



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0120274
(43) 공개일자 2022년08월30일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C01G 39/06</i> (2006.01) <i>B01J 27/051</i> (2006.01)
 <i>C01B 19/00</i> (2006.01) <i>C01B 39/06</i> (2006.01)
 <i>C23C 16/30</i> (2006.01) <i>C23C 16/56</i> (2006.01)
 <i>C30B 29/46</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C01G 39/06</i> (2013.01)
 <i>B01J 27/051</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0024152
 (22) 출원일자 2021년02월23일
 심사청구일자 2021년02월23일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 박혜성
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이정현
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|--|---|

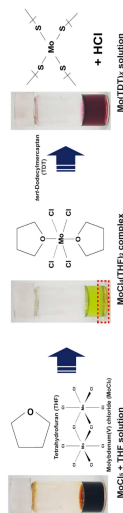
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법, 그에 의한 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드 및 수소발생반응 촉매**

(57) 요약

본 발명은 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법, 그에 의한 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드 및 수소발생반응 촉매에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법은, 전이금속 전구체를 유기용매와 반응시켜 화합물을 형성하는 단계; 상기 화합물에 칼코겐 전구체를 반응시켜 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계; 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 기관 상에 코팅한 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 19/007 (2013.01)

C01B 39/06 (2013.01)

C23C 16/305 (2013.01)

C23C 16/56 (2013.01)

C30B 29/46 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711089196

과제번호 2019R1A2C1009025

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이중 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108855

과제번호 2019R1A2C1009025

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이중 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108893

과제번호 2019R1A4A1029237

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원(R&D)

연구과제명 니어제로 김스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전이금속 전구체를 유기용매와 반응시켜 화합물을 형성하는 단계;
 상기 화합물에 칼코겐 전구체를 반응시켜 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계;
 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 기관 상에 코팅한 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계; 및
 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계;
 를 포함하는,
 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 전이금속 전구체는,
 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 레늄(Re), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 원소를 포함하는 전구체인 것인,
 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 톨루엔, 헥산, 벤젠, 아세토니트릴, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 사염화탄소 및 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 칼코겐 전구체는,
 n-도데실메르캡탄(n-dodecylmercaptan), tert-도데실메르캡탄(tert-dodecylmercaptan), n-테트라데실메르캡탄(n-tetradecylmercaptan) 및 tert-테트라데실메르캡탄(tert-tetradecylmercaptan)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계는,
배위자 교환 방법을 통해 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속의 중심원자(central atom)를 결합시키는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 배위자 교환(ligand exchange) 방법을 통해 상기 칼코겐에 공극을 도입하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속 전구체의 비율은, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 20이 되도록 조절하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 4인 경우 고-공극(high-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고,
상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 5 내지 10인 경우 중-공극(medium-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고,
상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 11 내지 20인 경우 저-공극(low-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 코팅은,
스핀코팅, 딥코팅, 롤코팅, 스핀 캐스팅, 흐름코팅, 분무코팅, 스크린 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 및 드롭캐스팅으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는,

상기 칼코겐 전구체의 탄소 꼬리(carbon tail)를 제거하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는,
불활성 조건 하에서 100 °C 내지 500 °C 온도 범위 및 10 분 내지 3 시간 동안 열처리하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계는,
불활성 조건 하에서 300 °C 내지 800 °C 온도 범위 및 30 분 내지 5 시간 동안 결정화하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하여 제조된 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는,
MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, TiS₂, VS₂, CrS₂, MnS₂, FeS₂, NiS₂, ZrS₂, TiSe₂, VSe₂, CrSe₂, MnSe₂, FeSe₂,
NiSe₂, ZrSe₂, TiTe₂, VTe₂, CrTe₂, MnTe₂, FeTe₂, NiTe₂ 및 ZrTe₂으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느
하나를 포함하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 전이금속 디칼코게나이드는, 4-inch 웨이퍼 기판 상에서 1 nm 내지 5 nm 두께로 합성된 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의해 제조된 공극
도입된 전이금속 디칼코게나이드.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 전이금속 디칼코게나이드 격자 내 칼코겐 공극 도입을 통해 전이금속 디칼코게나이드의 도핑 농도 및 전이

금속 디칼코게나이드의 고유한 내재적 특성 (intrinsic property)을 조절하는 것인,
공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드.

