



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월08일
(11) 등록번호 10-1732879
(24) 등록일자 2017년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) B01J 27/04 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0405 (2013.01)
B01J 27/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0094097
(22) 출원일자 2016년07월25일
심사청구일자 2016년07월25일
(56) 선행기술조사문헌
Nanjundan ashok kumar 등. Materials today.
2015.06., vol. 18, no. 5, pp.286~298
Kun Chang 등. ACS Nano. 2014., vol. 8, no. 7,
pp.7078~7087
W02015021056 A2
KR101091178 B1

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
신현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이훈주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김대영

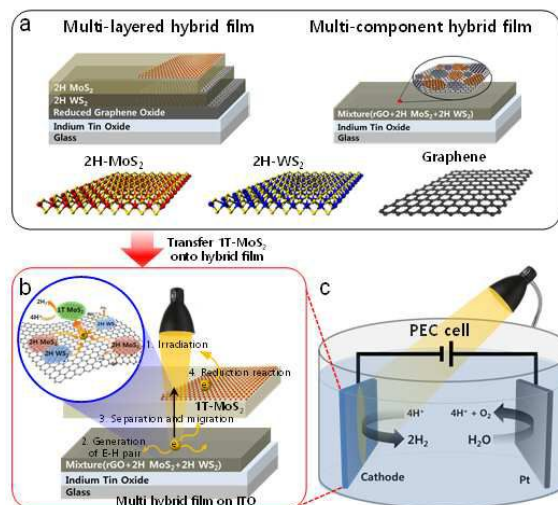
(54) 발명의 명칭 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 투명전극; 및 상기 투명전극 상에 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적으로 적층시킨 다층층 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법을 통해 필름 내에서 1 이상의 전이금속칼코겐화합물 사이에 접합을 이루어 전자와 정공의 흐름이 용이한 밴드 구조를 이룸으로써 빛에 반응하여 PEC 셀에서 보다 높은 효율을 제공할 수 있다. 또한, 서로 다른 밴드 갭을 가지는 두 가지 TMDs 물질을 하이브리드 형태로 제작함으로써 더 넓은 영역의 빛을 흡수 할 수 있고, 더불어 빛을 흡수하는 2H-상 구조와 활성 촉매층 역할을 수행하는 1T-상 구조의 필름을 더함으로써, 광 촉매효율을 증가시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 27/057 (2013.01)

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 35/026 (2013.01)

C01B 3/042 (2013.01)

C01B 31/043 (2013.01)

C01G 39/06 (2013.01)

C01G 41/00 (2013.01)

C25B 1/003 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415142260

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발

연구과제명 청정 수소 생산 및 활용을 위한 고효율 저가 촉매 및 시스템

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원 산학협력단

연구기간 2015.08.01 ~ 2016.07.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

투명전극; 및

상기 투명전극 상에 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적으로 적층시킨 다중층 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 2

투명전극;

상기 투명전극 상에 적층시킨 환원된 산화그래핀과 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물로 구성된 다중 성분의 복합필름; 및

상기 다중 성분 복합필름 상에 적층된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 투명전극은,

ITO, ZnO, FTO, AZO, GZO, IZO, 및 IGZO로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐화합물은,

TiS₂, TiSe₂, TiTe₂, ZrS₂, ZrSe₂, ZrTe₂, HfS₂, HfSe₂, HfTe₂, NbS₂, NbSe₂, NbTe₂, WS₂, WSe₂, WTe₂, MoS₂, MoSe₂, 및 MoTe₂로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 이차원 물질 하이브리드 필름은,

환원된 산화그래핀, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 1 : (0.5 ~ 1.5) : (0.5 ~ 1.5)의 중량비로 이루어진 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 이차원 물질 하이브리드 필름은,

상기 투명전극 상에 평균두께가 10 내지 15 nm인 환원된 산화그래핀 필름, 평균두께가 5 내지 10 nm인 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 평균두께가 4 내지 6 nm인 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적

으로 적층시킨 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 7

청구항 2에 있어서,

상기 이차원 물질 하이브리드 필름은,

상기 투명전극 상에 평균두께가 35 내지 40 nm인 다중 성분의 복합필름 및 평균두께가 4 내지 6 nm인 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름.

청구항 8

환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계;

상기 환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 각각 준비하는 단계;

상기 준비된 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름을 투명전극 상에 순차적으로 적층하여 다중층을 형성하는 단계;

상기 다중층이 형성된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및

상기 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름 상에 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법.

청구항 9

환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물의 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계;

상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물로 이루어진 다중성분 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 준비하는 단계;

상기 준비된 다중성분 필름을 투명전극 상에 적층시키는 단계;

