml를 탈이온수(DI) 20~30ml에 분산시키고,

상기 (b)단계에서는 400~500mg의 환원제를 첨가하며,

상기 (c)단계에서는 10mg/ml 농도의 탈이온수(DI) 용매에 분산시키는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 35

제 33항에 있어서,

상기 환원제는 L-아스코르브산(L-AA)인 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 36

제 25항에 있어서,

상기 (II)단계에서는,

상기 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N_2H_5)₂MoS₄]에 의한 금속황화물 전구체인 경우 100~400℃의 온도조건에서 30~90분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 37

제 25항에 있어서,

상기 (II)단계에서는,

상기 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]에 의한 금속황화물 전구체인 경우 200~600℃의 온도조건에서 30~90분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 38

제 26항에 있어서,

상기 (III)단계에서는,

상기 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합하는 경우, 100~400℃의 온도조건에서 40~100분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 39

제 26항에 있어서,

상기 (III)단계에서는,

상기 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합하는 경우, 200~600℃의 온도조건에서 8~12시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reation) 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온 조건에서 합성이 가능한 기술을 제공하고 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체를 기반으로 하는 고성능의 촉매를 제조할 수 있도록 한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물 분해로 생성된 수소는 수소가 연소될 때 물 분자만 생성하여 오염이나 온실 효과를 일으키지 않기 때문에, 수많은 환경 및 에너지 문제에 대한 최적의 솔루션으로 간주된다. 그럼에도 불구하고 물 전기분해로부터 수소를 생성하기 위해서는 전기화학적 반응 역학을 개선해야하며, 에너지 비용을 줄이기 위한 촉매가 필요하다.

[0003] 일반적으로 백금(Pt) 촉매는 우수한 수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction; HER) 성능을 나타내는 물질이지만 높은 비용으로 인해 산업적 규모로 구현하기에는 비경제적이다.

[0004] 이에 따라, 금속황화물, 질화물, 탄화물, 인화물 등의 저가용 전극촉매 재료에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 이들 물질 중 결정질 이황화몰리브덴(MoS₂) 및 비정질 황화몰리브덴(MoS_x)을 포함한 몰리브덴 황화물은 고유한 구조적 특성으로 인해 수소 생산에서 고가의 백금 기반 촉매에 대한 가장 유망한 대안으로 떠오르고 있다.

[0005] 일 예로서, 황화몰리브덴의 촉매 활성을 향상시키기 위한 다양한 전략에 있어서는 "(1) 노출된 활성 사이트의 수 증가, (2) 활성 사이트의 반응성 향상, (3) 활성 사이트의 전기 접촉 개선" 등의 세 가지 작업이 포함된다.

[0006] 부연하여, 결정체 MoS₂는 잘 연구된 수소발생반응 촉매로서, 결정 가장자리에 있는 이황화 말단(S₂²⁻)이 활성부위로 기능하는 것이 특징이나, 무정형 MoS_x는 결정체 가장자리가 부족하며 이 경우 수소발생반응에서 불포화몰리브덴과 황 부위가 활성 부위로 간주된다.

[0007] 결과적으로 많은 연구에서 화학량론을 제어하고 MoS_x의 Mo:S 비율을 증가시켜 "황이 풍부한 MoS_x"(즉, x >2)를

생성하기 위해 노력하였다. 이를 위해 $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ (MoS_6), $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (MoS_4 또는 MoS_3) 및 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 전구체가 고려되고 유망한 결과를 산출하는 것으로 밝혀졌으며, 위의 증거로부터 황이 풍부한 무정형 MoS_x ($[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 클러스터가 수소발생반응의 촉매 효율에 중요한 역할을 하는 다수의 불포화 황 및 몰리브덴 활성 부위를 나타낸다고 할 수 있다.

[0008] 또한, 비정질 MoS_x 는 습식 화학, 용매 열, 전착 및 열 분해를 포함한 다양한 방법을 통해 매우 낮은 온도(실온에서도)에서 형성될 수 있다. 이러한 방법은 $[\text{MoS}_4]^{2-}$ 및 암모늄 헵타몰리브데이트 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ 를 포함하는 수용액인 고체 전구체로 암모늄 테트라티오몰리브데이트를 사용한다. 이러한 다양한 합성 방법 중 열분해는 잘 정립된 MoS_x 합성 전략이라 할 수 있다.

[0009] 고체 전구체로서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 의 열분해가 손쉬운 확장 가능한 합성 접근법을 제공하지만, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 로부터의 MoS_x 는 적은 수의 불포화 황(S_2^{2-} , 31.2%, 120°C) 활성 부위를 특징으로 한다. 이것은 최종 제품으로 불완전한 전환을 일으켜 상당한 양의 미반응 전구체 잔류물을 남길 수 있다. 따라서 종래 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 유래의 MoS_x 촉매로는 고성능 수소발생반응 촉매를 구현하기 어렵다.

[0010] 다른 방법은 활성 불포화 황(S_2^{2-})과 몰리브덴을 포함하는 고효율 MoS_x 를 다량으로 제조하기 위한 강력하고 손쉬운 경로를 나타낸다. 그러나 몰리브덴의 촉매 활성 Mo^{4+} 로의 불완전한 전환은 일반적으로 제품에서 Mo^{6+} 또는 Mo^{5+} 의 심각한 오염을 초래한다. 또한, 보고된 방법은 수열 합성에 사용되는 히드라진 용액 및 농축된 산(H_2SO_4 , HCl 등)과 같은 독성 반응물을 많이 사용하기 때문에 산업적으로 비실용적이다.

[0011] 또한, 상술한 c- MoS_2 와 달리 결정질 텅스텐 황화물(WS_2)은 무정형 대응물보다 훨씬 더 높은 수소발생반응 촉매 성능을 나타낸다. 통상적으로 WS_2 는 고온에서 열분해를 통해 합성되어 고도로 변형된 1T 상을 형성하는데, 이는 개선된 전기 수송을 통해 WS_2 의 촉매 활성을 향상시키는 중요한 요소이다. $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 를 p타입 실리콘(p-Si)에서 WS_2 결정질을 준비하기 위한 전구체로 사용하여 광전기 촉매 응용을 위한 효율적인 장치를 설계한 바 있다. 그러나 예외적으로 높은 반응 온도(900°C)는 실제 수소발생반응 촉매를 위한 이 경로의 개발을 방해하고 있다. 따라서 저온 합성 경로의 개발은 WS_2 를 수소발생반응 촉매로 사용하는데 있어 매우 중요하다 할 수 있다.

[0012] 한편, 수소발생반응에 대한 촉매로서의 효율성에도 불구하고 벌크 황화몰리브덴 및 황화텅스텐 등 금속황화물의 전기촉매 활성을 향상시켜 낮은 전도도를 개선해야 하는 작업이 요구된다. 이에 여러 연구에서 전하 이동 및 전기화학적 표면적을 증가시켜 수소발생반응에 대한 고효율 촉매를 개발하기 위한 노력으로 탄소 재료[예: 환원 그래핀 산화물(Reduced graphene oxide; rGO), 탄소나노튜브(CNT) 및 카본 블랙(CB)]를 사용한 바 있다.

[0013] 본 발명에서는 히드라진(hydrazinnium) 기반 티오메탈레이트 전구체를 사용하고, 이들은 고에너지 자가 촉매 산화 환원 반응을 통해 저온에서 황화몰리브덴과 황화텅스텐을 생성할 수 있음을 보여주며, 저온 처리를 통해 MoS_x 에서 원하지 않는 가교(bridging) S_2^{2-} 손실 또는 WS_2 에서 S^{2-} 빈 공간 발생없이 국부적인 구조 제어를 용이하게 함을 보여주며, H_2 발생에 대해 고성능을 나타내고 수소발생반응(HER) 성능을 크게 향상 및 대규모로 합성할 수 있는 새로운 방식 및 방향을 제안하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 중국공개특허 CN 107442138

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 저온 조건에서 합성이 가능한 방식을 제공하고 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체를 기반으로 하는 고성능의 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조할 수 있도록 한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0016] 본 발명은 히드라지늄 테트라티오폐리브레이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 전구체 또는 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 전구체를 새로운 전구체로 활용하며, 고효율이면서 대량 생산을 가능하게 하는 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0017] 본 발명은 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체에 탄소재료를 혼합함으로써 전자전달 및 전기화학적 표면적을 향상시킬 수 있도록 하며, 수소발생반응 전기화학 촉매의 성능을 향상시킬 수 있도록 한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법은, (A) 암모늄 테트라티오폐리브레이트[(NH₄)₂MoS₄]를 합성하는 단계; (B) 상기 합성된 암모늄 테트라티오폐리브레이트[(NH₄)₂MoS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오폐리브레이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법은, (A) 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 합성하는 단계; (B) 상기 합성된 암모늄 테트라티오텍스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]를 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매는, 금속황화물 전구체를 저온에서 열처리한 MoS_x 기반 촉매 또는 WS₂ 기반 촉매이되, 상기 금속황화물 전구체는 히드라지늄 테트라티오폐리브레이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 또는 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]인 것을 특징으로 한다.

[0021] 여기에서, 상기 MoS_x 기반 촉매는 히드라지늄 테트라티오폐리브레이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 100~400℃의 온도조건에서 열처리한 구성이고, 상기 WS₂ 기반 촉매는 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]는 200~600℃의 온도조건에서 열처리한 구성일 수 있다.

[0022] 여기에서, 상기 MoS_x 기반 촉매 또는 WS₂ 기반 촉매에 탄소재료를 혼합시켜 복합체 촉매로 구성할 수 있다.

[0023] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 제조방법은, (I) 히드라지늄 테트라티오폐리브레이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 또는 히드라지늄 테트라티오텍스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]의 금속황화물 전구체를 합성하는 단계; (II) 상기 금속황화물 전구체를 열처리함으로써 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 여기에서, (III) 상기 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS₂ 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합한 후 열처리함으로써 복합체 기반으로 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0025] 이때, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 대하여서는 각각의 특징별로 더욱 다양한 실시 유형들이 존재하는데, 이하에서 이러한 다양한 실시 유형들을 기술하기로 하며, 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 저온에서 금속황화물 전구체에 대한 합성이 가능하고, 특히 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체를 기반으로 하는 고성능의 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조할 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따르면, 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 전구체 또는 히드라지늄 테트라티오텡스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 전구체를 새로운 전구체로 활용함으로써 고효율이면서 대량 생산을 가능하게 하는 합성 및 촉매 제조기술을 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따르면, 히드라지늄(hydrazinium) 금속황화물 전구체에 전도성을 갖는 탄소재료를 혼합함으로써 전자 전달 및 전기화학적 표면적을 향상시킬 수 있어 수소발생반응 전기화학 촉매의 성능을 향상시킬 수 있는 유용한 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 있어 MoS_x 기반 복합체 촉매의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 모식도이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 있어 WS₂ 기반 복합체 촉매의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 모식도이다.

도 5 내지 도 36은 본 발명에 따라 제조되는 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 대한 성능 분석 및 그 결과를 설명하기 위해 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 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.

[0031] 도 1 내지 도 36은 본 발명의 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법과 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 및 그 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 도면 및 이미지 사진들이다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법은 도 1을 참조하면, 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 합성하는 제1단계와, 상기 제1단계를 통해 합성된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 합성하는 제2단계를 포함한다.

[0033] 상기 제1단계는 하기와 같은 구체적인 공정을 통해 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 합성할 수 있다.

[0034] (1) 암모늄 폴리브레이트 테트라하이드레이트[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]를 탈이온수(Deionized water; DI) 및 암모니아 용액이 혼합된 혼합용액에 투입하여 교반함으로써 폴리브덴 기반 혼합물을 제조한다.

[0035] 상기 암모늄 폴리브레이트 테트라하이드레이트[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] : 탈이온수(Deionized water; DI) : 암모니아 용액 = 3~5 : 10~20 : 3~10의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0036] 상기 암모니아용액은 25~30% 농도인 것을 사용함이 바람직하다.

[0037] (2) 상기 폴리브덴 기반 혼합물에 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]를 첨가하되, 60~80℃의 온도 조건에서 60~90분 동안 교반 및 반응시켜 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 얻어낸다.

[0038] 상기 폴리브덴 기반 혼합물 : 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O] = 0.4~0.8 : 1~2의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0039] 상기 황화암모늄용액은 40~50% 농도인 것을 사용함이 바람직하다.

[0040] (3) 상기 (2)단계의 결과물인 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 30℃ 이하로 냉각시킨다.

[0041] (4) 상기 냉각된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에

틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척한다.

[0042] (5) 상기 (4)단계를 거친 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] 결정을 진공 건조시킨다.

[0043] 상기 제2단계는 하기와 같은 구체적인 공정을 통해 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]를 합성할 수 있다.

[0044] (1) 상기 제1단계에서 합성된 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 탈이온수(Deionized water; DI)에 투입하여 용해시킴으로써 혼합용액을 얻는다.

[0045] 상기 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄] : 탈이온수(Deionized water; DI) = 0.5~1 : 12~20의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0046] (2) 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액에 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)를 첨가하여 교반 및 반응시켜 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 얻어낸다.

[0047] 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액 : 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl) = 25~30 : 0.5~1의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0048] 상기 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)는 97% 농도인 것을 사용함이 바람직하다.

[0049] (3) 상기 (2)단계의 결과물인 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척한다.

[0050] (4) 상기 (3)단계를 거친 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 결정을 진공 건조시킨다.

[0051] 이와는 다른 실시유형으로서, 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물 합성방법은 도 3을 참조하면, 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 합성하는 제1단계와, 상기 제1단계를 통해 합성된 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 사용하여 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]를 합성하는 제2단계를 포함한다.

[0052] 상기 제1단계는 하기와 같은 구체적인 공정을 통해 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 합성할 수 있다.

[0053] (1) 암모늄 메타텅스테이트 수화물[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O]을 탈이온수에 용해시켜 텅스텐 기반 혼합용액을 얻는다.

[0054] 상기 암모늄 메타텅스테이트 수화물[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O] : 탈이온수(DI) = 0.5~1 : 1~2의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0055] (2) 상기 텅스텐 기반 혼합용액에 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]을 첨가하여 교반한다.

[0056] 상기 텅스텐 기반 혼합용액 : 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O] = 0.6~0.8 : 1~1.5의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.

[0057] 상기 황화암모늄용액은 40~50% 농도인 것을 사용함이 바람직하다.

[0058] (3) 상기 (2)단계의 결과물을 50~70℃의 온도 조건에서 20~30시간 동안 반응시킨다.

[0059] (4) 상기 (3)단계의 결과물을 얼음욕조에 넣어 3~5시간 동안 냉각시킴으로써 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 얻어낸다.

[0060] (5) 상기 (4)단계를 통해 얻어진 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척한다.

[0061] (6) 상기 (5)단계를 거친 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄] 결정을 진공 건조시킨다.

[0062] 상기 제2단계는 하기와 같은 구체적인 공정을 통해 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]를 합성할 수 있다.