청구항 17

제15항의 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드를 포함하는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER) 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,
1,000 cycle 및 연속적인 50 시간 측정 조건에서 수소발생반응의 성능을 유지하는 것인,
수소발생반응 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법 및 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 뛰어난 물리적 특성으로 인해, 층상 구조를 가지는 2 차원 (2D) 재료는 2004 년 최초의 그래핀 발견 이후 많은 글로벌 연구를 촉진했다. 2D 재료 제품군 중 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenides; TMDs)의 다양한 폴리몰프(polymorphs)는 뛰어난 물리적, 전기적 및 화학적 특성으로 인해 광범위하게 연구되었다. TMDs는 신형 반도체 나노 물질로서 전자 디바이스, 촉매, 센서, 에너지 변환 및 저장을 포함한 다양한 응용 분야에서 유망한 잠재력을 보여준다.

[0004] 그러나, 대부분의 경우 TMDs의 우수한 재료 특성은 아직 실현되지 않았으며, 이는 불가피하게 응용 분야에서 성능을 제한한다. 이를 위해 TMDs 의 구성 원자 조성의 변조를 기반으로 하는 공유 기능화(covalent functionalization), 기계적 변형의 생성 및 화학적 도핑을 포함한 다양한 전략이 특정 응용 분야에서 다른 재료 시스템과 함께 구현될 때 TMDs의 고유한 내재적 특성을 효율적으로 활용하기 위해 광범위하게 연구되었다. 특히, 헤테로 원자 도핑, 분자 도핑 및 결합 유도 도핑 (즉, 음이온 또는 양이온 공극(vacancy)의 도입)과 같은 화학적 도핑 접근법은 구조 및 특성 조절 가능성으로 인해 광범위하게 연구되어 왔다.

[0005] 예를 들어, TMDs 격자에 칼코젠 공극 (0 차원 유형 결함)을 도입함으로써 전자 밴드 구조를 넓은 범위에서 쉽게 제어할 수 있다. 현재, 수소 어닐링, 반응성 플라즈마 에칭 및 전자빔 조사와 같은 후처리 공정은 TMDs 격자 내 공극 생성을 위해 가장 널리 채택된 접근 방식이다. 그러나, 이러한 후처리 방법은 필연적으로 대부분의 TMDs의 합성을 더 복잡하게 만들뿐만 아니라 정확한 공극 제어가 어렵다는 한계가 있다. 일례로, 수소 어닐링 공정에서 균열(cracks) 및 구멍(holes)과 같은 다차원적 결함이 쉽게 생성된다. 반응성 플라즈마 에칭 및 전자빔 조사는 방향성으로 인해 대규모 합성에 적합하지 않다.

[0006] 최근, 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD) 방법을 통해 후처리 공정없이 *in-situ* 칼코젠 공극 조절된 디셀레나이드 몰리브덴(MoSe₂) 합성이 보고되었다. 그러나, 이러한 후처리 방법들은 정밀한 원자수준의 결함 제어가 어렵고, 대면적으로 균일한 결함 도입이 제한적이라는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 후처리 공정없이 전이금속 디칼코게나이드 화합물 격자 내에 원자수준의 칼코겐 공극을 도입할 수 있는, 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 대면적 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 제조방법을 이용하여 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드를 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법은, 전이금속 전구체를 유기용매와 반응시켜 화합물을 형성하는 단계; 상기 화합물에 칼코겐 전구체를 반응시켜 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계; 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 기판 상에 코팅한 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계;를 포함한다.
- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 전구체는, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 레늄(Re), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 원소를 포함하는 전구체인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 톨루엔, 헥산, 벤젠, 아세토니트릴, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 사염화탄소 및 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 전구체는, n-도데실메르캡탄(n-dodecylmercaptan), tert-도데실메르캡탄(tert-dodecylmercaptan), n-테트라데실메르캡탄(n-tetradecylmercaptan) 및 tert-테트라데실메르캡탄(tert-tetradecylmercaptan)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계는, 배위자 교환 방법을 통해 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속의 중심원자(central atom)를 결합시키는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 배위자 교환(ligand exchange) 방법을 통해 상기 칼코겐에 공극을 도입하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속 전구체의 비율은, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 20이 되도록 조절하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 4인 경우 고-공극(high-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 5 내지 10인 경우 중-공극(medium-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 11 내지 20인 경우 저-공극(low-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스핀코팅, 딥코팅, 롤코팅, 스핀 캐스팅, 흐름코팅, 분무코팅, 스크린 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 및 드롭캐스팅으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는, 상기 칼코겐 전구체의 탄소 꼬리(carbon tail)를 제거하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는, 불활성 조건 하에서 100 °C 내지 500 °C 온도 범위 및 10 분 내지 3 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계는, 불활성 조건 하에서 300 °C

내지 800 °C 온도 범위 및 30 분 내지 5 시간 동안 결정화하는 것일 수 있다.

- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하여 제조된 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는, MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , VS_2 , CrS_2 , MnS_2 , FeS_2 , NiS_2 , ZrS_2 , TiSe_2 , VSe_2 , CrSe_2 , MnSe_2 , FeSe_2 , NiSe_2 , ZrSe_2 , TiTe_2 , VTe_2 , CrTe_2 , MnTe_2 , FeTe_2 , NiTe_2 및 ZrTe_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드는, 4-inch 웨이퍼 기판 상에서 1 nm 내지 5 nm 두께로 형성된 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는, 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의해 제조된다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 격자 내 칼코겐 공극 도입을 통해 전이금속 디칼코게나이드의 도핑 농도 및 전이금속 디칼코게나이드의 고유한 내재적 특성 (intrinsic property)을 조절하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER) 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드를 포함한다.
- [0029] 일 실시형태에 따르면, 1,000 cycle 및 연속적인 50 시간 측정 조건에서 수소발생반응의 성능을 유지하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의하여, 배위자 교환 방법을 통해 개발된 *in-situ* 공극 도입된 액상 전구체는 대면적으로 균일한 칼코겐 공극이 도입된 전이금속 디칼코게나이드 합성을 가능하게 한다. 또한, 칼코겐 공극 도입을 통해 전이금속 디칼코게나이드의 전하 농도를 제어하여 전이금속 디칼코게나이드의 전기적·물리적 특성을 조절할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의하여 제조된 특성 제어된 전이금속 디칼코게나이드는 전기적 및 물리적 특성이 수소발생반응에 최적화되어 전기화학적 활성도가 크게 향상된다.
- [0033] 본 발명에서 제안된 칼코겐 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는 대면적 합성과 특성제어가 동시에 가능하기 때문에 차세대 반도체 소재로서 전기화학분야뿐만 아니라 트랜지스터, 센서, CMOS 등의 다양한 전자소자에 적용 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 배위자 교환 방법을 통한 황 공극 조절된 MoS_2 전구체 대표적 합성 단계를 나타낸 디지털 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전구체 비율 조절을 통한 MoS_2 격자 내 *in-situ* 황 공극 조절을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Raman 분광법을 통한 MoS_2 합성 단계 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 XPS 분석을 통한 황 공극 농도에 따른 MoS_2 결정성 및 원자 비율 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 GIWAXS 분석을 통한 황 공극 농도에 따른 MoS_2 결정 방향 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 STEM 분석을 통한 MoS_2 격자 내 황 공극 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 대면적 합성된 MoS₂의 디지털 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 광학현미경 분석을 통한 표면 균일성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 대면적 합성된 HV-MoS₂의 (a) 결정성 및 (b) 화학적 구성 균일성, 대면적 합성된 LV-MoS₂의 (c) 결정성 및 (d) 화학적 구성 균일성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 황 공극 도입을 통한 MoS₂의 밴드 구조 (페르미 준위) 제어 결과를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 HER 전기 촉매로서의 공극 도입된 MoS₂의 전기화학적 성능 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0040] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0041] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0042] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0044] 이하, 본 발명의 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법, 그에 의한 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드 및 수소발생반응 촉매에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; TMDs)는 우수한 특성으로 인해 다양한 응용 분야에서 잠재적인 차세대 반도체 나노 물질로 각광받고 있다. 다른 재료 시스템과 결합할 때 TMDs의 고유 물성을 정밀하게 제어하는 **것은 TMDs의 성능을 극대화하는 데 중요한 역할을 한다. TMDs 격자내 칼코겐 공극 도입을 통해 유도된 원자 도핑은 TMDs 특성을 조절하기 위한 효과적인 전략으로 알려져 있다. 결과적으로, 효과적인 공극 도입된 TMDs를 합성하기 위해서는 정밀한 공극 조절이 가능하고 확장 가능한 합성 경로를 개발할 필요가

있다. 본 발명에서, TMDs 필름의 확장 가능하고 균일하며 공극 조절 가능한 합성을 위한 손쉬운 액상 리간드 교환 접근 방식을 제안한다. 전이금속 전구체에 대한 칼코겐의 상대 물비를 다양화함으로써 추가적인 후처리 공정없이 칼코겐 공극 농도를 *in-situ* 조절할 수 있었다. 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction; HER)에서 전기 촉매로 사용되었을 때, 공극-조절된 TMDs는 물 환원 포텐셜과 최소화된 에너지 레벨 차이로 인한 전하 전달 향상 및 증가된 활성 사이트를 통해 수소 생산에 상당한 향상을 보였다. 따라서, 웨이퍼 스케일 합성 및 정밀한 공극 농도 제어가 가능한 공극-조절된 TMDs를 합성하기 위한 제안된 접근 방식은 TMDs의 보다 실용적인 응용에 유망하다.

- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법은, 전이금속 전구체를 유기용매와 반응시켜 화합물을 형성하는 단계; 상기 화합물에 칼코겐 전구체를 반응시켜 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계; 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 기판 상에 코팅한 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계;를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의하여, 배위자 교환 방법을 통해 개발된 *in-situ* 공극 도입된 액상 전구체는 대면적으로 균일한 칼코겐 공극이 도입된 전이금속 디칼코게나이드 합성을 가능하게 한다. 또한, 칼코겐 공극 도입을 통해 전이금속 디칼코게나이드의 전하 농도를 제어하여 전이금속 디칼코게나이드의 전기적·물리적 특성을 조절할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법은, 화합물 형성 단계, 전이금속-칼코겐 화합물 용액 형성 단계, 전이금속-칼코겐 박막 열처리 단계 및 전이금속-칼코겐 박막 결정화 단계를 포함한다.
- [0051] 일 실시형태에 따르면, 상기 화합물 형성 단계는, 전이금속 전구체를 유기용매와 반응시켜 화합물을 형성하는 단계이다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 전구체는, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 레늄(Re), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 원소를 포함하는 전구체인 것일 수 있다.
- [0053] 바람직하게는, 상기 전이금속 전구체는, 몰리브덴(Mo)을 포함하는 전구체를 사용하는 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 톨루엔, 헥산, 벤젠, 아세토니트릴, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 사염화탄소 및 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF)을 사용하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 전구체는, 황(S), 셀레늄(Se) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 전구체는, n-도데실메르캡탄(n-dodecylmercaptan), tert-도데실메르캡탄(tert-dodecylmercaptan), n-테트라데실메르캡탄(n-tetradecylmercaptan) 및 tert-테트라데실메르캡탄(tert-tetradecylmercaptan)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 칼코겐 전구체로서 tert-도데실메르캡탄(tert-dodecylmercaptan)를 사용하는 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 따르면, 황 전구체로서 다이알킬디설파이드, 다이할로디설파이드, 황 및 황화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수도 있다.
- [0060] 일 실시형태에 따르면, 몰리브덴 전구체로서, 몰리브덴 클로라이드(molybdenum(V) chloride), 칠몰리브덴산암모늄(ammonium heptamolybdate), 산화몰리브덴(MoO₃), 몰리브덴(Mo), 육플루오르화몰리브덴(MoF₆), 헥사클로로몰리브덴(MoCl₆), 티오몰리브덴산암모늄((NH₄)₂MoS₄) 및 카르보닐몰리브덴(Mo(CO)₆)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [0061] 바람직하게는, 상기 몰리브덴 전구체로서, 몰리브덴 클로라이드(molybdenum(V) chloride)를 사용하는 것일 수

있다.