상기 다중성분 필름이 적층된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및

상기 다중성분 필름 상에 준비된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계는,

투명전극을 250 내지 350℃에서 120 내지 180분 동안 어닐링 처리하는 것을 특징으로 하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 빛을 흡수하는 2H 상의 전이금속 칼코겐화합물 필름 상에 1T 상의 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사함으로써 광 촉매효율을 증가시킬 수 있는 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 요즘 지속적인 에너지의 요구를 충족시키기 위해 에너지 변환 차원에서 광 촉매를 이용하여 물 분해를 통해 수소 발생 반응에 많은 이목이 집중 되어 오고 있다.
- [0003] 구체적으로, 첫째, 여기자(Exciton)의 생성할 수 있는 능력과, 둘째, 표면에서 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction; 이하 'HER') 또는 물 산화 반응(Oxygen evolution reaction; 이하'OER')의 촉매 반응성의 두 가지 성질을 포함하는 광촉매를 이용하여 광 촉매 반응을 통해 에너지 변환을 진행하고 있다.
- [0004] 상기 두 가지 촉매 성질을 만족시키는 광 촉매로서 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs')를 이용하고 있으며, TMDs의 여러가지 종류가 가지는 특성을 이용한 광 촉매 응용 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.
- [0005] 그러나, 수소 발생 반응(HER)에서 TMDs 나노 시트들이 광 촉매로서의 효율 면에서 실질적인 촉매로 사용되기에는 여전히 제한적이 요소들이 남아 있어, 극복해야 될 과제들이 많다. 그 중에 하나는 전극 제작 과정에서 액상 박리 방법을 통해 얻어진 TMDs 나노 시트들의 재 적층 및 불필요한 응집이 발생한다는 점이다. 이는 반응성을 높이는데 필요한 노출된 시트들의 가장자리를 급격히 감소시킬 뿐만 아니라 활성 부분들을 제거하는 결과를 초래하게 된다.
- [0006] 또 다른 제한적 요소는, 전자의 이동을 저해하는 요소인데, 이는 TMDs가 본연의 낮은 전도도를 가지기 때문이다. 따라서 이러한 제한적인 요소들을 극복하기 위해서, 높은 전도성을 가지는 물질과의 하이브리드 및 2성분계 물질에 대한 합성의 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다.
- [0007] 따라서 전극 제작과 적절한 응용분야에 사용되기 위해서는 이러한 하이브리드 및 다성분계 물질의 대면적 합성과 경제적으로 저렴한 물질을 이용한 TMD 기반의 연구가 HER 연구 분야에서 시급한 극복 과제로 남아있다. 따라서, 화학적 박리법으로 합성한 TMD 시트들을 사용함으로써 쉽게 일정하게 고른 대면적 필름을 만들 수 있는 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2015-004371호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 값 비싼 백금을 대체할 수 있는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제조함으로써 이를 광 촉매에 적용하여 수소 발생 반응의 효율을 증가시킬 수 있는 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 투명전극; 상기 투명전극 상에 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적으로 적층시킨 다중층 필름을 포

합하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 투명전극; 상기 투명전극 상에 적층시킨 환원된 산화그래핀과 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물로 구성된 다중 성분의 복합필름; 및 상기 다중 성분 복합필름 상에 적층된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 각각 준비하는 단계; 상기 준비된 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름을 투명전극 상에 순차적으로 적층하여 다중층을 형성하는 단계; 상기 다중층이 형성된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름 상에 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물의 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물로 이루어진 다중성분 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 준비하는 단계; 상기 준비된 다중성분 필름을 투명전극 상에 적층시키는 단계; 상기 다중성분 필름이 적층된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 다중성분 필름 상에 준비된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법은 벌크 상태의 얇은 필름을 만드는 것이 아니라 용액상의 시트 상태의 물질들을 혼합 또는 필름들이 겹겹이 쌓여 하이브리드 형태를 이루는 필름을 손쉽게 빠르게 제조할 수 있다. 이를 통해 필름 내에서 1 이상의 전이금속칼코겐화합물 사이에 접합을 이루어 전자와 정공의 흐름이 용이한 밴드 구조를 이루므로써 빛에 반응하여 PEC 셀에서 보다 높은 효율을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 서로 다른 밴드 갭을 가지는 두 가지 TMDs 물질을 하이브리드 형태로 제작함으로써 더 넓은 영역의 빛을 흡수 할 수 있고, 더불어 상 전환을 통해 빛을 흡수하는 2H-상 구조와 활성 촉매 층 역할을 수행하는 1T-상 구조의 필름을 더함으로써, 광 촉매효율을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(a), 수소 발생 반응에서 전하 이동 프로세스(b), 및 PEC 전극에서의 측정 시스템(c)을 나타낸 도면이고,

도 2는 진공여과법의 과정은 나타낸 이미지(a), 0.04 mg MoS₂ (b) 및 0.2 mg MoS₂(c)를 이용하여 제조된 MoS₂ 필름의 AFM 이미지, 0.04 mg MoS₂ (b) 및 0.2 mg MoS₂(c)를 이용하여 제조된 MoS₂ 필름의 SEM 이미지(삽도), 다양한 기판 상에 시료를 증착한 이미지(d) 및 2.5 인치 직경을 갖는 하이브리드 필름(e)를 나타낸 도면이며,

도 3은 실시예 2에 따라 제조된 이차원의 하이브리드 필름의 SEM 이미지(삽도는 SEM 이미지 단면도를 나타냄)(a), 실시예 2에 따라 제조된 이차원의 하이브리드 필름의 라만 스펙트럼(b), UV-vis를 이용하여 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 각 층이 더해짐에 따른 흡광도의 변화(c), 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(d) 및 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(e)의 HRTEM 및 매핑 이미지(EDS의 라인 매핑; C K_{a1}(녹색 선), W K_{a1}(붉은 선), 및 Mo k_{a1}(푸른 선))를 나타

낸 도면이고,

도 4는 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 개략도(a), 어두운(직선) 및 빛 조사(데쉬선) 하에 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 편광 곡선(b), 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(On-Off cycle: 100초)의 I-T 곡선(c), 및 광 촉매 수소 발생 활성(d)을 나타낸 도면이며,