- [0063] (1) 상기 제1단계에서 합성된 암모늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$ 를 탈이온수(Deionized water; DI)에 투입하여 용해시킴으로써 혼합용액을 얻는다.
- [0064] 상기 암모늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$: 탈이온수(Deionized water; DI) = 0.3~0.5 : 3~5의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.
- [0065] (2) 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액에 히드라진 모노히드로클로라이드($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$)를 첨가하여 교반 및 반응시켜 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4]$ 결정을 얻어낸다.
- [0066] 상기 (1)단계의 결과물인 혼합용액 : 히드라진 모노히드로클로라이드($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) = 12~15 : 0.2~0.5의 중량비 또는 부피비로 혼합할 수 있다.
- [0067] 상기 히드라진 모노히드로클로라이드($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$)는 97% 농도인 것을 사용함이 바람직하다.
- [0068] (3) 상기 (2)단계의 결과물인 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4]$ 결정을 진공필터 내에서 이소프로판올(IPA)과 디에틸에테르(Diethyl ether) 중의 적어도 하나 이상을 이용하여 세척한다.
- [0069] (4) 상기 (3)단계를 거친 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4]$ 결정을 진공 건조시킨다.
- [0070] 한편, 본 발명에 따른 금속황화물 기반 수소발생반응 전기화학 촉매의 제조방법은 MoS_x (몰리브덴황화물) 기반 촉매 또는 WS_x (텅스텐황화물) 기반 촉매를 제조하는 것으로서, 상술한 일 실시예 또는 다른 실시예에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매용 히드라지늄(hydrazinium) 기반 금속황화물 합성방법을 이용하며, 도 1 내지 도 4를 참조할 수 있다.
- [0071] 도 1을 참조하면, 본 발명에 있어 MoS_x (몰리브덴황화물) 기반 촉매를 제조하기 위한 것으로서, 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4]$ 의 금속황화물 전구체를 합성하는 제1단계와, 상기 제1단계를 통해 합성된 금속황화물 전구체를 열처리함으로써 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하는 제2단계를 포함한다.
- [0072] 여기에서, 상기 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4]$ 의 금속황화물 전구체를 합성하는 제1단계는 위에서 상술한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물(몰리브덴황화물 기반) 합성방법을 이용하므로 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.
- [0073] 여기에서, 상기 제2단계에서는 100~400℃의 온도조건에서 30~90분 동안 열처리함이 바람직하다.
- [0074] 도 2를 참조하면, 상기 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합한 후 재차 열처리함으로써 복합체 기반으로 촉매의 성능을 높여 제조하는 제3단계를 포함한다.
- [0075] 여기에서, 상기 제3단계에서는 100~400℃의 온도조건에서 40~100분 동안 열처리함이 바람직하다.
- [0076] 도 3을 참조하면, 본 발명에 있어 WS_x (텅스텐황화물) 기반 촉매를 제조하기 위한 것으로서, 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4]$ 의 금속황화물 전구체를 합성하는 제1단계와, 상기 제1단계를 통해 합성된 금속황화물 전구체를 열처리함으로써 WS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하는 제2단계를 포함한다.
- [0077] 여기에서, 상기 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4]$ 의 금속황화물 전구체를 합성하는 제1단계는 상술한 수소발생반응 전기화학 촉매용 금속황화물(텅스텐황화물 기반) 합성방법을 이용하므로 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.
- [0078] 여기에서, 상기 2단계에서는 200~600℃의 온도조건에서 30~90분 동안 열처리함이 바람직하다.
- [0079] 도 4를 참조하면, 상기 WS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매에 탄소재료를 혼합한 후 재차 열처리함으로써 복합체 기반으로 촉매의 성능을 높여 제조하는 제3단계를 포함한다.
- [0080] 여기에서, 상기 제3단계에서는 200~600℃의 온도조건에서 8~12시간 동안 열처리함이 바람직하다.
- [0081] 공통적으로, 상기 복합체 기반의 촉매를 제조시 혼합되는 탄소재료는 그래핀, 탄소나노튜브, 카본블랙 중에서

선택된 적어도 1종 이상일 수 있다.

- [0082] 여기에서, 상기 MoS_x 기반 수소발생반응 전기화학 촉매 또는 WS_2 기반 수소발생반응 전기화학 촉매와 탄소재료는 합성된 금속황화물 전구체 50~90중량%에 탄소재료 10~50중량%로 배합함이 바람직하다.
- [0083] 보다 구체적으로, 성능 향상 및 그 효율을 위해 그래핀은 10~30중량%, 탄소나노튜브는 20~50중량%, 카본블랙은 10~20중량%가 바람직하다.
- [0084] 여기에서, 상기 그래핀옥사이드(GO)는 하기와 같은 구체적인 공정으로 제조된 것일 수 있다.
- [0085] (1) 황산(H_2SO_4)과 흑연분말 및 질산나트륨(NaNO_3)을 플라스크에 투입한 상태에 200~300rpm 조건에서 1~2시간 동안 교반 혼합한다.
- [0086] 상기 (1)단계에서는 황산(H_2SO_4) 60~80ml에 대해 흑연분말 1~3g 및 질산나트륨(NaNO_3) 1.5~5g을 투입한다.
- [0087] (2) 상기 (1)단계를 거친 플라스크를 아이스배스(ice bath)에 넣은 상태에서 산화망간칼륨(KMnO_4)을 첨가하여 혼합용액을 만든다.
- [0088] 상기 (2)단계에서는 산화망간칼륨(KMnO_4) 5~20g을 첨가한다.
- [0089] (3) 상기 (2)단계를 거친 혼합용액을 40~60℃에서 12~24시간 동안 가열하여 반응시킨다.
- [0090] (4) 상기 (3)단계를 거친 반응 혼합용액에 마그네틱 교반 조건하에서 탈이온수(DI)를 첨가하여 그래핀옥사이드(GO)를 제조한다.
- [0091] 상기 (4)단계에서는 탈이온수(DI)를 100~150ml로 첨가한다.
- [0092] 또한, 상기 환원그래핀옥사이드(rGO)는 하기와 같은 구체적인 공정으로 제조된 것일 수 있다.
- [0093] (a) 상기 (1)단계 내지 (4)단계를 통해 제조된 그래핀옥사이드(GO)를 탈이온수(DI)에 분산시켜 그래핀옥사이드(GO) 현탁액을 만든다.
- [0094] 상기 (a)단계에서는 15~30mg/ml의 농도를 갖는 그래핀옥사이드(GO) 10~20ml를 탈이온수(DI) 20~30ml에 분산시킨다.
- [0095] (b) 상기 그래핀옥사이드(GO) 현탁액에 환원제를 첨가한 후, 20~30℃에서 12~24시간 동안 교반하여 환원그래핀옥사이드(rGO)를 제조한다.
- [0096] 상기 (b)단계에서는 400~500mg의 환원제를 첨가한다.
- [0097] 상기 환원제는 L-아스코르브산(L-AA)을 사용함이 바람직하다.
- [0098] (c) 상기 환원그래핀옥사이드(rGO)에 대해 원심분리기를 이용하여 탈이온수(DI)로 행군 후, 탈이온수(DI) 용매에 분산시킨다.
- [0099] 상기 (c)단계에서는 10mg/ml 농도의 탈이온수(DI) 용매에 분산시킨다.
- [0100] 이를 통해, 본 발명에서는 $10\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 120~200mV의 과전위 및 $40\sim70\text{mV}/\text{dec}^{-1}$ 의 타펠(Tafel) 기울기를 만족하는 MoS_x 기반 또는 WS_x 기반 고성능의 수소발생반응 전기화학 촉매를 용이하게 제조 및 대량으로 합성할 수 있다.
- [0101] 한편, 이하에서는 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 일 실시예[MoS_x (몰리브덴황화물) 기반] 또는 다른 실시예[WS_x (텅스텐황화물) 기반]에 따른 수소발생반응 전기화학 촉매를 제조하였고, 이렇게 제조된 수소발생반응 촉매에 대한 성능 분석을 수행하였으며, 도 5 내지 도 36을 참조하여 성능 분석 및 그 결과를 설명하기로 한다.
- [0102] (실시예)
- [0103] **1. 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH_4) $_6\text{MoS}_4$] 합성**
- [0104] 3.531g의 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트[(NH_4) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]를 15ml의 탈이온수(DI) 및 5ml의 암모니아용액(28~30%)과 혼합한 혼합물을 균질한 용액이 얻어질 때까지 교반하였다. 이것을 70℃의 오일배스에서 55ml

의 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]을 첨가하고 교반하였다. 혼합물을 70℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 용액에는 적색 침상 결정[(NH₄)₂MoS₄]이 포함되는데 이를 25℃로 냉각하고 진공필터에서 이소프로판올(IPA) 및 디에틸에테르(Diethyl ether)로 세척하였으며, 이후 결정을 진공에서 건조시키고 밀봉하여 보관하였다.

[0105] 2. 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 합성

[0106] 0.65g의 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]를 15ml의 탈이온수(DI)에 용해시켜 균질한 용액을 얻었다. 그 다음 0.685g의 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)를 용액에 첨가하고 교반하였다. (N₂H₅)₂MoS₄ 결정이 형성되었고 그 결정을 진공필터에서 이소프로판올(IPA) 및 디에틸에테르로 세척하였으며, 이들을 진공에서 건조시키고 밀봉된 분위기에서 보관하였다.

[0107] 3. 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄] 합성

[0108] 2g의 암모늄 메타텅스테이트 수화물[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O]를 4ml의 탈이온수(DI)가 있는 100ml 플라스크에 용해시켰다. 그런 다음 10ml의 황화암모늄용액[(NH₄)₂S · H₂O]을 첨가하고 교반하였다. 용액을 유리콘덴서튜브가 있는 오일배스에 60℃에서 30시간 동안 두었다. 다음으로 용액을 4시간 동안 얼음욕조에 넣어 오렌지색 결정[(NH₄)₂WS₄]을 생성하였으며, 이들을 진공필터를 사용하여 이소프로판올(IPA) 및 디에틸 테르로 세척하였다. 생성물을 진공에서 건조시키고 밀봉된 분위기에서 보관하였다.

[0109] 4. 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄] 합성

[0110] 0.348g의 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]를 3ml의 탈이온수(DI)에 용해시켰다. 그런 다음 0.274g의 히드라진 모노히드로클로라이드(N₂H₅Cl)를 용액에 첨가하고 교반하였다. (N₂H₅)₂WS₄ 결정이 형성되었고 이 결정을 진공필터를 사용하여 이소프로판올(IPA) 및 디에틸에테르로 세척하였다. 이들을 진공에서 건조시키고 밀봉된 분위기에서 보관하였다.

[0111] 5. MoS_x 또는 WS₂ 기반 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction) 촉매의 제조

[0112] MoS₂ 또는 WS₂는 아르곤(Ar) 가스분위기 및 5℃/min의 온도 구배를 갖는 관로에서 히드라지늄 전구체[(N₂H₅)₂MoS₄ 또는 (N₂H₅)₂WS₄]로부터 열처리하였다.

[0113] 이때, 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트 전구체[(N₂H₅)₂MoS₄]는 100~400℃에서 1시간 동안 열처리하였으며, 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 전구체[(N₂H₅)₂WS₄]는 200~600℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0114] 6. 그래핀옥사이드(GO) 및 환원그래핀옥사이드(rGO)의 제조

[0115] 그래핀옥사이드(GO)는 60ml H₂SO₄를 1.0g의 흑연분말 및 1.6g의 NaNO₃(99.0%)를 함유하는 플라스크에 첨가하였다. 이것을 250rpm에서 90분 동안 교반하였다. 다음으로 플라스크를 아이스배스(ice bath)에 넣고 KMnO₄ 5.0g을 15분 동안 천천히 첨가하였다. 그 다음, 용액을 40℃에서 24시간 동안 가열하였다. 반응 후, 마그네틱 교반 하에 100ml의 탈이온수(DI)를 혼합물에 첨가하였다. 이렇게 제조된 그래핀옥사이드는 후속 실험을 위해 20mg/ml 농도의 갈색 바이알에 보관하였다.

[0116] 환원그래핀옥사이드(rGO)는 20mg/ml의 농도를 갖는 그래핀옥사이드(GO) 10ml를 20ml의 탈이온수(DI)에 분산시켜 현탁액을 만든 다음, 환원제로 400mg의 L-아스코르브산(L-AA)을 현탁액에 넣고 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 환원그래핀옥사이드(rGO)를 원심분리기를 이용하여 탈이온수(DI)로 행구고 10mg/ml 농도의 탈이온수(DI) 용매에 분산시켰다.

[0117] 또한 CNT(직경 10~20마이크로미터)와 CB super-P(99%)도 복합체를 제조하기 전에 활성화되었다.

[0118] 7. 복합체 촉매 전극의 합성

[0119] 1) MoS_x(몰리브덴황화물) 기반 복합체 촉매 전극

[0120] 100mg의 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트 전구체[(N₂H₅)₂MoS₄]는 10분 동안 글러브박스에서 0.1ml의 탈이온수

(DI)에 탄소재료(rGO, CNT, CB super-P)와 함께 분쇄한 다음, 혼합물을 1시간 동안 아르곤(Ar) 가스분위기에서 100℃의 온도에서 열처리하였다. 반응 후 혼합물을 25℃로 냉각시키고 바이알에 보관하였다.

[0121] 2) WS_x(텅스텐황화물) 기반 복합체 촉매 전극

[0122] 100mg의 히드라지늄 테트라티오텅스테이트 전구체[(N₂H₅)₂WS₄]를 100ml의 디메틸포름아미드(DMF)에 탄소재료와 혼합한 다음, 이러한 혼합물을 200ml 오토클레이브에 넣고 아르곤(Ar) 가스분위기에서 10시간 동안 200℃로 가열하였다. 반응 후, 혼합물을 25℃로 냉각시키고 탈이온수로 원심분리하여 3회 분리하였다. 생성물을 60℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0123] 8. 전기화학 촉매의 성능 분석

[0124] 모든 측정은 탄소로드 보조전극, Hg/Hg₂Cl₂ 기준전극 및 유리탄소전극 (Glassy carbon electrode; GCE)(3mm의 직경)에 알루미늄(0.05μm)로 연마한 다음 촉매 현탁액으로 코팅하여 작동 전극을 생성하고, 3전극셀에서 전기화학계측기로 수행되었다. 촉매(8mg)를 4ml의 디메틸포름아미드(DMF)/나피온(Nafion)에 혼합하여 4ml의 현탁액을 제작하였다. 촉매 잉크의 10μl를 GCE 상에 코팅하고 40℃의 진공오븐에서 건조시켰다. 촉매는 0.28mg/cm²의 로딩으로 제조되었다. 선형 주사전위법(Linear sweep voltammetry; LSV) 측정은 5mV/s의 스캔 속도로 포화된 N₂ 기체 하의 0.5M H₂SO₄ 솔루션하에서 진행하였다.

[0125] 도 5 내지 도 36을 참조하면, 본 발명에서는 기존의 (NH₄)₂MS₄(M = Mo 또는 W) 전구체와 달리 히드라지늄(hydrazinium) 그룹을 환원제로 사용하고 MS₄²⁻의 M⁶⁺를 산화제로 사용하여 고에너지 자기촉매 산화환원반응(Highly energetic self-catalytic redox reaction)이 달성되었다. 산화제(MS₄²⁻)와 환원제(N₂H₅⁺) 사이의 밀접한 분자 접촉으로 인해 이들이 음이온-양이온 쌍으로 작용하였다. 따라서 큰 화학 에너지는 즉시 국부적 열을 공급하고 낮은 처리 온도에서 반응 장벽을 극복할 수 있음을 나타내었다[T_{anneal} = (N₂H₅)₂MoS₄ 또는 (N₂H₅)₂WS₄에 대해 각각 100℃ 및 400℃]. 이것은 연소 반응이라고도 한다.

[0126] (N₂H₅)₂MS₄(M = Mo 또는 W)의 균형 잡힌 친밀한 산화환원 반응 쌍과 낮은 처리 온도로 인해 가교(bridging) S₂²⁻ 및 정점(apical) S₂가 풍부한 무정형 황화몰리브덴(MoS_x) 또는 결정질 황화텅스텐(WS₂)이 될 수 있음을 보여주고 있다. M⁴⁺의 안정한 산화 상태에서 얻을 수 있고, 이것은 (NH₄)₂MS₄ 전구체로부터 무정형 MoS₃ 또는 WS_x를 생성하기 위한 최적의 수소발생반응(HER) 촉매에서 핵심적인 역할을 하는 활성 부위의 손실을 최소화시켰다. 가교(Bridging) S₂²⁻ 및 정점(apical) S²⁻가 풍부한 비정질 황화몰리브덴(MoS_x)은 촉매의 수소발생반응(HER) 성능이 가장 높은 모델 클러스터[Mo₃S₁₃]²⁻를 포함하고 있다(도 1a 참조). 촉매의 수소발생반응(HER) 성능을 더욱 향상시키기 위해 풍부한 가교 S₂²⁻ 및 정점 S²⁻MoS_x 또는 WS₂를 환원그래핀옥사이드(rGO)와 혼합하여 전기 전도도를 개선할 뿐만 아니라 환원그래핀옥사이드(rGO) 표면에 촉매의 균일한 분포를 통해 촉매 중심을 생성하는 복합체를 형성할 수 있었다.