- [0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액 형성 단계는, 상기 화합물에 칼코겐 전구체를 반응시켜 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계이다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 형성하는 단계는, 배위자 교환 방법을 통해 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속의 중심원자(central atom)를 결합시키는 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 배위자 교환(ligand exchange) 방법을 통해 상기 칼코겐에 공극을 도입하는 것일 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 액상기반 배위자 교환 방법을 통한 *in-situ* 황 공극 도입된 MoS₂ 합성 방법은, 배위자 교환 방법을 통해 tert-dodecylmercaptan (칼코겐 전구체)과 Mo 중심 원자(central atom)를 결합시키는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속 전구체의 비율은, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 20, 3 내지 15, 5 내지 15, 7 내지 15, , 10 내지 15, 13 내지 15, 1 내지 17, 1 내지 15, 1 내지 10, 1 내지 7, 1 내지 5, 1 내지 3, 5 내지 15, 5 내지 10 또는 5 내지 7이 되도록 조절하는 것일 수 있다.
- [0067] 바람직하게는, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 3 내지 15이 되도록 상기 칼코겐 전구체 및 상기 전이금속 전구체의 비율을 조절하는 것일 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 1 내지 4인 경우 고-공극(high-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 5 내지 10인 경우 중-공극(medium-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되고, 상기 칼코겐/전이금속의 몰비가 11 내지 20인 경우 저-공극(low-vacancy) 전이금속 디칼코게나이드가 형성되는 것일 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막 열처리 단계는, 상기 전이금속-칼코겐 화합물 용액을 기판 상에 코팅한 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계이다.
- [0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스핀코팅, 딥코팅, 롤코팅, 스핀 캐스팅, 흐름코팅, 분무코팅, 스크린 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 및 드롭캐스팅으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는, 상기 칼코겐 전구체의 탄소 꼬리(carbon tail)를 제거하는 것일 수 있다.
- [0072] 예를 들어, 열처리를 통해 tert-dodecylmercaptan의 탄소 꼬리를 제거하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는, 불활성 조건 하에서 100 °C 내지 500 °C, 200 °C 내지 500 °C, 300 °C 내지 500 °C, 400 °C 내지 500 °C, 100 °C 내지 400 °C, 200 °C 내지 400 °C 또는 300 °C 내지 400 °C 온도 범위 및 10 분 내지 3 시간, 30 분 내지 3 시간, 1 시간 내지 3 시간, 2 시간 내지 3 시간, 10 분 내지 2 시간, 10 분 내지 1 시간 또는 10 분 내지 30 분 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0074] 바람직하게는, 상기 전이금속-칼코겐 박막을 열처리하는 단계는, 불활성 조건 하에서 30 분 동안 300 °C에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속-칼코겐 박막 결정화 단계는, 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계이다.
- [0076] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하는 단계는, 불활성 조건 하에서 300 °C 내지 800 °C, 400 °C 내지 800 °C, 500 °C 내지 800 °C, 600 °C 내지 800 °C, 700 °C 내지 800 °C, 300 °C 내지 700 °C, 300 °C 내지 600 °C, 300 °C 내지 500 °C, 300 °C 내지 400 °C, 400 °C 내지 800 °C, 400 °C 내지 700 °C, 400 °C 내지 600 °C, 400 °C 내지 500 °C, 500 °C 내지 800 °C, 500 °C 내지 700 °C, 500 °C 내지 600 °C, 600 °C 내지 800 °C, 600 °C 내지 700 °C 또는 700 °C 내지 800 °C의 온도 범위 및 30 분 내지 5 시간, 30 분 내지 4 시간, 30 분 내지 3 시간, 30 분 내지 2 시간, 30 분 내지 1 시간, 1 시간 내지 5 시간, 2 시간 내지 5 시간, 3 시간 내지 5 시간 또는 4 시간 내지 5 시간 동안 결정화하는 것일 수 있다.
- [0077] 바람직하게는, 상기 결정화하는 단계는, 불활성 조건 하에서 60 분 동안 400 °C 내지 600 °C에서 열처리하는 것일 수 있다.