도 5는 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 개략도(a), 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름에 대한 각각의 구성인 ITO/2H-상 MoS_2 (검은 색), ITO/2H-상 MoS_2 + 2H-상 WS_2 (붉은 색), ITO/rGO + 2H-상 MoS_2 + 2H-상 WS_2 (푸른 색), 어두운(직선) 및 빛 조명(데쉬선) 하에 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 구성인 ITO/rGO + 2H-상 MoS_2 + 2H-상 WS_2 /1T-상 MoS_2 의 편광곡선(b), 광 촉매 수소 발생 활성(c), 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(On-Off cycle: 150초)의 I-T 곡선(c), 및 광 촉매 수소 발생 활성(d)을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 및 이의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명의 발명자들은 빠르고 간편한 제조방법으로 이차원 물질들을 사용하고, 전이금속 칼코겐화합물의 상 변화를 통해 변화된 전기적 특성을 이용하여, 하이브리드 필름 내에서 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물이 집합을 이루어 전자와 정공의 흐름이 용이한 밴드 구조를 이루게 됨으로써 빛에 반응하여 PEC 전극에서 높은 효율을 가질 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0019] 본 발명은 투명전극; 및 상기 투명전극 상에 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적으로 적층시킨 다중층 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 투명전극; 상기 투명전극 상에 적층시킨 환원된 산화그래핀과 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물로 구성된 다중 성분의 복합필름; 및 상기 다중 성분 복합필름 상에 적층된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름을 제공한다.
- [0021] 상기 투명전극은 ITO, ZnO, FTO, AZO, GZO, IZO, 및 IGZO로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 상기 전이금속 칼코겐화합물은 TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , ZrS_2 , ZrSe_2 , ZrTe_2 , HfS_2 , HfSe_2 , HfTe_2 , NbS_2 , NbSe_2 , NbTe_2 , WS_2 , WSe_2 , WTe_2 , MoS_2 , MoSe_2 , 및 MoTe_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 특히, 이황화몰리브덴(이하 ' MoS_2 ')은 다른 물질과는 확연히 상이한 전기적 특성, 즉 금속성을 지닌 1T-상 구조와 반도체적 특성을 지닌 2H-상 구조의 두 가지 상이 존재한다. 1T- MoS_2 는 금속성을 가지기 때문에 뛰어난 촉매로서의 역할을 수행할 수 있고, 또한 2H- MoS_2 는 반도체적 특성을 가지기 때문에 빛을 흡수 하기 용이한 직접 밴드 갭을 가지고 있다.
- [0024] 상기 이차원 물질 하이브리드 필름은 환원된 산화그래핀, 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물, 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 1 : (0.5 ~ 1.5) : (0.5 ~ 1.5)의 중량비로 이루어질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 이차원 물질 하이브리드 필름은 상기 투명전극 상에 평균두께가 10 내지 15 nm인 환원된 산화그래핀 필름, 평균두께가 5 내지 10 nm인 1 이상의 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름, 및 평균두께가 4 내지 6 nm인 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 순차적으로 적층시킬 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 이차원 물질 하이브리드 필름은 상기 투명전극 상에 평균두께가 35 내지 40 nm인 다중 성분의 복합필름 및

평균두께가 4 내지 6 nm인 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 또한 본 발명은 환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 환원된 산화그래핀, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 각각 준비하는 단계; 상기 준비된 환원된 산화그래핀 필름, 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물 필름을 투명전극 상에 순차적으로 적층하여 다중층을 형성하는 단계; 상기 다중층이 형성된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 2H-상 전이금속 칼코겐화합물 필름 상에 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법을 제공한다.

[0028] 또한 본 발명은 환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물의 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물을 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물이 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀, 및 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물로 이루어진 다중성분 필름 및 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 준비하는 단계; 상기 준비된 다중성분 필름을 투명전극 상에 적층시키는 단계; 상기 다중성분 필름이 적층된 투명전극을 어닐링 처리하여 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 다중성분 필름 상에 준비된 1T-상 전이금속 칼코겐화합물 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 1 이상의 전이금속 칼코겐화합물을 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계는 투명전극을 250 내지 350℃에서 120 내지 180분 동안 어닐링 처리할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 상기 투명전극은 IT0, ZnO, FTO, AZO, GZO, IZO, 및 IGZO로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 상기 전이금속 칼코겐화합물은 TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$, ZrS_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, $HfTe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$, $NbTe_2$, WS_2 , WSe_2 , WTe_2 , MoS_2 , $MoSe_2$, 및 $MoTe_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면, 투명전극; 상기 투명전극 상에 환원된 산화그래핀 필름, 2H-상 MoS_2 필름, 2H-상 WS_2 필름, 1T-상 MoS_2 필름을 순차적으로 적층시킨 다중층 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원 그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름일 수 있다.

[0033] 또 다른 측면에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면, 투명전극; 상기 투명전극 상에 적층시킨 환원된 산화그래핀, 2H-상 MoS_2 , 및 2H-상 WS_2 로 구성된 다중 성분의 복합필름; 상기 다중 성분 복합필름 상에 전사된 1T-상 MoS_2 필름을 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원 그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름일 수 있다.

[0034] 또 다른 측면에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면, 환원된 산화그래핀, MoS_2 , WS_2 및 1T-상 MoS_2 를 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 환원된 산화그래핀, MoS_2 , WS_2 및 1T-상 MoS_2 가 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀 필름, MoS_2 필름, WS_2 필름, 및 1T-상 MoS_2 필름을 각각 준비하는 단계; 상기 준비된 환원된 산화그래핀 필름, MoS_2 필름, 및 WS_2 필름을 투명전극 상에 순차적으로 적층하여 다중층을 형성하는 단계; 상기 다중층이 형성된 투명전극을 어닐링 처리하여 MoS_2 , 및 WS_2 를 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 2H-상 WS_2 필름 상에 1T-상 MoS_2 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원 그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법일 수 있다.