[0127] (N₂H₅)₂MS₄의 결정구조(M = Mo 또는 W)와 N:S의 이론적 비율은 도 5b, 도 6, 도 7, 도 8에서와 같이 단일결정 XRD(SC-XRD), 분말 XRD(PXRD), 원소분석(EA)으로 분석되었다.

[0128] 도 7 내지 도 9를 참조하면, 예상대로 SC-XRD 분석을 통해 (N₂H₅)₂MS₄의 자가 촉매 산화환원 전구체가 성공적으로 형성되었음을 확인하였다.

[0129] 도 5b에서는 불순물 피크가 없는 표시된 PXRD 패턴은 합성된 (N₂H₅)₂MS₄의 상 순도를 나타내고 있으며, 게다가 도 10에서는 (N₂H₅)₂에서 N:S의 이론비율 MS₄는 N과 S가 1:1의 비율을 보인 원소분석 결과를 나타내고 있어 성공적으로 확인됨을 보여주고 있다.

[0130] 도 5c에서는 (N₂H₅)₂MS₄(M = Mo 또는 W)에 대한 Ar 하에서 동시 TG-미분 열분석(TG-differential thermal analysis: DTA) 결과를 보여준다. 열분해 동안 123℃ 및 175℃에서 급격한 질량 손실과 급격한 발열 피크는 히

드라지늄 산화에서 내부 화학 에너지의 자발적 방출을 확인하였다. $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ 및 S의 중량 손실이 각각 ~42 및 25%임). 이는 각각 무정형 몰리브덴 및 텅스텐 황화물(MS_x , $2 < x < 3$)의 형성으로 이어짐을 의미한다.

[0131] 반대로, 도 8b 내지 도 11을 참조하면, 기존 $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$ 또는 W) 전구체의 TG-DTA 분석에서는 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 가 200℃, $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 가 250℃ 대해 각각 $\Delta H = 46$ 및 56 kcal/mol의 내열 피크를 나타냄을 보여주고 있다.

[0132] 즉, 열분해 반응에 대한 열역학적 결과를 바탕으로 자체 촉매 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MS}_4$ 산화환원 전구체는 MS_3 형성을 우회하고 더 높은 수소발생반응(HER) 촉매 성능으로 완전히 안정적인 MoS_x 를 생성할 수 있는 에너지 이점을 나타내고 있다.

[0133] 도 12를 참조하면, 100~400℃의 온도 범위에서 자기 촉매(Self-catalytic) $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ 전구체로부터 MoS_x 의 구조적 변형은 Mo 및 S에 대한 PXRD, 라만 분광법 및 XPS에 의해 특성화되었다.

[0134] 도 12a에서는 Ar 가스에서 100~400℃ 범위에서 PXRD 분석을 통한 비정질 MoS_x 의 상 조성이 확인되었다. 결과는 100℃에서 피크가 없는 완전히 비정질 상이고 150 및 200℃에서 (002) 반사면의 피크가 하나만 있음을 나타내었다. 또한 다른 회절 피크가 존재하는 300~400℃ 범위에서 결정성 MoS_2 가 형성되었으며, 이는 2H- MoS_2 육각 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 이에 비해 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 의 열분해 생성물은 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ 와 동일한 조건에서 제조되었다.

[0135] 도 13을 참조하면, Ar 가스 하에서 100~150℃에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 의 열분해 생성물의 PXRD 결과는 분해 없이 초기 전구체의 존재를 나타내고 있다. 또한, 무정형 MoS_3 와 결정형 MoS_2 는 각각 200℃와 300℃에서 형성되었다.

[0136] 기존의 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 전구체를 사용하여 낮은 어닐링 온도에서 활성 부위가 풍부한 비정질 MoS_x 를 얻는 것은 어렵다. 화학적 진동 결합을 통해 비정질 MoS_x 에서 결정질 MoS_2 로의 변환을 조사하기 위해 라만 분광법이 사용되었다(도 12b 참조). 100~200℃에서 MoS_x 의 주요 진동 피크는 200~250 cm^{-1} 영역에서 관찰되었으며 522 및 543 cm^{-1} 에서 250~575 cm^{-1} 범위에서 두 개의 넓은 피크가 확인되었다. 이것은 Mo-Mo, Mo-S, Mo_3 -vS(apical sulfide v-S²⁻), 최종 이황화물(terminal disulfides) (S-S)_t 및 불포화 이황화물(unsaturated disulfides) (S-S)_{br/um}의 진동을 각각 의미한다.

[0137] 피크는 격리된 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 클러스터에 대해 동일한 라만 신호를 보여준다. 더 높은 열처리(어닐링) 온도(300 및 400℃)에서 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 클러스터는 불포화 황의 진동 피크가 383 및 407 cm^{-1} 의 피크로 대체되었으며, 이는 각각 결정질 MoS_2 의 Mo-S 진동(E_{2g}^1 및 A_{1g})에 해당한다. 또한 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4$ 의 위상 구성 변환은 200~600℃에서 XRD에 의해 연구되었다(도 14 참조). 2H- WS_2 의 XRD 패턴과 비교했을 때, 다결정 WS_2 는 400℃ 조건에서 형성되기 시작하였다.

[0138] 도 12c 및 도 12d를 참조하면, 100~400℃의 어닐링(열처리) 온도 범위에서 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ 의 XPS 분석은 Mo 및 S 원소에 대한 산화 상태 변화를 나타낸다. 도 12c는 S 2s(226.5~227.2eV), Mo 3d_{5/2}(229.1~229.4eV) 및 Mo 3d_{3/2}(232.5~232.6eV)의 피크를 포함하여 Mo 3d의 산화 상태를 설명한다. 이것은 분할 계도가 3.15eV이고 면적비가 1:0.67인 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 클러스터의 Mo⁴⁺에 해당한다. 자가 촉매 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ 전구체에서 얻은 MoS_x 에 대한 XPS 결과에 따르면, 고려 온도에서는 Mo⁴⁺가 유일한 1차 산화 상태였으며 반면에 Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺는 동일한 어닐링 온도(도 14a 및 14b 참조)에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 로부터 얻은 MoS_x 샘플에서 공존한다는 것을 보여주고 있다. 이것은 수소발생반응(HER)의 MoS_x 촉매를 불안정하게 만들었다.

[0139] 다양한 온도에서 MoS_x 가 갖는 황의 산화 상태를 조사하였다. 도 12d는 100~400℃ 범위에서 S 2p 영역의 XPS 스펙트럼 피크를 보여준다. 더 높은 결합 에너지(~163.4 및 164.6eV에서)에서 관찰된 첫 번째 피크는 가교(S₂²⁻)

및 정점(S^{2-})의 황 그룹에 해당하는 반면, 두 번째 피크(~ 162.1 및 163.3eV)는 $\text{Mo}_3\text{-S}$ 성단의 말단 이황화물(S_2^{2-})과 불포화황화물(S^{2-}) 리간드에 속하며, 궤도는 각각 $2p_{3/2}$ 와 $2p_{1/2}$, 면적비는 1.2eV 와 1.5eV 이다. 어닐링 온도를 높임으로써 불포화 황화물(S_2^{2-})을 환원시켜 포화 황화물(S^{2-})을 형성하였다. 낮은 열처리(어닐링) 온도(100°C)에서 MoS_x - 100°C 의 가교(bridging) 이황화물(S_2^{2-})과 정점(apical) 황화물(S^{2-})의 수소발생반응 활성 부위는 최적의 결과(46%)를 얻었다. 또한, 이러한 샘플의 S/Mo 원자비를 조사하여 XPS 실험에서 얻은 벌크 이론 비(bulk stoichiometry)를 검증하였다. 이는 원자비 S/Mo가 $2.83(\text{MoS}_x-100^\circ\text{C})$ 에서 $2.04(\text{MoS}_2-400^\circ\text{C})$ 로 변환되어 MoS_3 형성을 극복하여 비정질의 몰리브덴 황화물을 생성함을 보여주고 있다(도 15 참조). 100°C 에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 의 황이 분해된 것과 비교했을 때, XPS 결과는 포화 황화물의 영역(도 16c 및 16d 참조)을 나타내었다. 또한 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 어닐링 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 의 EDS 결과는 어닐링 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 중 화학적 조성 변화에 해당하는 S/Mo 비를 계산하는 데 사용될 수 있다. 도 15에서는 $3.96(\text{MoS}_4, 100^\circ\text{C})$, $3.02(\text{MoS}_4/\text{MoS}_3, 150^\circ\text{C})$ 에서 $1.88(\text{MoS}_2, 400^\circ\text{C})$ 까지의 S/Mo 전환 비율을 보여주고 있다. 또한 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 어닐링 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ 의 XPS는 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 어닐링 샘플(도 17 참조)과 대조적으로 $400\sim 405\text{eV}$ 영역에서 피크가 관측되지 않은 상태이므로 성공적인 분해를 의미한다고 할 수 있다.

[0140] 또한, 도 18에서는 황화텅스텐의 산화 상태가 300°C (비정형)와 400°C (결정)에서 W 4f, S 2p, N 1s의 XPS 분석을 통해 분석되었다. 400°C 에서 W 4f_{7/2-5/2}의 산화 상태는 W^{4+} (32.8 및 34.9eV), W^{6+} (36 및 38.1eV) 및 W 5p_{3/2}(38.73eV)의 두 배이며, 궤도 분할 및 면적비 값은 각각 2.1eV 와 0.75eV 이다. 이것은 재료 내 결정 WS_2 도 메인 구성에서 XPS 면적비가 $1:2.29$ 을 나타낸다. 마찬가지로, $2p_{3/2}$ 와 $2p_{1/2}$ 에서 각각 162.4 와 163.6eV 에서 두 개의 두드러진 S 2p 피크가 관찰되었고, 이는 궤도 분할 값 1.2eV 및 면적비 $1:0.5$ 의 경우 포화 S^{2-} 의 산화 상태를 나타내고, S-O 결합은 169.3eV 에서 피크를 나타낸다. 이러한 결과를 400°C 에서 결정 WS_2 의 W 4f와 비교했을 때, 300°C 에서의 무정형 WS_x 는 W^{4+} (32.6 및 34.7eV), W^{6+} (35.4 및 37.5eV), W 5p_{3/2}(38.58eV)의 $W_2(400^\circ\text{C})$ 와 유사한 피크 모양을 보이는 것으로 확인되었다. 그러나 면적비율 $1:3.4$ 의 넓은 피크를 보여주는데, 이는 비결정성 조성물(WS_x)의 영역을 나타낸다. 또한 S 2p에 대한 XPS는 WS_2 에 대한 궤도 분할 및 면적비가 동일하도록 불포화이황화물(S_2^{2-})과 포화황화물(S^{2-})을 각각 162.9 , 164.1eV 와 161.7 , 162.9eV 로 포함하고 있다. 게다가 $\text{WS}_2(400^\circ\text{C})$ 에서 N 1s의 XPS는 398.5 와 402eV 에서 두 개의 피크를 보였으며, WS_2 시트와 N-N 결합 사이의 W-N 결합 형성을 나타내고 있다. 이는 N-N 결합의 경우 400eV 에서만 피크를 보이는 무정형 $\text{WS}_x(300^\circ\text{C})$ 와는 다르다.

[0141] 또한, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MS}_4$ (M = Mo 또는 W)에서 분해 메커니즘을 설명하기 위해 TGA-MS(Thermogravimetric analysis mass spectroscopy)를 사용하였다. TGA-MS의 MS 결과는 $10^{-11}\sim 10^{-8}(\text{A})$ 의 이온 전류에 대해 $100\sim 660^\circ\text{C}$ 범위에서 히드라지늄 분해 과정을 보였으며, 질량(m/z)은 $2(\text{H}_2)$, $15(\text{NH})$, $16(\text{NH}_2)$, $17(\text{NH}_3 + \text{H})$, $18(\text{NH}_3 + \text{H})$, $28(\text{N}_2)$ 그리고 $32(\text{N}_2\text{H}_4)$ 그리고 S)이었다. 이것들은 히드라지늄 이온과 황화물 그룹의 분해 반응을 포함한다. 히드라지늄의 분해는 불완전한 분해를 통해 진행되어 NH_3 와 N_2 를 발생시키며 이생성물들은 열역학적으로 유리한 물질이다. 또한 $m/z = 32$, 122°C 에서 최고치는 유황을 방출하며, 이는 유황 손실을 나타내고; 따라서, Mo/W-S 결합 해리는 히드라지늄의 발열 분해 반응으로부터 에너지를 공급받음으로써 발생할 수 있다. 결론적으로 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MS}_4$ (M = Mo 또는 W)의 열 구성은 H_2 , N_2 , S, NH_3 , MS_x 로 예측되었다.

[0142] 또한, 황화몰리브덴과 황화텅스텐의 수소발생반응 성능 향상을 위해 복합재료로 탄소재를 활용하였으며, XRD 분석을 통해 준비된 합성물의 결정 구조를 분석하였다.

[0143] 도 18a에서와 같이 $\text{rGO}/\text{MoS}_x-100^\circ\text{C}$ 는 $\sim 25.5^\circ$ 에서 피크를 보였으며, 이는 rGO의 (002) 평면에 기인하였다. rGO의 존재는 도 7b에서와 같이 로만(Raman) 분광법으로도 확인되었다. rGO의 D-밴드 및 G-밴드에는 각각 1349.5 와 1594.9cm^{-1} 의 두 피크가 할당되었다. 또한, $\text{rGO}/\text{MoS}_x-100^\circ\text{C}$ 샘플에는 비정형 황화 몰리브덴의 일반적인 진동이

남아 있었다. 특히 Mo-Mo와 Mo-S 결합의 진동은 주파수 영역 $250\sim 400\text{cm}^{-1}$ 에서 기록되었으며, 522cm^{-1} 과 543cm^{-1} 은 각각 말단 이황화물(S-S)과 불포화 이황화물(S-S)_{br/un}의 진동으로 인택성되었다. 도 20c는 rGO 매트릭스에서 MoS_x의 우수한 분포를 보여주며 촉매의 전기화학적 표면적이 높아짐을 보여주고 있다.

[0144] 또한, XPS 스펙트럼을 분석하여 MoS_x와 탄소 물질 사이의 상호작용을 조사하였다. 도 20d는 rGO/MoS_x-100℃의 XPS 스펙트럼을 보여준다. 232.7 및 229.6eV의 피크는 Mo⁴⁺ 3d_{3/2} 및 Mo⁴⁺ 3d_{5/2}로 인택성되었다. 또한, 227.5eV에서 넓은 피크가 관측되었으며, 이는 S_{2s}의 황의 잔여물에서 기인한다 할 수 있다. rGO/MoS_x-100℃에 대한 Mo 16d의 결합 에너지는 MoS_x-100℃에 비해 양의 이동($\sim 0.3\text{eV}$)을 보였으며, 이는 더 큰 rGO/MoS_x-100℃ 안에 있는 Mo의 원자가 상태를 시사한다. 따라서 Mo에서 rGO로의 전자전달이 이루어짐을 보여주고 있다. 도 20e에 나타난 바와 같이, 163.6 및 164.8eV에서의 피크는 가교(bridging) S₂²⁻ 및 정점(apical) S²⁻ 리간드에 인택성된 반면에 다른 더블렛은 ~ 162.3 및 163.5eV 에서 단자 S₂²⁻ 및 불포화 S²⁻ 리간드의 외형을 나타내고 있다. Mo 3d XPS 스펙트럼과 마찬가지로 rGO/MoS_x-100℃에 대한 S 2p의 결합 에너지는 MoS_x-100℃에 상대적인 양의 변화를 보여 MoS_x 촉매의 전기적 특성 변화를 나타낸다. 또한 C 1s 스펙트럼에서 C-O 결합의 큰 피크(285.5eV)는 rGO/MoS_x-100℃ 복합체에서 C-OH와 Mo-O-100℃ 종의 공존을 드러냈고, 284.7 및 287.4eV에서 피크는 C-O와 C=O로 각각 검증되었다. XPS 특성화를 통해 아모르퍼스 몰리브덴황화물과 rGO 사이에 산소 브리지가 형성되어 수소발생반응 전기 촉매에서 전자 전달이 용이함을 나타내고 있다.

[0145] 황화몰리브덴은 서로 다른 온도에서 어닐링 (N₂H₅)₂MoS₄ 전구체를 통해 생성되는데, 수소발생반응용 복합재료 제작에 최적의 샘플을 찾기 위해 황화몰리브덴의 수소발생반응 촉매 활성을 평가하였다. 특히 도 21 내지 도 24를 참조하면 MoS_x-100℃는 수소발생반응(HER)에 대해 10mA/cm² 전류밀도에서 197mV의 과전압과 57.2mV/dec⁻¹의 타펠(Tafel) 기울기로 가장 높은 수율을 보여주고 있다. 이는 MoS_x-100℃가 S원자 결합 에너지(46%)가 가장 높다는 사실로 설명할 수 있다. 수많은 연구에 따르면 S 원자는 더 큰 결합 에너지(가교 S₂²⁻와 정점 S²⁻)를 가지며 수소발생반응(HER)의 MoS_x 분자에서 매우 활성적인 부위이다. 또한 MoS_x-100℃는 도 25를 참조하면 (NH₄)₂MoS₄에서 생성된 몰리브덴황화물보다 우수한 수소발생반응(HER) 촉매 활성을 보여주고 있다.

[0146] 그래핀(rGO), 탄소나노튜브(CNT), 카본블랙(CB) 등 전도성이 높은 탄소 소재를 혼합하여 H₂ 발생반응을 위한 효율적인 촉매 복합체를 준비함으로써 수소발생반응(HER) 성능을 향상시킬 수 있다. 도 26a 및 26b는 상용 Pt/C, MoS_x-100℃의 촉매 활성 및 복합물에 대한 최적 검체를 다른 비율로 시험한 것이다. 예측한 대로 Pt/C 촉매는 최저 타펠(Tafel) 기울기(30.2mV/dec⁻¹)와 거의 0에 가까운 개시 전압을 산출하고 있다. 더 중요한 것은 rGO/MoS_x-100℃, CNT/MoS-100℃, CB/MoS-100℃의 경우 동종의 MoS-100℃ 촉매보다 성능이 더 우수하다. 특히, rGO/MoS_x-100℃ 샘플은 125mV의 저전압과 48.8mV/dec⁻¹의 작은 타펠(Tafel) 기울기로 복합체의 수소발생반응(HER) 촉매 활성이 가장 높았던 반면에, CNT/MoS-100℃는 50.0mV/dec⁻¹의 타펠(Tafel) 기울기와 143mV의 과전위를 보여주고 있다. 황화몰리브덴과 그 복합체의 타펠(Tafel) 기울기는 30~120mV/dec⁻¹로 나타났으며, 이는 수소발생반응에서 헨데헤이로프스키(Heyrovsky)와 볼머(Volmer) 경로임을 시사한다. 향상된 성능을 통해 그래핀(rGO)과 MoS_x-100℃ 사이의 Mo-O-C 접합 형성이 설명되며, 이는 수소발생반응의 촉매 프로세스에서 전자 전달을 촉진함을 나타낸다. 또한, rGO 기반에 MoS_x가 잘 분포되어 있어 전기화학적 활성 표면적(Electrochemically active surface area : ECSA)이 개선되었음을 나타내고 있다.

[0147] 전기화학적 활성 표면적(ECSA)은 이중 레이어 캐패시턴스(Cdl)에서 추정할 수 있는데, 전체 재료 표면에 대해 Cdl(double-layer capacitance) 값을 측정하였으나, 수소발생반응에 대해서는 황화몰리브덴의 가장자리 부위만 촉매 활성을 실현하고 있으며, Cdl 기법을 사용하여 전이 금속 디칼코겐화물 소재의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 측정하였다. 도 27을 참조하면 이 값은 0.1~0.2V(vs. RHE)의 전위 범위에서 다양한 스캔 속도에서 전류 밀도의 변화를 나타내는 기능성 캐패시턴스-전압 측정을 통해 측정되었다. Cdl은 0.15V(vs RHE) 대 스캔 속도에서 플롯 $\Delta j/2$ 의 기울기이다. rGO/MoS_x-100℃는 4.89mF/cm⁻²를 산출하여 합성된 복합체(도 26c 참조)보다 높

은 값을 산출하였다. 따라서 본 발명에 의한 촉매는 최적의 수소발생반응 성능을 보여주고 있다.

[0148] 또한, CNT/MoS_x-100℃ (3.13mF/cm⁻²)와 CB/MoS_x-100℃ (2.46mF/cm⁻²)의 CdI 값은 각각 MoS_x-100℃ (1.10mF/cm⁻²)보다 약 3배 및 2배가 높았으며, EIS(Electrochemical impedance spectroscopy)는 일반적으로 수소 생성에서 전기화학 반응 동력을 추정하는데 사용된다. 도 26d는 MoS_x-100℃와 그 합성물들의 나이키스트 플롯을 보여준다. 무정형 물리브덴계 황화합물의 전하전달저항(R_{ct})은 MoS_x-100℃ 단독(44.9Ω)보다 낮았다. 특히 rGO/MoS_x-100℃ 촉매는 12.4Ω으로 가장 작은 R_{ct}를 제공했지만 CNT/MoS_x-100℃와 CB/MoS_x-100℃의 R_{ct} 값은 각각 17.8Ω과 21.0Ω이었다. 따라서, rGO/MoS_x-100℃는 가장 빠른 전자 전달 속도를 실현하였고, 그 결과 가장 높은 수소발생반응(HER) 성능을 보였으며, 이는 Mo-O-C 결합의 형성에 기인한다 할 수 있다. 도 26e에 표시된 바와 같이 비교를 위해 물리브덴 황화물 기반 촉매의 수소발생반응(HER) 전류밀도가 10mA/cm⁻²를 유지하는데 필요한 과전압이 제시되어 있다. rGO/MoS_x-100℃의 수소발생반응 촉매 활성은 MoS₃ 입자, CNT-그래핀이 지원된 MoS₂, 이중 자이로이드(double-gyroid) MoS₂/FTO, 1T-MoS₂ 나노시트, Co-MoS₃, 비정형 MoS_x, [Mo₂MoS₁₂]²⁻, 그리고 N이 도핑된 MoS_x 촉매들보다 높았다.

[0149] 또한, 전기화학 촉매의 안정화를 고려하여야 하는데, 도 22f에 나타난 바와 같이, 2000주기 이후 rGO/MoS_x-100℃의 LSV 결과는 초기 주기의 결과와 비교하여 약간만 이동되었다. 이는 rGO/MoS_x-100℃의 내구성이 좋다는 것을 의미한다. 또한 12시간 크로노암페어 분석 곡선(Chronoamperometry curve)은 rGO/MoS_x-100℃ 촉매에 대한 음극 과전압 138mV를 유지하는데 필요한 음극 전류밀도가 20에서 8.9mA/cm⁻²로 감소했음을 나타내고 있다. 이 결과는 도 27의 XPS 스펙트럼에 의해 확인된 바와 같이 S₂²⁻ 종(Species)이 51%에서 43%로 감소했기 때문이다. 또한, 양성자의 고갈과 촉매 표면의 수소 거품의 침범도 감소의 원인이 되고 있다.

[0150] 황화물리브덴과 달리 결정 WS₂는 무정형 WS_x보다 수소발생반응(HER) 촉매 활성이 높으며, 도 30 내지 도 32를 참조하면 결정 WS₂-400℃ 샘플은 합성 텅스텐 황화물의 수소발생반응(HER) 성능이 가장 높았다. 또한, 도 33 내지 도 36을 참조하면 rGO/WS₂-400℃ 복합체는 136mV의 과전압과 49.8mV/dec⁻¹의 작은 타펠(Tafel) 기울기로 탁월한 성능을 나타냄을 보여주고 있다.

[0151] 한편, 본 발명의 이해를 돕기 위해 사용된 도 5에 있어, (a)는 황이 풍부한 MoS_x[Mo₃S₁₃]²⁻ 모델과 수소발생반응 촉매로 연구된 rGO/MoS_x 복합체를 형성하기 위한 전구체로 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]의 분해 에너지에 대한 장점을 보여주는 개략적 모식도이고, (b)는 SC-XRD 데이터이며, (c)는 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]의 열중량 그래프이다.

[0152] 도 6에 있어, (a)와 (b)는 Ar 기체 하에서 암모늄 테트라티오텅스테이트[(NH₄)₂WS₄]의 PXRD 및 TGA-DTA 분석 데이터이고, (c)와 (d)는 RT-700℃에서 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]의 PXRD 및 TGA-DTA 데이터이다.

[0153] 도 7은 N, H, Mo 및 S 요소를 포함한 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]의 결정 구조도이다.

[0154] 도 8은 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]에 대한 결정 데이터 및 구조 개선(Structure refinements) 데이터를 보여주는 도표이다.

[0155] 도 9는 원자 좌표($\times 10^4$)와 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄]에 대한 등가 등방성 변위 매개변수($\text{\AA}^2 \times 10^3$)를 나타낸 도표이다.

[0156] 여기에서, U(eq)는 직교화된 U_{ij} 텐서의 1/3로 정의된다.

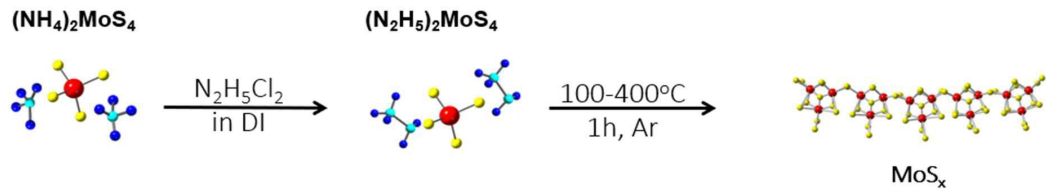
[0157] 도 10은 N과 S에 대한 히드라지늄 테트라티오몰리브데이트[(N₂H₅)₂MoS₄] 및 히드라지늄 테트라티오텅스테이트[(N₂H₅)₂WS₄]의 열분해 요소 분석 결과를 나타낸 데이터이다.

- [0158] 도 11에 있어, (a)는 (Ar 조건하에서) 암모늄 테트라티오몰리브데이트[(NH₄)₂MoS₄]의 RT-700℃ 온도에 대한 PXRD 데이터이고, (b) TGA 결과를 나타낸 데이터이다.
- [0159] 도 12에 있어, (a)는 100~400℃의 어닐링 온도 범위에서 전구체 (N₂H₅)₂MoS₄를 사용하여 제작한 MoS₂의 XRD 그래프이고, (b)는 Raman spectra 분석 데이터이고, (c)와 (d)는 MoS_x의 High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) spectra 분석 데이터이다.
- [0160] 여기에서, (c)는 Mo 3d, 그리고 (d)는 S 2p에 해당한다.
- [0161] 도 13은 온도 범위 100~400℃에서 어닐링에 따른 (NH₄)₂MoS₄의 XRD 데이터이다.
- [0162] 도 14는 온도 범위 200~600℃에서 어닐링에 따른 (N₂H₅)₂WS₄의 XRD 데이터이다.
- [0163] 도 15에 있어, (a)는 (N₂H₅)₂MoS₄에 대한 XPS 결과를 나타낸 데이터이고, (b)는 (NH₄)₂MoS₄에 대한 EDS 결과에 따른 서로 다른 온도에서 황화 비정형 몰리브덴의 Mo:S 비율을 나타낸 데이터이다.
- [0164] 도 16에 있어, 100℃ 온도에서 1시간 동안 열처리 후 Mo 3d와 S 2p의 XPS 그래프로서, (a)와 (c)는 분쇄된 벌크의 (NH₄)₂MoS₄를 나타낸 데이터이고, (b)와 (d)는 상업화된(NH₄)₂MoS₄를 나타낸 데이터이다.
- [0165] 도 17에 있어, 100~400℃ 온도 조건별에 따른 N 1s의 XPS 그래프로서, (a)는 (N₂H₅)₂MoS₄의 데이터이고, (b)는 (NH₄)₂MoS₄의 데이터이다.
- [0166] 도 18에 있어, WS₂-300℃와 WS₂-400℃의 XPS 그래프로서, (a)와 (d)는 W 4f, (b)와 (e)는 S 2p, (c)와 (f)는 N 1s에 해당되는 데이터이다.
- [0167] 도 19에 있어, 히드라지늄이 RT-700℃ 온도 범위에서 분해되는 동안 동시 열 분석-벌크 MS 데이터로서, (a)는 (N₂H₅)₂MoS₄의 데이터이고, (b)는 (N₂H₅)₂WS₄의 데이터이다.
- [0168] 도 20에 있어, (a)는 rGO의 XRD 그래프이고, (b)는 Raman spectra 데이터이고, (c)는 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 데이터이며, (d) 내지 (f)는 rGO/MoS_x-100℃ 복합체의 XPS 그래프로서 (d)는 Mo 3d, (e)는 C 1s, 그리고 (f)는 C 1s에 해당되는 데이터이다.
- [0169] 도 21에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 MoS_x-100℃, MoS_x-150℃, MoS₂-200℃, MoS₂-300℃, MoS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 MoS_x-100℃, MoS_x-150℃, MoS_x-200℃, MoS₂-300℃, MoS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠(Tafel) 기울기이며, (c)는 -0.2V_{RHE}로 설정된 전압에 대해 서로 다른 시료들을 측정된 값이며, (d)는 순환 전압 전류법을 사용하여 얻은 다양한 샘플의 추출된 이중층 커패시턴스이며, (e)는 MoS_x-100℃에 대한 내구성 테스트로서 처음과 2000 사이클 후의 분극곡선이며, (f)는 12시간 후 -0.215V의 전위에서 MoS_x-100℃에 대한 크로노암페로메트리(Chronoamperometry) 응답 데이터이다.
- [0170] 도 22에 있어, (a) MoS_x-100℃, (b) MoS_x-150℃, (c) MoS_x-200℃, (d) MoS₂-300℃, (e) MoS₂-400℃의 각각에 대해 0.5M H₂SO₄에서 얻은 순환 전압전류 데이터이며, (f) 촉매에 대한 추정된 이중층 커패시턴스(C_{dl})이다.
- [0171] 도 23에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 MoS_x-80℃, MoS_x-90℃, MoS_x-100℃ 및 상업용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 MoS_x-80℃, MoS_x-90℃, MoS_x-100℃ 및 상업용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이다.
- [0172] 도 24는 다양한 온도별 조건에서 황화몰리브덴(MoS_x) 촉매의 수소발생반응 성능을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0173] 도 25에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5 mV/s의 스캔 속도로 (NH₄)₂MoS₄-100℃, (NH₄)₂MoS₄-150℃, (NH₄)₂MoS₄-200℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 (NH₄)₂MoS₄-100℃, (NH₄)₂MoS₄-150℃, (NH₄)₂MoS₄-200℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이다.