[0035] 또 다른 측면에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면, 환원된 산화그래핀, MoS_2 , 및 WS_2 의 혼합물 및 1T-상

MoS₂를 준비하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 MoS₂를 개별적으로 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하고 필터링하는 단계; 상기 혼합물 및 1T-상 MoS₂가 필터링된 멤브레인을 KOH 용액에 띄어 놓은 후 멤브레인을 녹여내어 환원된 산화그래핀, MoS₂, 및 WS₂로 이루어진 다중성분 필름 및 1T-상 MoS₂ 필름을 준비하는 단계; 상기 준비된 다중성분 필름을 투명전극 상에 적층시키는 단계; 상기 다중성분 필름이 적층된 투명전극을 어닐링 처리하여 MoS₂, 및 WS₂를 각각 2H 상으로 상 변화시키는 단계; 및 상기 환원된 산화그래핀, 2H-상 MoS₂, 및 2H-상 WS₂로 이루어진 다중성분 필름 상에 준비된 1T-상 MoS₂ 필름을 전사하는 단계를 포함하는, 전이금속 칼코겐화합물과 환원 그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 필름 제조방법일 수 있다.

[0036] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0037] <실시예 1> 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 다중층 필름의 제조

[0038] 1. 재료의 준비

[0039] 이차원 물질을 제조 하기 위해 두께 조절이 용이한 리튬을 이용한 화학적 박리법을 사용하였다. 리튬을 Bulk MoS₂ 사이 사이에 n-Butyllithium을 이용하여 삽입하는 작업을, 3일 동안 90℃, Ar 분위기에서 반응을 수행하였다. 그 후 1시간 동안 소성을 통해, 실질적인 박리를 시행하였다. 그 후 원심분리를 통해 남은 잔여물을 씻어 낸 후, 상등액을 취해 단일층(monolayer)들을 걸러내었고, 단일층 MoS₂ 확인은 AFM을 통하여 하였으며, 시트 두께는 ~ 1.1 nm 이었다.

[0040] 또한, 상기 화학적 박리법을 사용하여 ~ 1 nm의 시트 두께를 갖는 단일층의 WS₂를 준비하였고, 환원된 산화그래핀(Reduced graphene oxide; 이하 'rGO')은 일반적으로 알려진 Hummer's 방법을 통해 얻어 낸 후, 하이드라진 환원법을 통해 합성하였다.

[0041] 2. 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 다중층 필름의 제조

[0042] rGO 0.04 mg을 0.2 μm 기공을 갖는 아노디스크(anodisc) (시그마 알드리치, 미국) 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하여 필터링하고 KOH 용액 표면에 아노디스크 멤브레인을 10분 동안 띄어 놓은 후 아노디스크 멤브레인을 녹여내어 rGO 필름을 준비하였다.

[0043] KOH 용액을 세정하기 위해, KOH 용액 표면 상에 존재하는 rGO 필름을 물 위로 옮겨 10분 동안 띄어 놓는 후, 인듐 주석 산화물 기판 상에 전사하였다.

[0044] 또한, 흡수 층으로 사용되는 MoS₂(0.04 mg), 및 WS₂(0.04 mg)을 상기 rGO 필름 제조공정과 동일한 방법을 이용하여 각각의 필름을 준비하였고, 이를 rGO 필름이 전사된 인듐 주석 산화물 기판 상에 순차적으로 적층하였다.

[0045] 1T 상태의 TMD 층을 흡수 층으로 사용 할 수 있도록, 300℃에서 150분 동안 어닐링 과정을 통해 MoS₂, 및 WS₂ 각각을 2H 상으로 상 변화를 한 후, 촉매 활성층으로 사용되는 1T MoS₂(0.02 mg) 층을 전사하여 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 다중층 필름을 제조하였다.

[0046] <실시예 2> <실시예 1> 전이금속 칼코겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 다중성분 필름의 제조

[0047] rGO(0.04 mg), MoS₂(0.04 mg), 및 WS₂(0.04 mg)를 모두 섞은 용액을 0.2 μm 기공을 갖는 아노디스크(anodisc) (시그마 알드리치, 미국) 멤브레인을 통해 진공여과(vacuum filtration)하여 필터링하고 KOH 용액 표면에 아노디스크 멤브레인을 10분 동안 띄어 놓은 후 아노디스크 멤브레인을 녹여내어 rGO, MoS₂, 및 WS₂ 다중성분 필름을 준비하였다.

[0048] KOH 용액을 세정하기 위해, KOH 용액 표면 상에 존재하는 rGO, MoS₂, 및 WS₂ 다중성분 필름을 물 위로 옮겨 10분 동안 띄어 놓는 후, 인듐 주석 산화물 기판 상에 전사하였다.

[0049] 1T 상태의 TMD 층을 흡수 층으로 사용 할 수 있도록, 300℃에서 150분 동안 어닐링 과정을 통해 MoS₂, 및 WS₂ 각각을 2H 상으로 상 변화를 한 후, 촉매 활성층으로 사용되는 1T MoS₂(0.02 mg) 층을 전사하여 전이금속 칼코

겐화합물과 환원된 산화그래핀을 포함하는 이차원 물질 하이브리드 다중성분 필름을 제조하였다.

[0050] <실험예 1> PEC 전극의 성능 평가

[0051] PEC 전극의 성능을 측정하기 위해 3-셀 전극 시스템을 사용하여 front-side 의 광 조사 방법을 통해 시행하였다. 이때 Xe lamp의 AM 1.5G 빛을 사용하였으며, Ag/AgCl 및 백금을 각각 표준전극과 상대전극으로 사용하였다. 전해질은 Na_2SO_4 0.5 M을 사용하였고, 광전류 안정성(Photocurrent stability) 시험은 빛을 100초 간격으로 조사 유무에 따라 0.8 V vs. Ag/AgCl에서의 광 전류 유지 정도를 통해 확인 하였다.