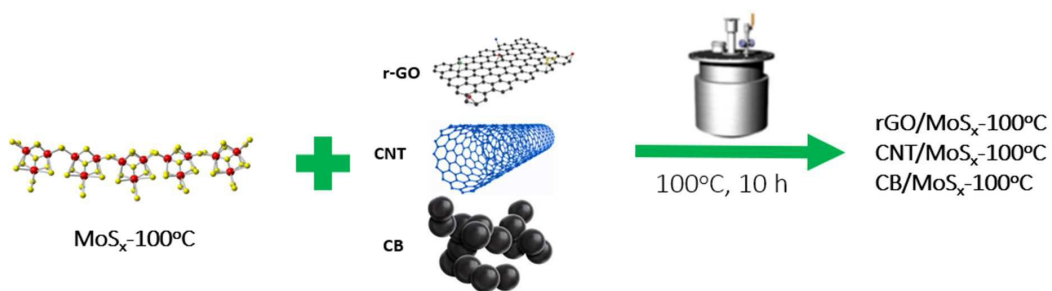
- [0174] 도 26에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 MoS_x-100℃, CB/MoS_x-100℃, CNT/MoS_x-100℃, 및 상용 Pt/C 촉매를 나타낸 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 MoS_x-100℃, CB/MoS_x-100℃, CNT/MoS_x-100℃, rGO/MoS_x-100℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이고, (c)는 주기 전압계를 사용하여 얻은 다양한 검체의 추출된 이중층 캐패시턴스이고, (d)는 포텐셜이 -0.2V_{RHE}로 설정된 서로 다른 표본에 대한 나이키스트 기울기(Nyquist plots)이고, (e)는 rGO/MoS_x-100℃의 내구성 시험에 대한 결과치이며, (f)는 초기와 2000주기 후의 시험에 대한 분극곡선과 12시간 동안 -0.138V의 전위에서 얻은 rGO/MoS_x-100℃의 크로노암페로메트리(Chronoamperometry) 응답 데이터이다.
- [0175] 도 27는 0.5M H₂SO₄에서 얻은 순환 전압전류도(Cyclic voltammograms)를 나타낸 데이터로서, (a)는 MoS_x-100℃, (b)는 CB/MoS_x-100℃, (c)는 CNT/MoS_x-100℃, (d)는 rGO/MoS_x-100℃에 대한 데이터이다.
- [0176] 도 28은 산성 용액에서 다른 수소발생반응 전기촉매와 MoS_x의 촉매 활성을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0177] 도 29는 장기 테스트 후 rGO/MoS_x-100℃에 대한 S 2p 영역의 XPS 스펙트럼 데이터이다.
- [0178] 도 30에 있어, (a) 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 WS₂-200℃, WS₂-300℃, WS₂-500℃, WS₂-600℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 WS₂-200℃, WS₂-300℃, WS₂-400℃, WS₂-500℃, WS₂-600℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이고, (c)는 포텐셜이 -0.2V_{RHE}로 설정된 서로 다른 WS₂ 표본에 대한 나이키스트 기울기(Nyquist plots)이며, (d)는 WS₂-400℃의 내구성 테스트로서 초기와 2000주기 후에 대한 분극곡선을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0179] 도 31은 0.5M H₂SO₄에서 얻은 순환 전압전류도(Cyclic voltammograms)로서, (a)는 WS₂-200℃, (b)는 WS₂-300℃, (c)는 WS₂-400℃, (d)는 WS₂-500℃ (e)는 WS₂-600℃이고, (f) 추정된(estimated) 이중 층 캐패시턴스(C_{dl})이다.
- [0180] 도 32는 다양한 온도별 조건에서 황화텅스텐의 수소발생반응 성능을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0181] 도 33에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 WS₂-400℃, 10%CB/WS₂-400℃, 15%CB/WS₂-400℃, 20%CB/WS₂-400℃, 25%CB/WS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 WS₂-400℃, 10%CB/WS₂-400℃, 15%CB/WS₂-400℃, 20%CB/WS₂-400℃, 25%CB/WS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이고, (c)는 포텐셜이 -0.2V_{RHE}로 설정된 서로 다른 WS₂ 표본에 대한 나이키스트 기울기(Nyquist plots)이며, (d)는 WS₂-400℃의 내구성 테스트로서 초기와 2000주기 후에 대한 분극곡선을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0182] 도 34에 있어, (a)는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 5mV/s의 스캔 속도로 WS₂-400℃, CB/WS₂-400℃, CNT/WS₂-400℃, rGO/WS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 분극곡선이고, (b)는 (a)에서 파생된 WS₂-400℃, CB/WS₂-400℃, CNT/WS₂-400℃, rGO/WS₂-400℃ 및 상용 Pt/C 촉매에 대한 타펠 기울기이고, (c)는 포텐셜이 -0.2V_{RHE}로 설정된 서로 다른 WS₂ 표본에 대한 나이키스트 기울기(Nyquist plots)이고, (d)는 다양한 WS₂ 검체의 추출된 이중층 캐패시턴스이며, (e)는 rGO/WS₂-400℃의 내구성 테스트로서 초기와 2000주기 후에 대한 분극곡선을 나타낸 비교 데이터이며, (f)는 43200초 동안 -0.149V의 전위에서 rGO/WS₂-400℃의 크로노암페로메트리(Chronoamperometry) 응답 데이터이다.
- [0183] 도 35에 있어, 0.5M H₂SO₄에서 얻은 순환 전압전류도(Cyclic voltammograms)로서, (a)는 WS₂-400℃, (b) CB/WS₂-400℃, (c) CNT/WS₂-400℃, (d) rGO/WS₂-400℃에 대한 데이터이다.
- [0184] 도 36은 WS₂-400℃ 촉매 및 복합체 촉매의 수소발생반응 성능을 나타낸 비교 데이터이다.
- [0185] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 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

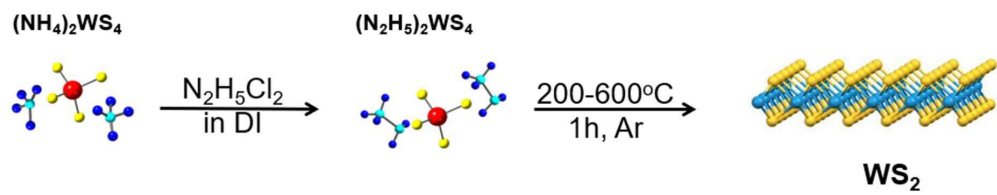
도면1



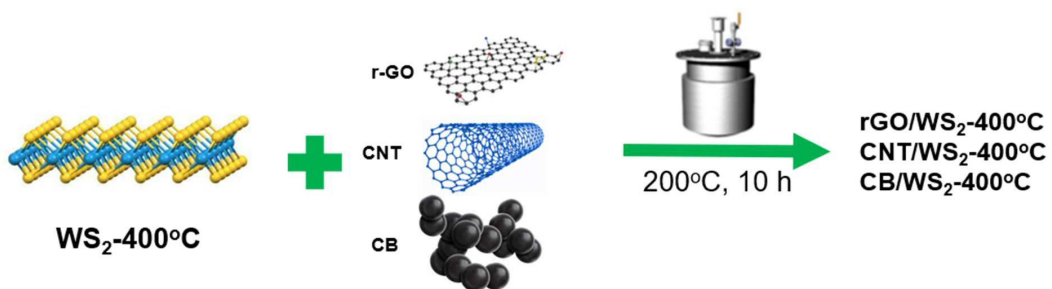
도면2



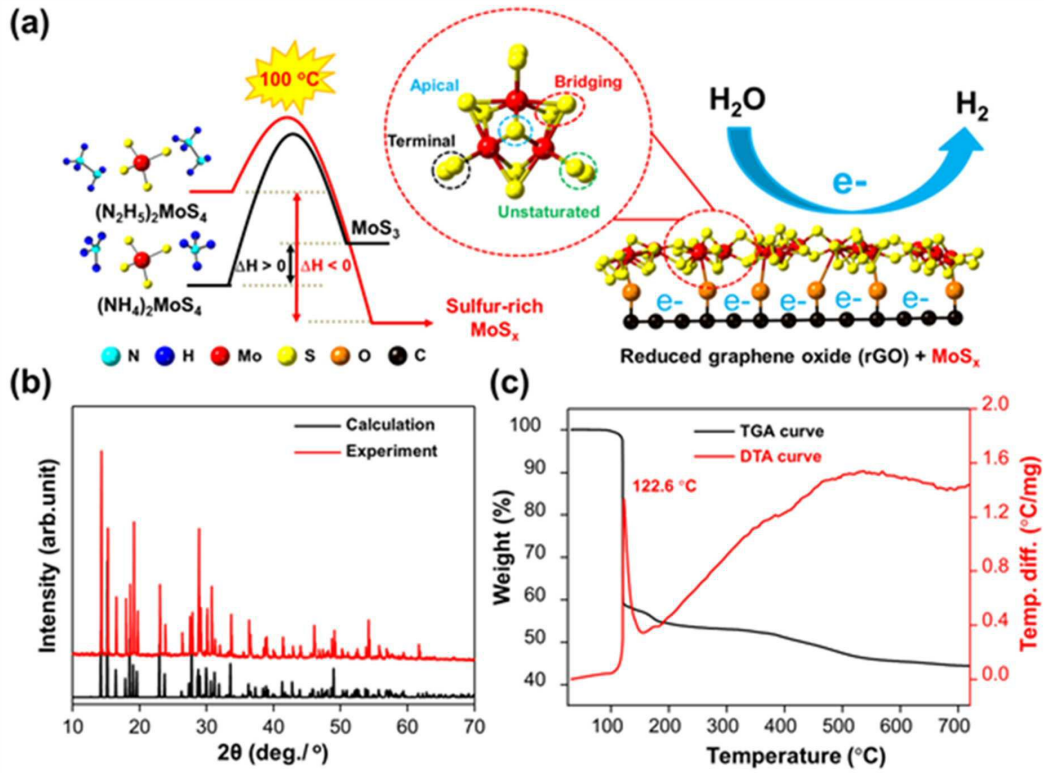
도면3



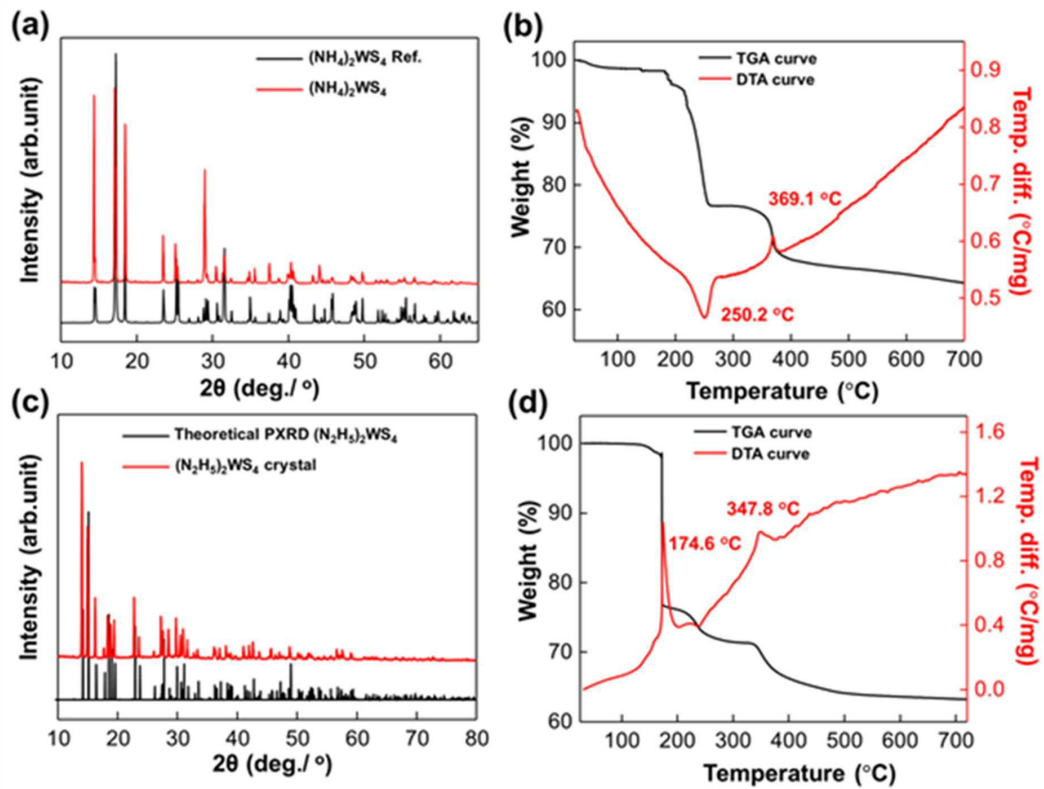
도면4



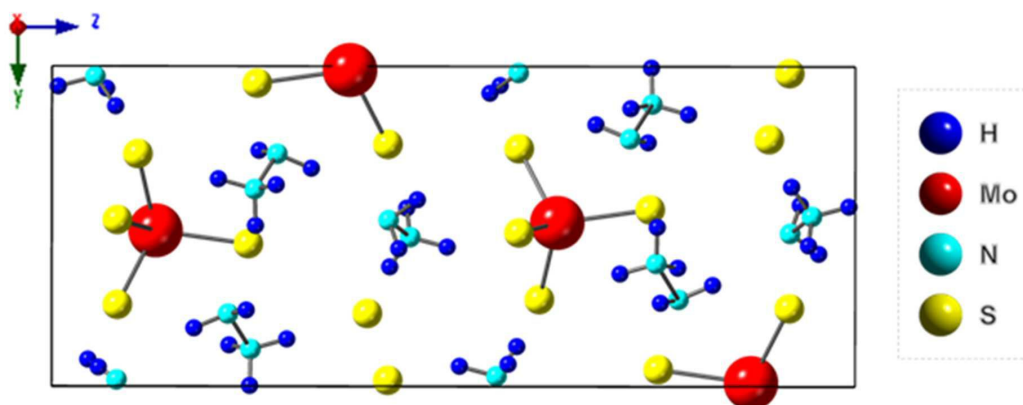
도면5



도면6



도면7



도면8

Formula	(N₂H₅)₂MoS₄
Empirical formula	H10 Mo N4 S4
Formula weight	290.30
Temperature, K	296(2)
Wavelength, Å	0.630
Crystal system	Orthorhombic
Wavelength, Å	0.630
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, Å	6.593(2)
b, Å	7.477(2)
c, Å	18.572(2)
Volume, Å ³ , Z	915.5(4), 4
d _{calc} , mg/m ³	2.106
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.613
Reflections collected	16954
Independent reflections	4415 [R(int) = 0.0999]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4415 / 4 / 97
Goodness-of-fit on F ²	1.165
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1138
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1140
Absolute structure parameter	-0.049(13)
Extinction coefficient	0.024(3)
Largest diff. peak and hole	2.240 and -2.426 e.Å ⁻³

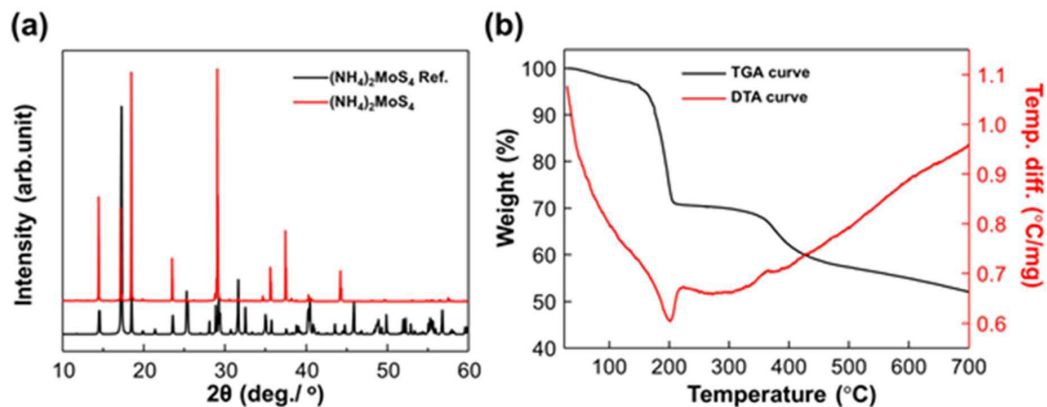
도면9

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	4278(1)	4879(1)	6293(1)	12(1)
S(1)	4538(2)	4467(1)	7449(1)	20(1)
S(2)	7273(1)	5199(2)	5814(1)	24(1)
S(3)	2452(1)	7275(1)	6072(1)	20(1)
S(4)	2715(2)	2561(1)	5819(1)	23(1)
N(1)	1357(6)	5323(5)	4463(2)	26(1)
N(2)	3309(6)	4797(7)	4194(2)	31(1)
N(3)	5722(6)	3835(5)	2524(2)	28(1)
N(4)	4137(6)	2731(5)	2806(2)	23(1)

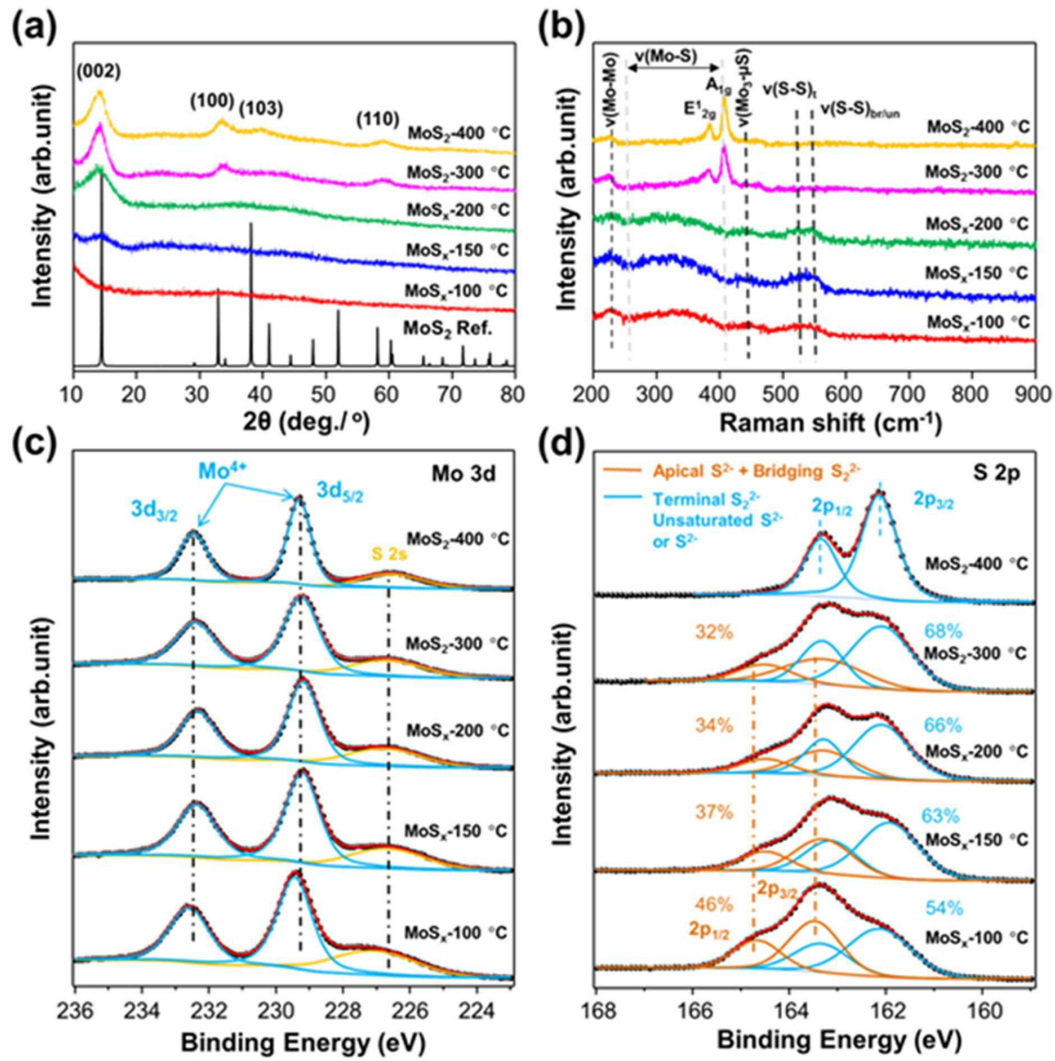
도면10

	(N ₂ H ₅) ₂ MoS ₄		(N ₂ H ₅) ₂ WS ₄	
Element	N	S	N	S
Elemental weight	0.3578	0.7813	0.2984	0.6239
Elemental molar	0.2556	0.02441	0.0213	0.0195
N:S	1.047:1		1.09:1	

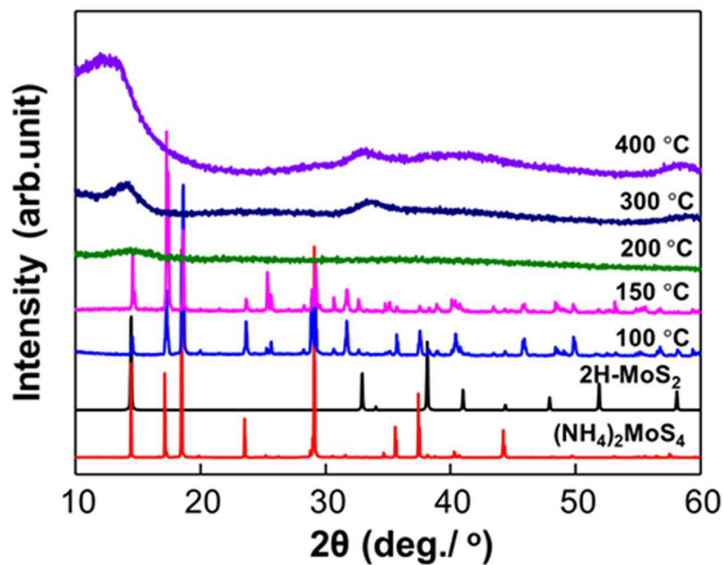
도면11



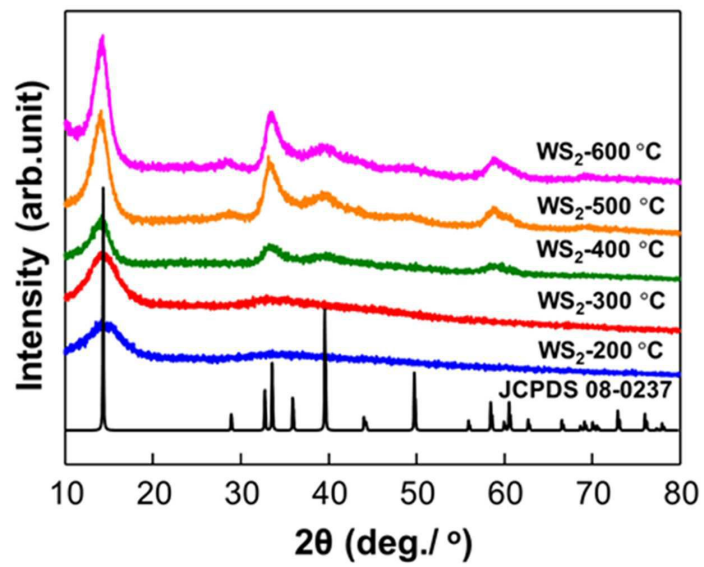
도면12



도면13



도면14



도면15

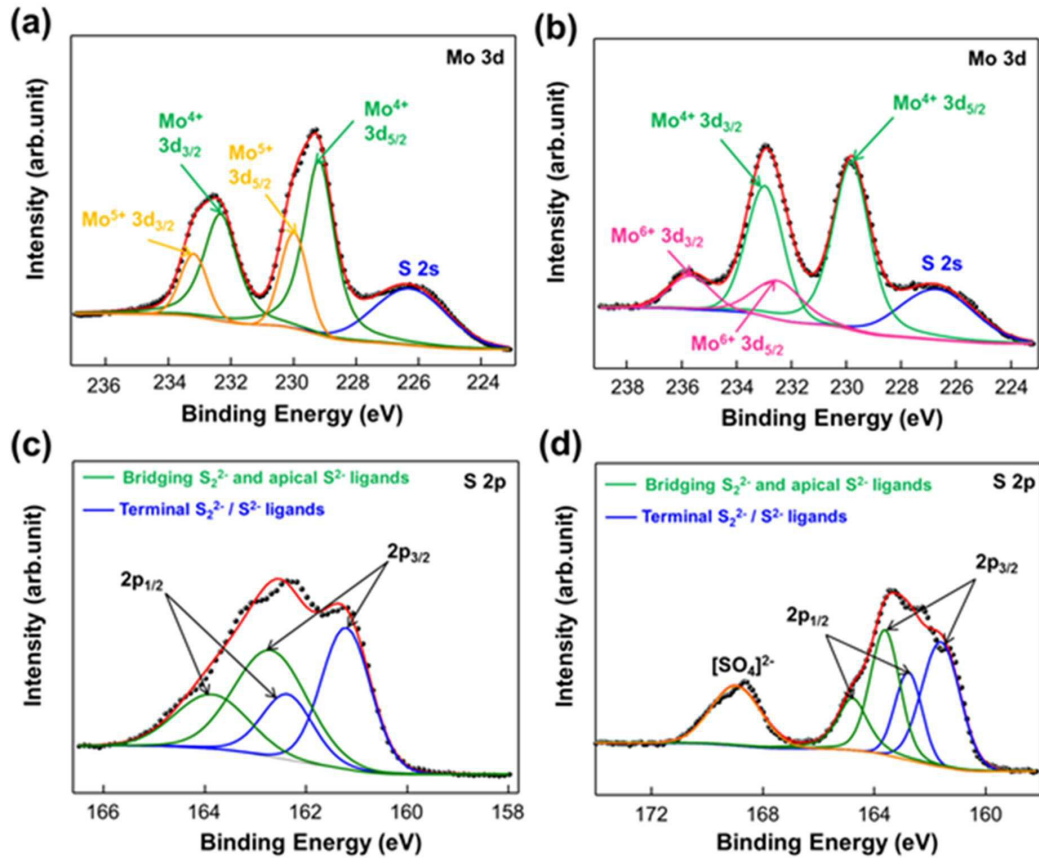
(a)

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$	100C	150C	200C	300C	400C
S:Mo	2.83	2.63	2.55	2.40	2.04
Composition	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Crystalline, Amorphous	Crystalline

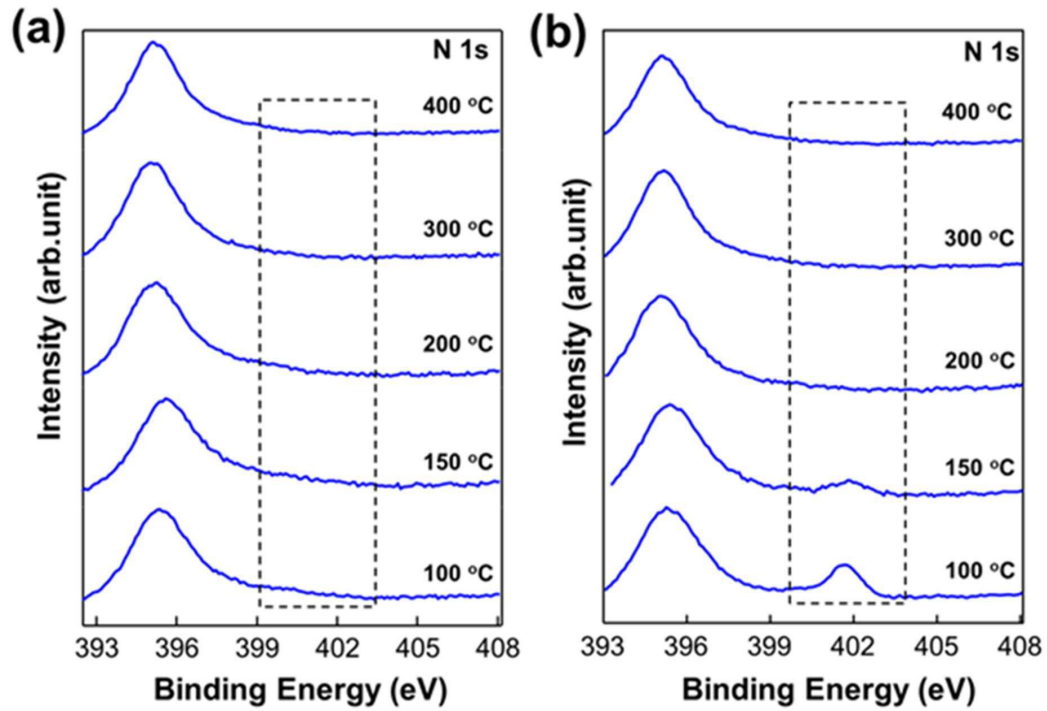
(b)

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	Atomic %		S:Mo ratio
	Mo	S	
100C	8.575	33.945	3.96
150C	10.965	33.155	3.02
200C	11.07	28.95	2.62
300C	29.61	59.49	2.01
400C	16.51	31.045	1.88