[0052] 도 1(a)를 참조하면, 이차원 하이브리드 형태의 필름을 진공여과를 통해 제작하여 PEC 연구에 적용하였다. 구체적으로, 첫 번째로는 실시예 1에 따라 제조된 다중층(multi-layered) 필름(1T MoS_2 /2H WS_2 /2H MoS_2 /rGO/ITO)과 실시예 2에 따라 제조된 다중성분(multi-component) 필름(1T MoS_2 /2H MoS_2 + 2H WS_2 +rGO/ ITO)을 vacuum filtration을 통해 제작 하였다.

[0053] 도 1(b)를 참조하면, 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름에서, 2H-상 MoS_2 와 2H-상 WS_2 가 빛을 흡수하는 역할을 하고 환원된 산화그래핀 필름은 전도도를 증가시키는 가교 역할을 하여 이동자의 흐름을 원활하게 함으로써 전자 정공의 재결합을 막는 효과를 기대할 수 있다.

[0054] PEC 전극의 전하 이동 과정은 먼저 2H-상 MoS_2 와 2H-상 WS_2 가 빛을 흡수 하는 영역이 다르고, 여기자에 의해 생성된 전자가 쉽게 이동할 수 있는 밴드 구조를 가지게 되어, PEC를 통한 수소 발생 반응에 사용 되는 전자를 흥분상태에 이르게 하고, 흥분상태에 있는 전자가 1T-상 MoS_2 의 가장자리 부분, 즉 표면 부분으로 이동하게 되어 수소 양성자에게 전자를 전달하게 됨으로써 수소 분자가 발생하게 된다. PEC 전극 측정 방법은 일반적으로 사용 되어지는 방법과 동일하며, 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제작된 하이브리드 필름은 광 환원 전극으로 사용되었다.(도 1(c) 참조).

[0055] 이차원 물질 하이브리드 필름을 PEC 전극에 사용하기 위해, 진공여과를 통해 환원 전극을 제작하였다(도 2(a) 참조). 먼저 아노디스크(anodisc) 멤브레인에 리튬 삽입 방법을 통해 얻어진 MoS_2 와 WS_2 를 필터링 하였다. 그 후에, 산화 알루미늄으로 이루어진 아노디스크(anodisc) 멤브레인을 KOH 용액 상에 띄워 산화 알루미늄을 식각하여 얇은 이차원 물질의 하이브리드 필름을 얻었다.

[0056] 상기 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 두께를 측정하기 위해 원자힘현미경(Bruker Dimension Icon)을 이용하여 원자힘현미경분석(Atomic force microscopy; 이하'AFM')을 수행하였다.

[0057] 도 2(b) 및 도 2(c)를 참조하면, 필터링하는 액상 속의 MoS_2 의 농도가 0.02 mg/ml 일 때와 0.04 mg/ml 일 때의 두께가 각각 ~ 3.4 nm, 및 ~ 6.2 nm 인 것을 알 수 있는 바, 이는 목적 물질 농도의 변화 비율을 조절함으로써 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 두께도 동일한 비율로 변한다는 것을 알 수 있다.

[0058] 이렇게 두께 조절이 용이한 이차원 물질의 하이브리드 필름을 응용 분야에 따라 필요한 기판 상에 전사하게 되는데, 기존의 수열합성법, 또는 화학기상증착법과 같은 필름 제작방법은 고열 반응 등으로 인해 PEC 전극에 보편적으로 사용되는 유리기판을 사용함에 있어서 제한이 있었다. 하지만 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따른 방법은 다양한 기판 상에 전사가 용이할 뿐만 아니라, 이미 합성된 다른 물질 위에 덧붙여 상호적 도움을 줄 수 있는 조 축매로 사용될 수 있음을 알 수 있다(도 2(d) 참조).

[0059] 또한, 이전의 PEC 전극을 제작하는 과정에서, 얇은 필름 등을 전극에 사용되는 충분한 크기로 합성하는 것이 여전히 도전적인 과제로 남아 있었지만, 진공여과 방법을 이용할 경우, 사용되는 멤브레인의 크기에 따라, 필요에 따른 크기로 제작 가능하다는 또 하나의 장점을 가지고 있다(도 2(e) 참조).

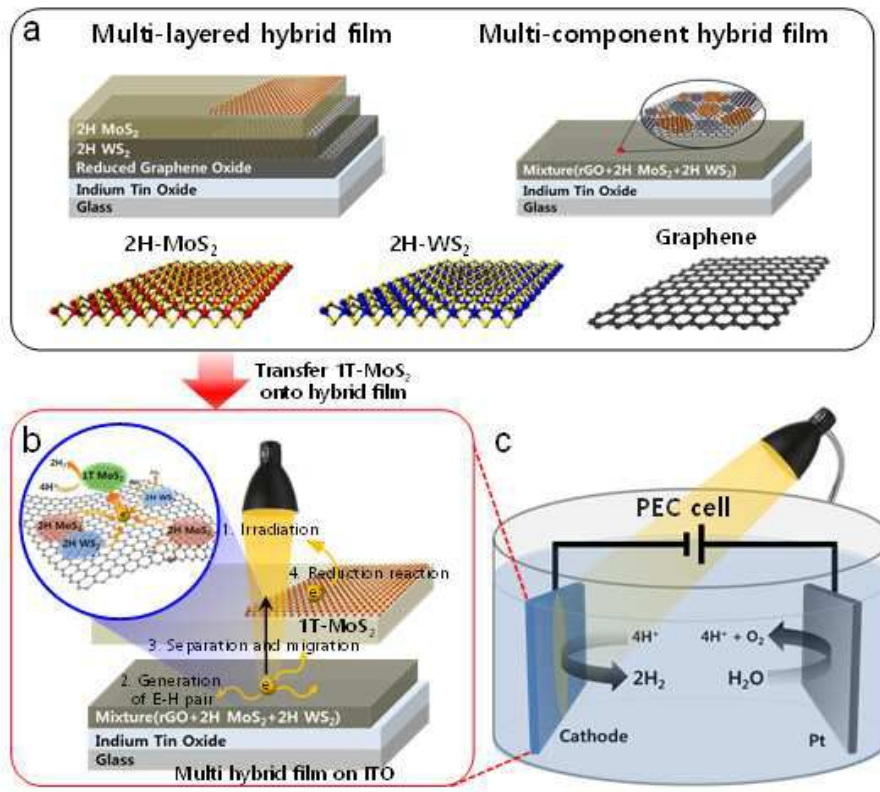
[0060] 상기 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 하이브리드 필름의 특성을 분석하기 위하여, 전자주사현미경 분석은(scanning electron microscopy analysis; 이하 'SEM')은 전자주사현미경(FEI verios 460 scanning electron microscope with EDS)을 이용하였고, 라만분광법 분석(Raman spectroscopy analysis)은 라만현미경(WITec confocal Raman Microscope system alpha300M)을 이용하였으며, UV-vis 스펙트럼 분석(UV-vis spectrum analysis)은 UV-vis 분광광도계(Cary series UV-vis-NIR spectrophotometer)를 이용하였고, 또한 고분해능 투과전자현미경 분석(High-resolution transmission electron microscopy analysis; 이하 'HRTEM') 및 에너지분산형 X선 분광분석법(Enery Disperse X-ray Spectrum analysis; 이하 'EDS')은 고분해능 투과전자 현미경(JEM-2100F)를 이용하였다.

- [0061] 도 3(a)를 참조하면, SEM 이미지 상에서 볼 수 있듯이, 사용된 물질로 표면이 균일하게 빼곡히 메워져 있는 것을 볼 수 있고, 평평한 구조를 이루고 있는 것을 알 수 있다.
- [0062] 또한, 도 3(b)를 참조하면, SEM 이미지 및 SEM 이미지 내에 삽입된 단면적 사진에 나타난 바와 같이, 두께는 30 ~ 40 nm로 아주 얇은 막으로 이루어진 것을 알 수 있으며, 라만분광법으로 필름을 표면 분석을 해보아도, MoS₂, WS₂의 E_{2g}, A_{1g} 피크와 동시에 rGO의 고유 피크인 D, G 밴드 피크를 확인 할 수 있었다.
- [0063] 도 3(c)를 참조하면, 상기 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 하이브리드 필름으로 UV-vis를 이용하여 각 층이 더해짐에 따라 흡광도의 변화를 살펴 보았다. rGO와 2H-상 WS₂ 필름에서 흡수하는 영역보다, 2H-상 MoS₂를 더하였을 때 흡수하는 영역이 눈에 띄게 증가함을 알 수 있다. 이는 PEC 전극으로 사용 할 때 2H-상 WS₂만을 흡수 층으로 사용할 때 보다 2H-상 MoS₂층과 같이 사용할 때 더욱더 빛을 더 많이 흡수 할 수 있음을 뜻한다. 각각의 단일 물질의 UV 스펙트라를 확인하여 비교하여도, 각각 다른 흡수 피크가 존재함으로써, 이를 적층할 경우 시너지한 흡수가 일어날 수 있음을 예측할 수 있었다.
- [0064] 도 3(d) 및 도 3(e)를 참조하면, 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름에서 rGO 필름 부분과 WS₂, 및 MoS₂ 부분의 층간 간격(d-spacing) 값이 각각 0.37 nm(기준 0.33 nm)와 0.62 nm(기준 0.62 nm), 0.72 nm(기준 0.7 nm) 인 것으로 한 층에서 여러 가지 시트들이 고르게 섞인 것을 알 수 있다.
- [0065] 또한, EDS 이미지 매핑을 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)에서는 C층, W층, 및 Mo층이 순차적으로 적층되어 있는 것을 볼 수 있으며, 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-component 필름)에서는 한 층에 Mo, W, 및 C 원소들이 고르게 퍼져 있는 것을 확인 할 수 있다.
- [0066] 또한, 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름의 하이브리드 구조에 따라 빛에 감응 하는 정도, 즉 PEC 효율의 차이를 테스트 하였다.
- [0067] 먼저, 도 4(a)를 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)에서의 빛을 흡수 하는 정도를 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry; 이하 'LSV')을 통해 확인 하였다. 이는 TMDs 시트가 기준에 촉매 활성을 지니고 있기 때문에 빛을 조사 하기 전에도 $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 나타내었다.
- [0068] 도 4(b)를 참조하면, 빛을 조사 하게 되면 전류밀도가 약 $-80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 증가하게 되는데, 이는 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)의 각 시트의 역할에 대한 조절 실험을 바탕으로 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂ 필름에서 여기 되는 전자의 이동으로 인해, 1T-상 MoS₂ 필름에서의 촉매효과를 증가시키기 때문이라는 것을 알 수 있다.
- [0069] 도 4(c)를 참조하면, 빛 감응 정도를 알아보기 쉽게 표현 하기 위해, 가해 주는 포텐셜 -0.8 V에서의 100초 단위로 빛을 켜다 켜다를 반복하며 빛의 반응 정도를 확인하였다.
- [0070] LSV에 상응하는 전류의 차이 만큼 빛을 켜고 끄에 따라 차이가 남을 알 수 있다. 기존의 TMDs를 이용하여 PEC 전극을 테스트 하였을 때 광 반응도는 10%를 나타내었으나, 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름은 60%의 빛에 의한 전류밀도의 증가율을 보임을 알 수 있다. 또한, 수소 발생 정도 값도 기존의 좋은 흡수 물질로 보고된 CdS 또는 TiO₂로 PEC 전극을 제조하여 테스트한 결과의 값과 동일한 수치의 값을 가짐을 알 수 있다.
- [0071] 도 5(a)를 참조하면, 한 층에 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂, 및 rGO를 모두 포함 하고 있는 다중성분 필름을 이용하여 LSV 곡선을 통해 각 필름들의 역할들에 대해 확인하였다.
- [0072] 먼저 2H-상 MoS₂/ITO 하이브리드 필름에서는 $-30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 낮은 전류 밀도를 가짐을 알 수 있고(도 5(b)의 검은 선), 2H-상 MoS₂/ITO 하이브리드 필름에 2H-상 WS₂를 더 포함하였을 때(도 5(b)의 붉은 선) 전류 밀도는 증가하지만, 오히려 빛 감응도는 감소하였다. 이는 2H-상 WS₂가 더해 짐으로써, 빛을 흡수하는 영역은 증가하지만, 여기된 전자가 2H-상 WS₂의 낮은 전도도로 재결합이 되는 현상을 시사한다.