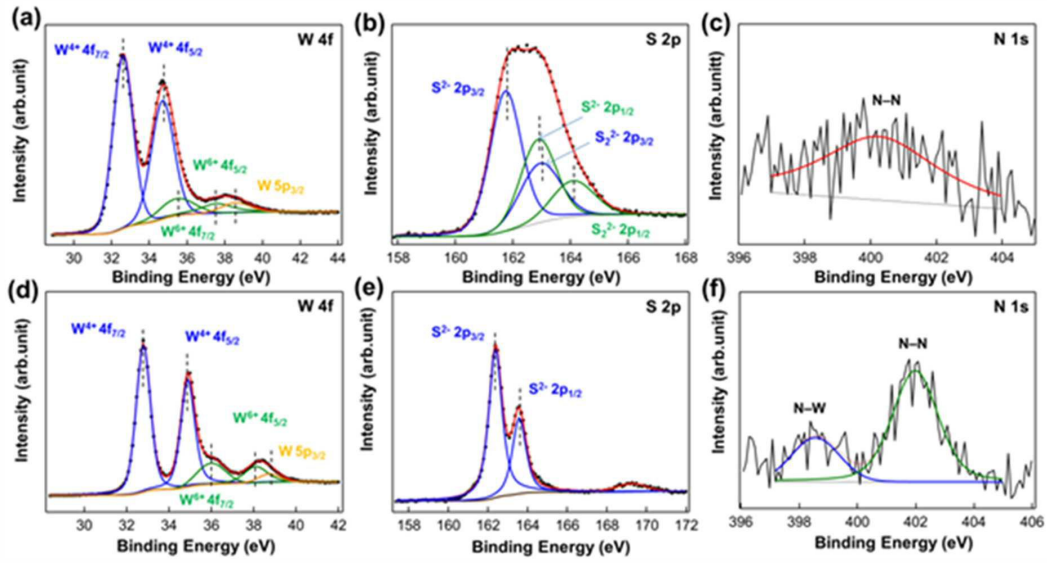
도면16



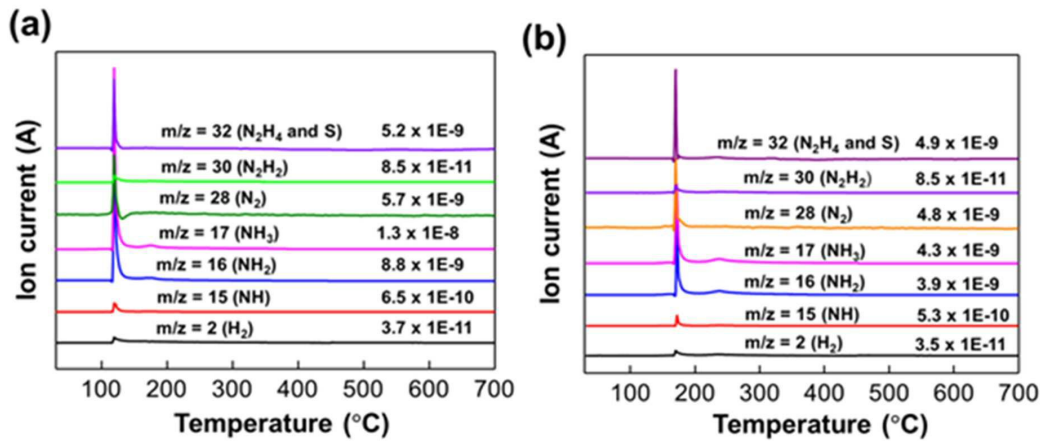
도면17



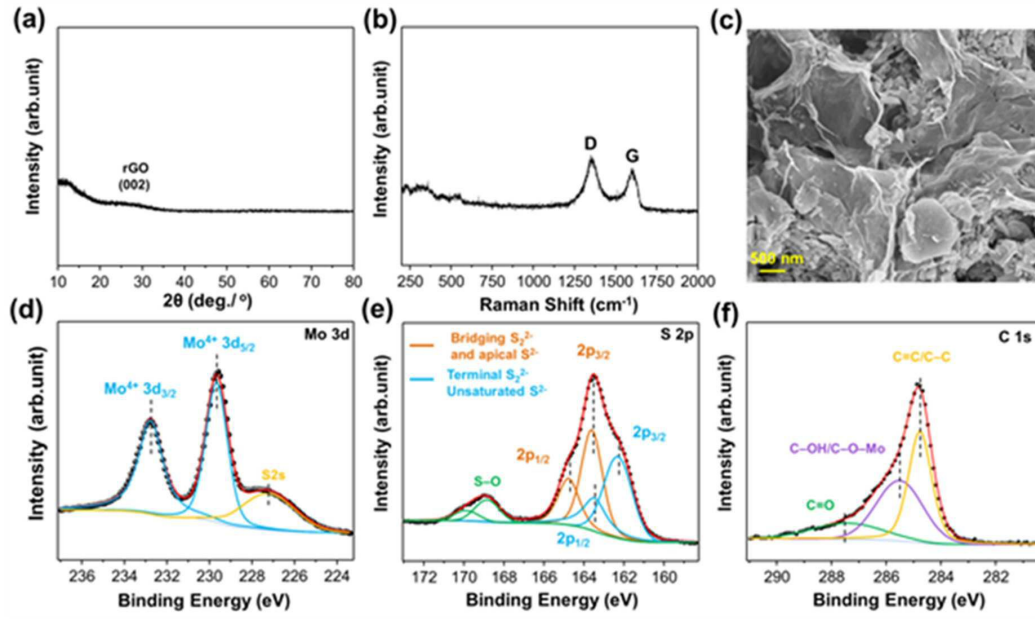
도면18



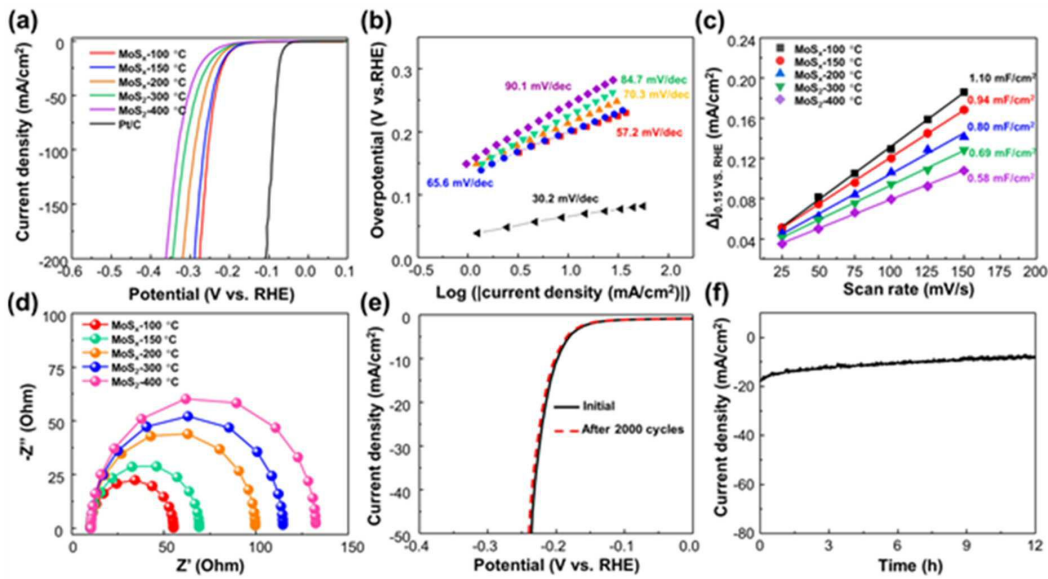
도면19



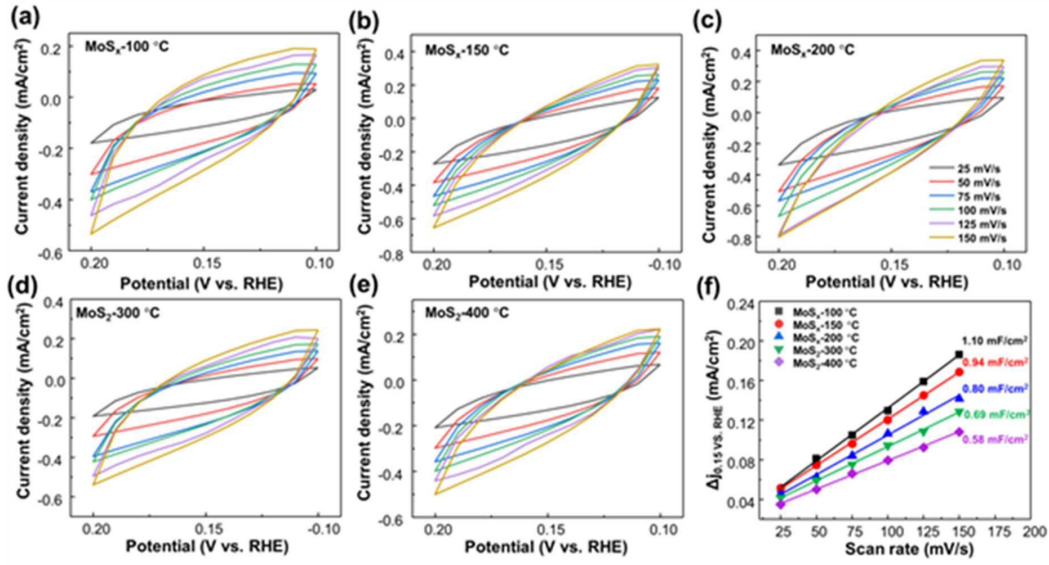
도면20



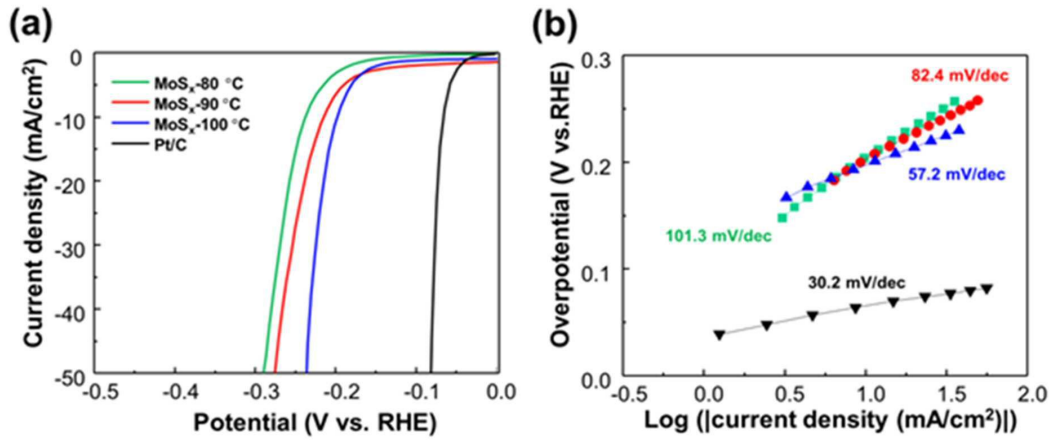
도면21



도면22



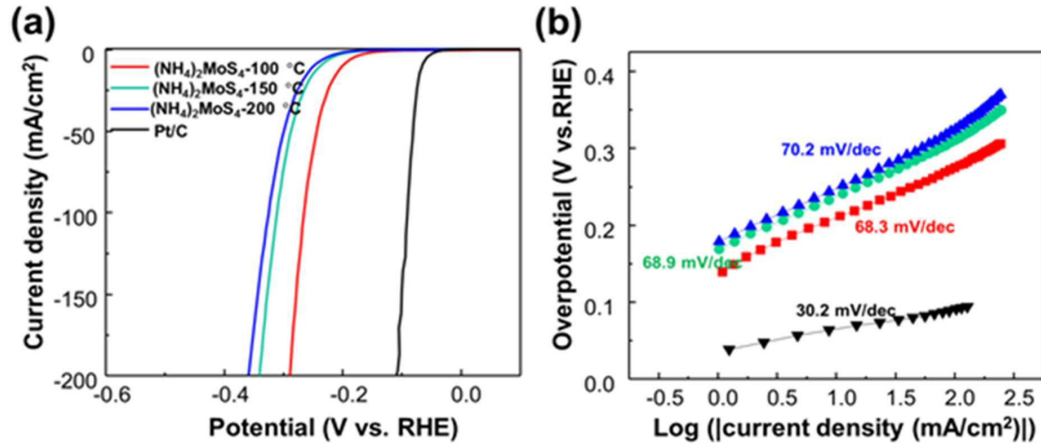
도면23



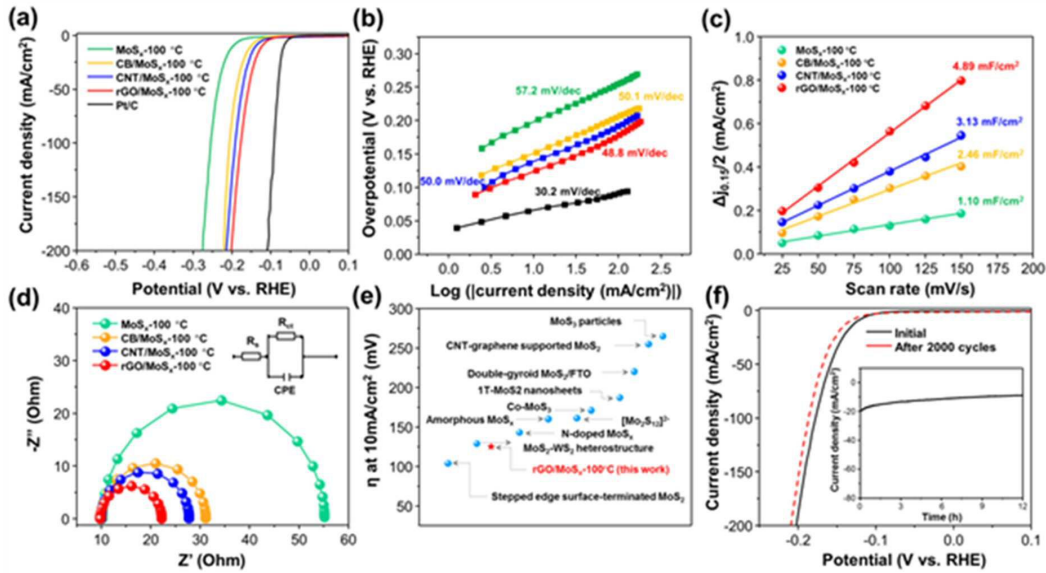
도면24

Sample	Overpotential (mV) at 10 mA cm ⁻²	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Cdl (mF cm ⁻²)	ECSA (cm ²)	Charge transfer resistance (R _{ct})
MoS _x -100C	197	57.2	1.10	31.4	44.9
MoS _x -150C	199	65.6	0.94	26.9	58.9
MoS _x -200C	213	70.3	0.91	26	89.1
MoS ₂ -300C	228	84.7	1.04	29.7	104.2
MoS ₂ -400C	242	89.1	0.72	20.6	121.9

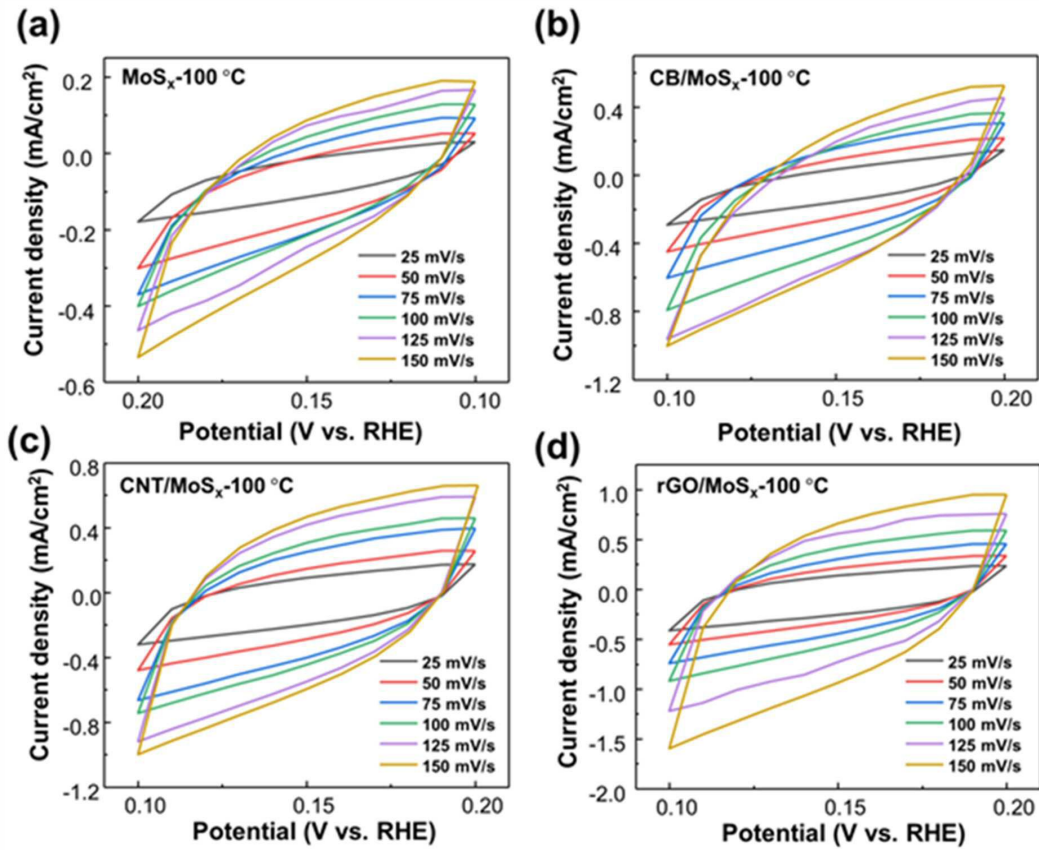
도면25



도면26



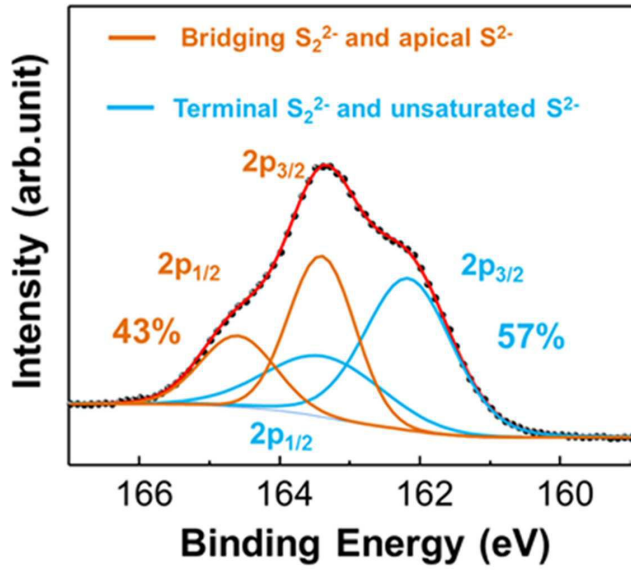
도면27



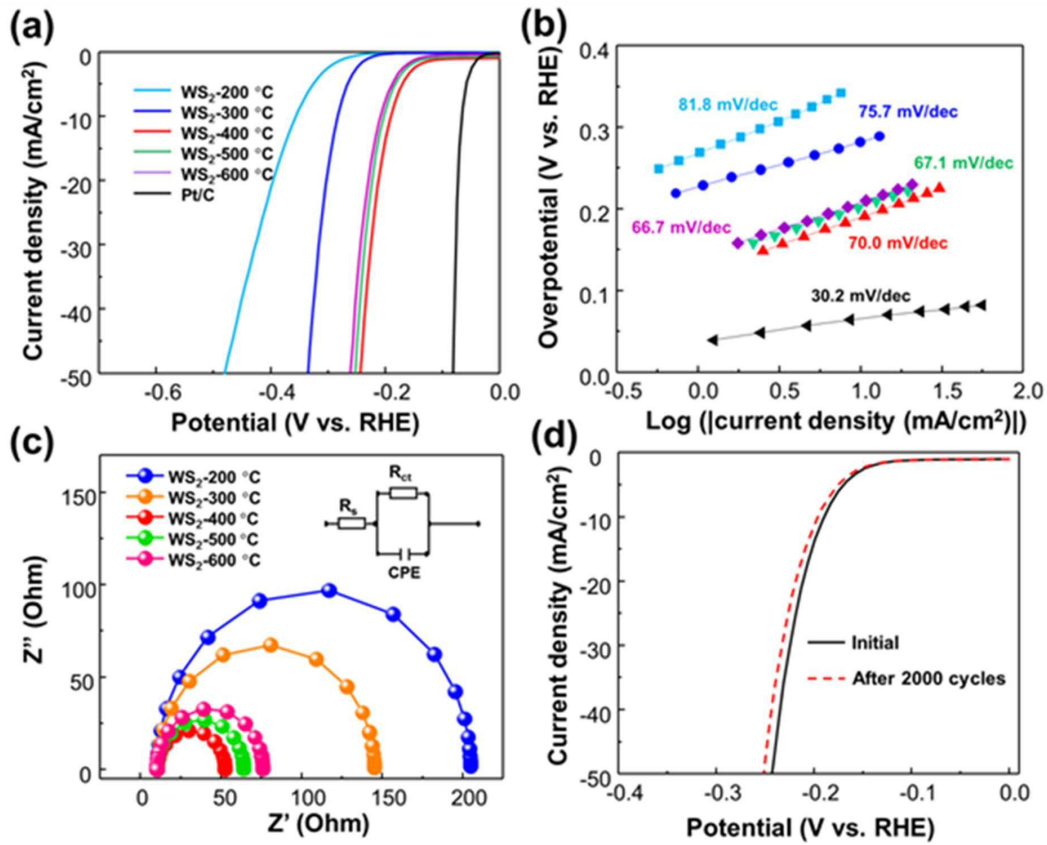
도면28

Catalyst	Onset η (mV)	C u r r e n t density (j, mA cm ²)	η at the corresponding j (mV)	Tafel slope j (mV dec ⁻¹)	Reference
Stepped edge surface-terminated MoS ₂ sheet stacks	-	10	104	59	1
1T-MoS ₂ nanosheets	-	10	187	43	2
Amorphous MoS _x	-	10	160	40	3
Co-MoS ₂	-	10	171	57	4
CoS ₂ /MoS ₂ /RGO	85	10	160	120	5
MoS ₂ /FTO	-	10	220	50	6
MoS ₂ -WS ₂ heterostructure	-	10	129	72	7
MoS ₃ particles	-	10	265	54	8
[Mo ₂ S ₁₂] ²⁻	100	10	161	39	9
CNT-graphene supported MoS ₂	140	10	255	100	10
MoS ₂ perpendicular to graphene	-	10	172	43	11
MoS _x -NCNT	-	10	110	40	12
N-doped MoS _x	-	10	143	57	13
MoS ₂ /N-RGO-180	-	10	56	41.3	14
MoS _x -100C	140	10	197	57	This work
rGO/MoS _x -100C	100	10	125	48.8	This work

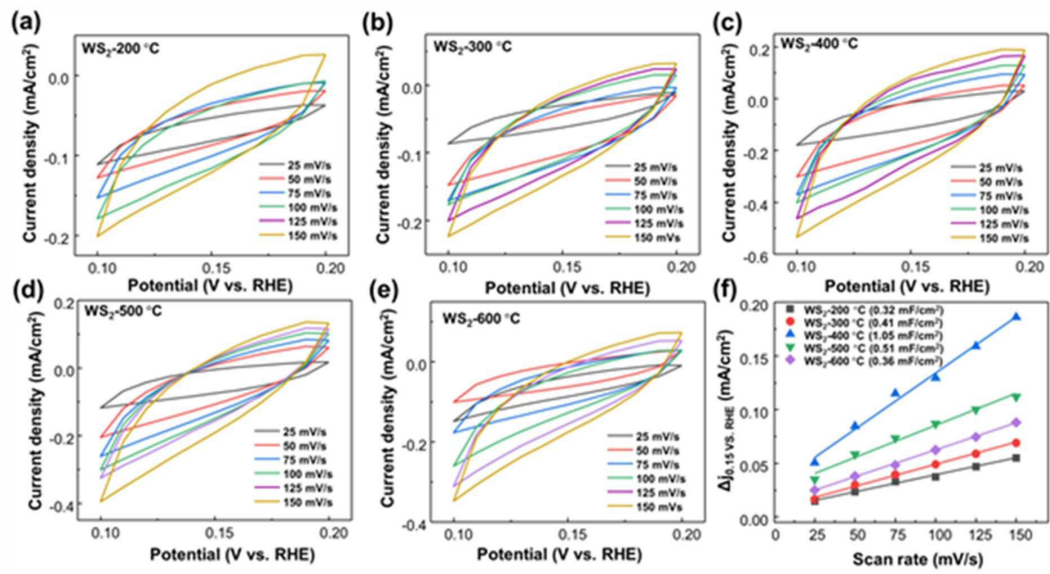
도면29



도면30



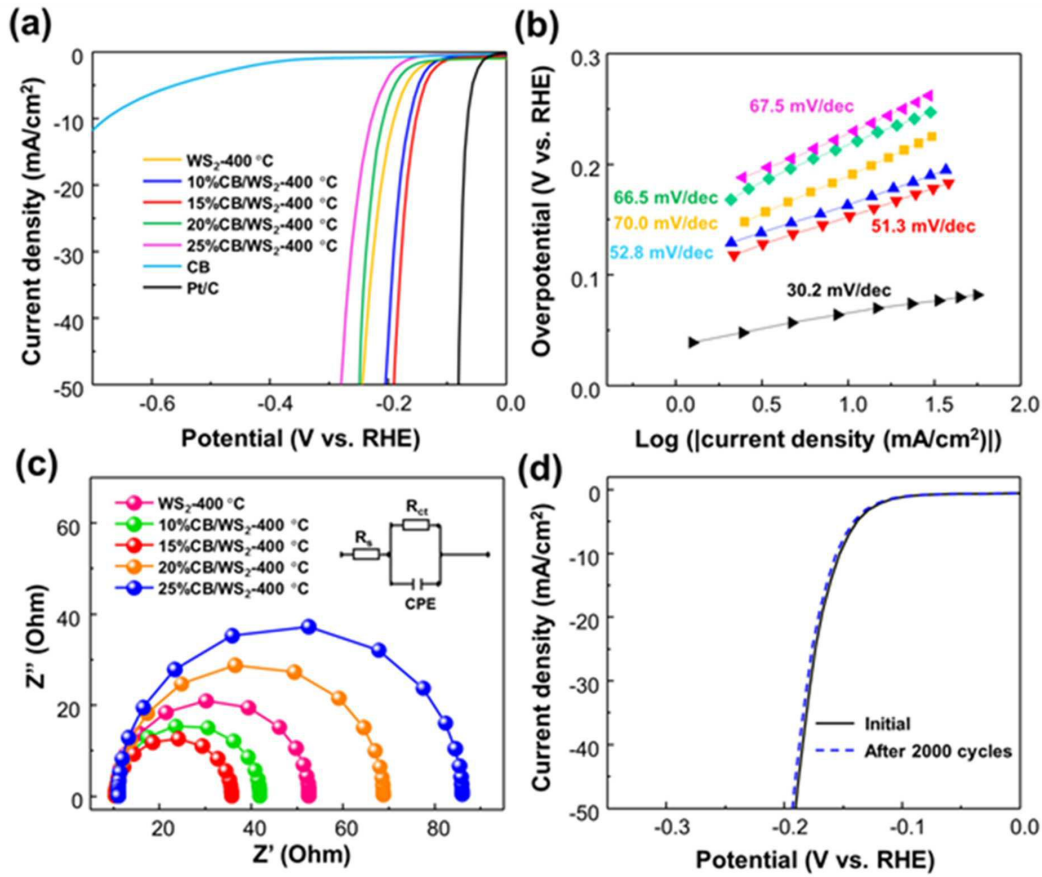
도면31



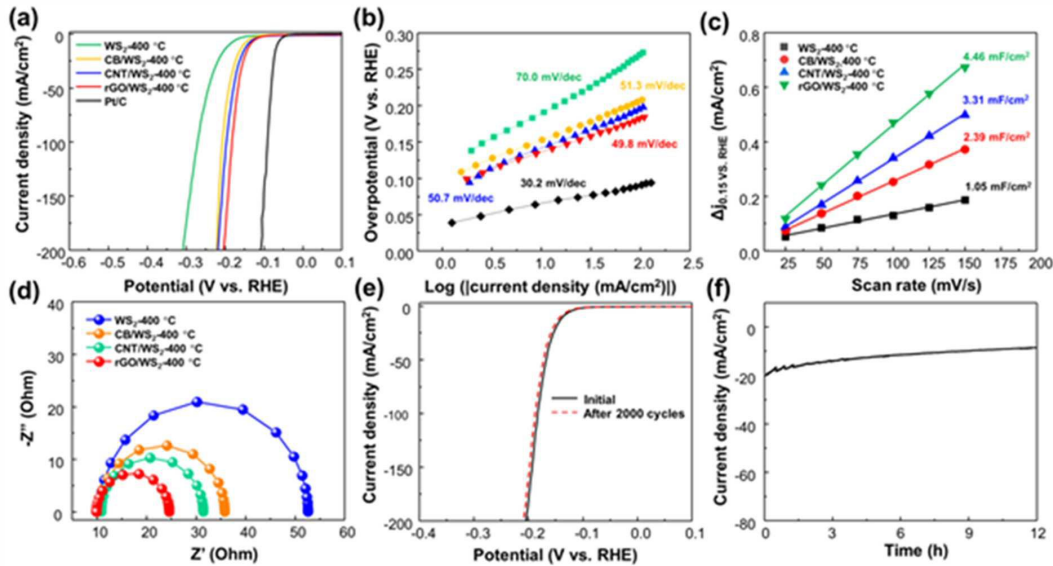
도면32

Sample	Overpotential (mV) at 10 mA cm ⁻²	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Cdl (mF cm ⁻²)	ECSA (cm ²)	Charge transfer resistance (R _{ct})
WS ₂ -200C	355	81.8	0.32	9.14	194.4
WS ₂ -300C	283	75.7	0.41	11.7	134.4
WS ₂ -400C	190	70.0	1.05	30.0	41.9
WS ₂ -500C	202	67.1	0.60	17.1	53.9
WS ₂ -600C	207	66.7	0.51	14.6	65.9

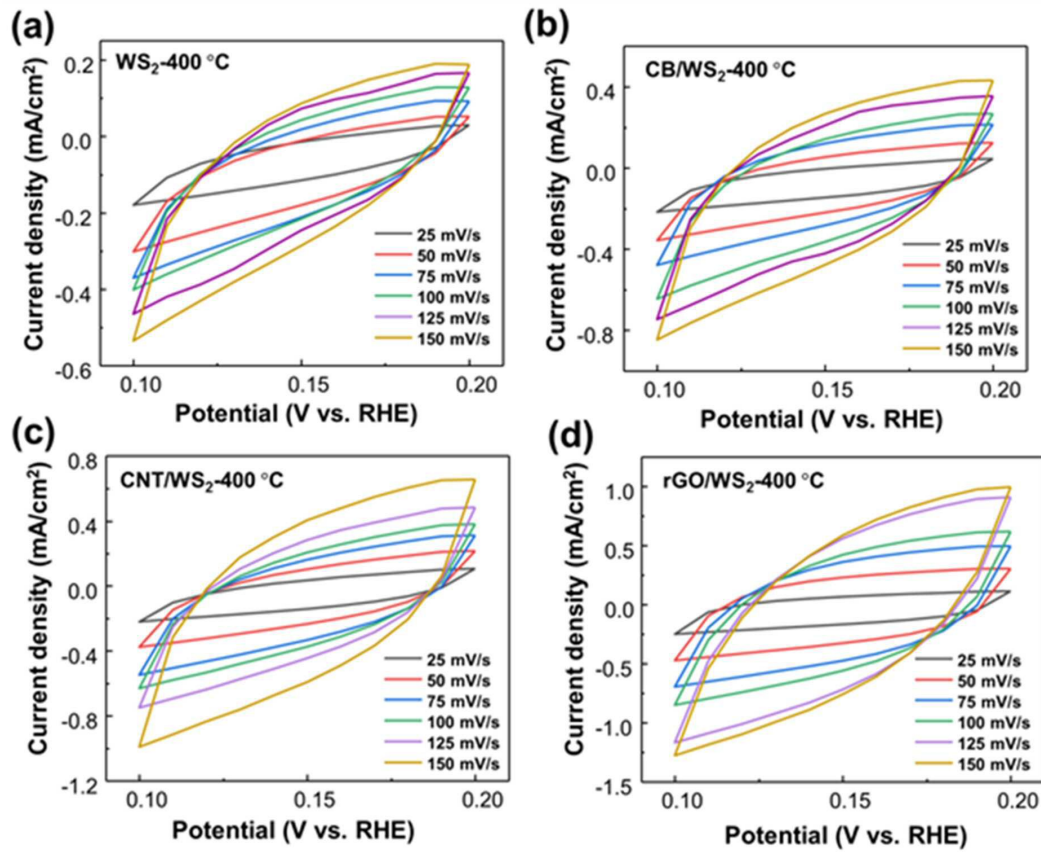
도면33



도면34



도면35



도면36

Sample	Overpotential (mV) at 10 mA cm ⁻²	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Cdl (mF cm ⁻²)	ECSA (cm ²)	Charge transfer resistance (R _{ct})
WS ₂ -400C	190	70.0	1.05	30.0	41.9
CB/WS ₂ -400C	152	51.3	2.39	68.3	25.3
CNT/WS ₂ -400C	141	50.7	3.31	94.6	20.6
rGO/WS ₂ -400C	136	49.8	4.46	127.4	14.7