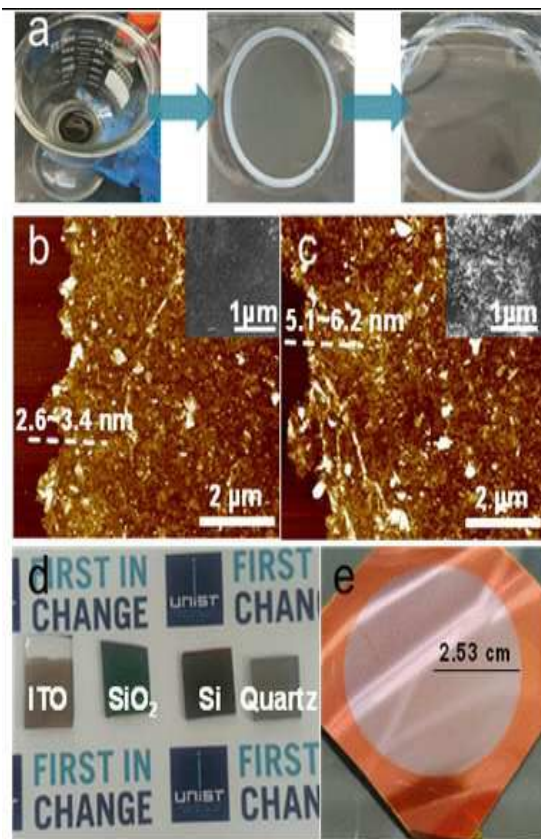
- [0073] 하지만, 이는 rGO가 더해짐에 따라(도 5(b)의 푸른 선), 여기된 전자가 rGO에 의해 높아진 필름의 전도도로 인하여 전자 정공의 재결합 정도가 낮아지고, 2H-상 TMDs 자체가 가지는 반응 부분으로 전자를 잘 이동 시켜주었기 때문에 광 전류 밀도가 증가하고, 빛 감응도 역시 증가하였다.
- [0074] 마지막으로 1T-상 MoS₂ 필름을 첨가해주었을 때(도 5(b)의 녹색 선), 가장 큰 빛 감응도와 1.2배 낮은 개시 포텐셜을 보이게 되는데, 이는 1T-상 MoS₂의 좋은 촉매 활성화와 기존에 가지고 있던 2H-상 MoS₂ 에서 동시에 촉매 활성을 가지기 때문에 높은 빛 감응도와 전류 밀도를 가지게 됨을 알 수 있다.
- [0075] 또한 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-component 필름)의 빛 감응 정도를 확인하기 위하여 가해 주는 포텐셜 -0.8 V에서 150초 단위로 빛을 켜다 켜다를 반복함에 따른 전류밀도를 측정 하였을 때, 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)의 경우보다 전류 밀도가 1.2배 정도 높고, 1.3배 더 높은 산소 발생 정도가 나타나는 것을 확인하였다.
- [0076] 도 3의 HRTEM 이미지를 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)과는 다르게 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-component 필름)의 구조에서는 rGO가 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂ 사이에 삽입되어 있는 부분이 존재함으로써 각각의 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂에서 발생하는 전자들의 이동을 보다 더 용이하게 만들어 주며, 이는 전자 정공의 재결합 정도도 다르기 때문이다.
- [0077] 또한, 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂의 밴드 구조에서 전자가 홀리감에 있어서, 2H-상 WS₂ 와 2H-상 MoS₂가 접합된 부분에서 유리하기 때문에, 2H-상 WS₂와 2H-상 MoS₂가 접합된 부분이 랜덤적으로 더 많이 분포 되어있는 실시예 2에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-component 필름)구조에서 더 유리한 PEC 전극에서의 반응을 보일 것으로 시사한다.
- [0078] 즉 실시예 1에 의해 제조된 이차원 물질의 하이브리드 필름(multi-layered 필름)에서는 전자 흐름을 유리하게 만들어 주고, 그 밴드 구조로 인해 전도성이 좋은 환원된 산화그래핀 필름으로의 전자의 이동 또는 반응 활성 부분으로의 전자 이동이 2H-상 MoS₂와 2H-상 WS₂가 접합 되어 있는 부분이 층간에서만 존재할 뿐 층 내부에서는 접합된 부분이 없어 전자가 고립되면서 발생할 수 있는 재결합 정도와 한 층의 필름 두께로 인해 발생하는 저항을 무시하지 못한다는 것을 시사한다.
- [0079] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

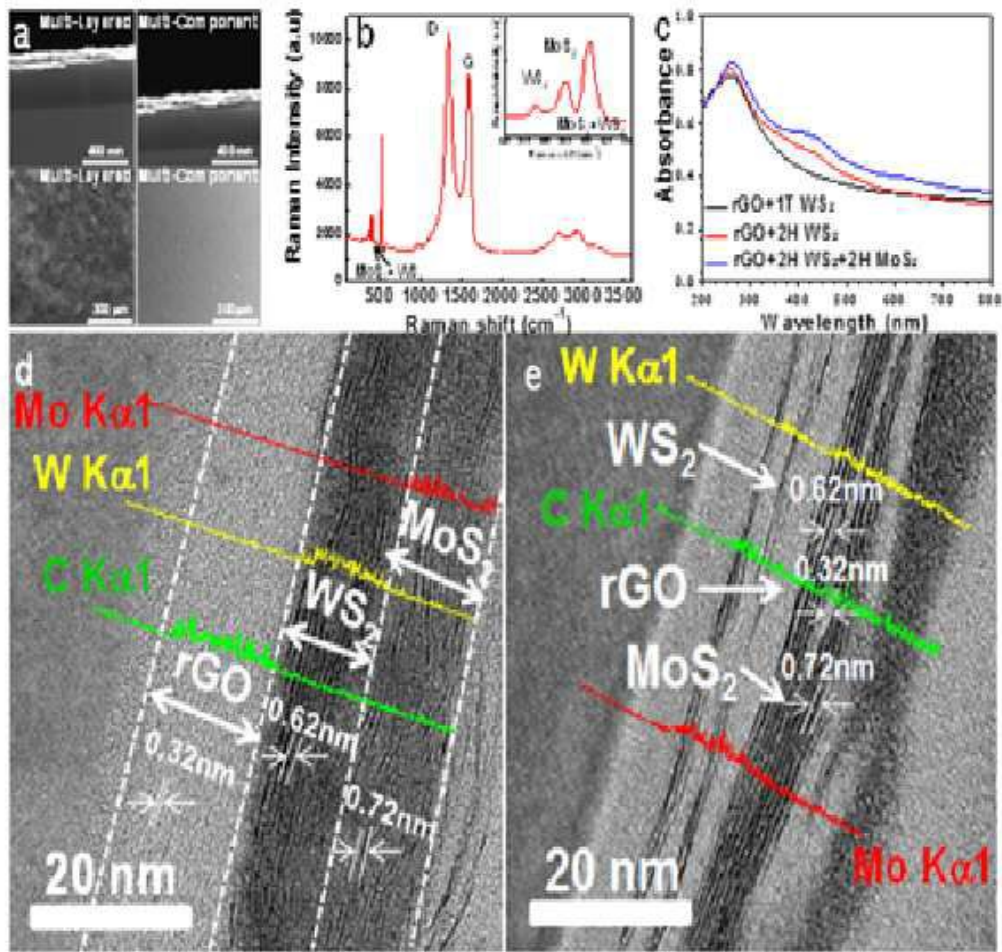
도면1



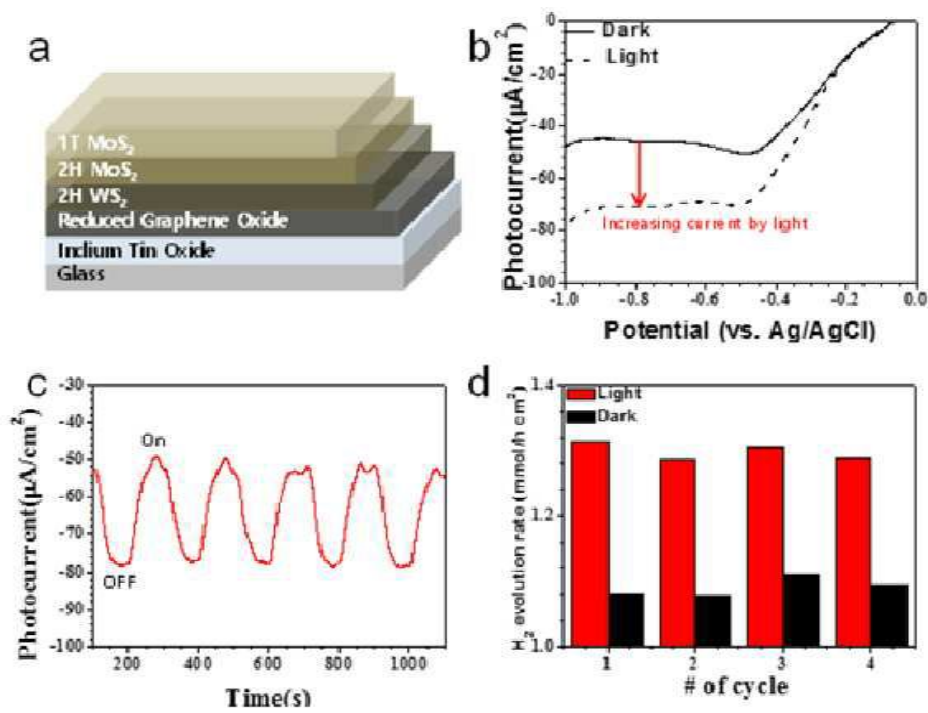
도면2



도면3



도면4



도면5