- [0078] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리된 전이금속-칼코겐 박막을 결정화하여 제조된 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는, MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , VS_2 , CrS_2 , MnS_2 , FeS_2 , NiS_2 , ZrS_2 , TiSe_2 , VSe_2 , CrSe_2 , MnSe_2 , FeSe_2 , NiSe_2 , ZrSe_2 , TiTe_2 , VTe_2 , CrTe_2 , MnTe_2 , FeTe_2 , NiTe_2 및 ZrTe_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0079] 바람직하게는, 상기 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는, MoS_2 인 것일 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드는, 4-inch 웨이퍼 기판 상에서 1 nm 내지 5 nm 두께로 합성된 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드는 대면적으로 형성된 것일 수 있다.
- [0083] 본 발명의 다른 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드는, 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법에 의해 제조된다.
- [0084] 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드 격자 내 칼코겐 공극 도입을 통해 전이금속 디칼코게나이드의 도핑 농도 및 전이금속 디칼코게나이드의 고유한 내재적 특성 (intrinsic property)을 조절하는 것일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER) 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 도입된 전이금속 디칼코게나이드를 포함한다.
- [0087] 일 실시형태에 따르면, 1,000 cycle 및 연속적인 50 시간 측정 조건에서 수소발생반응의 성능을 유지하는 것일 수 있다.
- [0089] 본 발명에서는 TMDs 전구체 합성 단계에서 전이금속(transition metal)과 칼코겐 전구체(chalcogen precursor)의 비율을 조절하여 후처리 공정 없이 TMDs 격자 (lattice) 내에 원자수준의 칼코겐 공극 도입이 가능한 방법을 제시함. 또한, 칼코겐 공극 농도가 조절된 액상 전구체를 사용하여 대면적 합성이 가능하다는 것을 확인하였으며, 합성된 TMDs는 4-inch 면적에서도 균일한 칼코겐 공극 농도 및 결정성을 갖는 것이 확인되었다. TMDs 격자 내 칼코겐 공극 도입을 통해 TMDs의 도핑 (doping) 농도를 정밀하게 조절하고, 이를 통해 TMDs의 intrinsic property를 효율적으로 제어하였다. Intrinsic property 제어를 통해 전기적·물리적 특성이 최적화된 TMDs는 수소발생반응 (hydrogen evolution reaction, HER)에서 우수한 전기화학적 촉매 활성도를 보인다.
- [0091] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 본 발명은 균일한 웨이퍼-규모 합성 능력을 가진 액상 리간드 교환 공정을 통해 공극 유도 도핑된 TMDs에 대한 손쉬운 합성 경로를 개발하였다. 전이 금속 및 칼코겐 이온 전구체의 조성과 상대적인 물비를 다양화함으로써 *in-situ* 칼코겐 공극 조절 가능성을 가진 다양한 TMDs를 성공적으로 합성하였다. 이황화 몰리브덴(MoS_2) (TMDs 제품군의 대표)을 모델 시스템으로 사용하여 *in-situ* 칼코겐 공극 형성 MoS_2 의 물리적 특성을 실험적으로 광범위하게 분석하였다. 황 공극 농도에 관계없이 합성된 MoS_2 필름은 우수한 균일성, 균질성 및 확장성 (scalability)을 나타냈다. 또한, 황 공극 농도는 결함 상태의 생성과 그에 따른 페르미 레벨의 변화를 통해 MoS_2 의 전자 밴드 구조를 제어하였다. 그런 다음, 다양한 황 농도를 갖는 *in-situ* 공극-유도 합성된 MoS_2 를 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction; HER)에서 전기 촉매로 사용했다. MoS_2 의 에너지 레벨과 활성 사이트를 조절하여 물 환원 포텐셜과의 에너지 레벨 차이를 최소화함으로써 HER 공정의 열역학 및 역학이 효율적인 수소 생산을 위해 크게 개선되었다.

[0095] 재료 특성

[0096] MoS₂ 박막의 표면 형태는 OM (Eclipse LV150, Nikon), cold FE-SEM (S-4800, Hitachi) 및 디멘전 AFM (DI-3100, Veeco)을 사용하여 분석되었다. Raman 스펙트럼은 532 nm의 여기 파장과 1 mW의 여기 전력을 사용하여 Alpha300R (WITec)에서 획득하였다. 원자 해상도 ADF-STEM 이미지는 구면 수차(spherical aberration; Cs) 보정기를 사용하여 200 kV에서 작동하는 HR-TEM (JEM-2100F, JEOL)을 사용하여 얻었다. 원자 배열 프로파일은 GMS-3 계산 프로그램을 사용하여 STEM 이미지에서 얻었다. XPS 및 UPS 스펙트럼은 초고진공 (<10⁻¹⁰ Torr)에서 Al K α 방사원과 He I (21.2 eV) 방전 램프 (ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 얻었다. GIWAXS 패턴은 대한민국 포항 가속기 연구소(Pohang Accelerator Laboratory)의 beamline 9A에서 획득되었다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis NIR 분광 광도계 (Cary 5000, Agilent)를 사용하여 얻었다.

[0098] 액상기반 배위자 교환 방법을 통한 *in-situ* 황 공극 도입된 MoS₂ 합성

[0099] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 배위자 교환 방법을 통한 황 공극 조절된 MoS₂ 전구체 대표적 합성 단계를 나타낸 디지털 이미지이다.

[0100] 도 1을 참조하면, 순서대로, 전이금속 전구체인 MoCl₅를 tetrahydrofuran (THF) 용액과 반응시킨 후, MoCl₄(THF)₂ 복합체 및 배위자 교환 방법을 통해 *tert*-dodecylmercaptan (칼코젠 전구체)과 Mo 중심 원자 (central atom)를 결합시킨 후의 디지털 이미지 및 화학적 구조이다.

[0101] 전이금속 전구체인 MoCl₅를 tetrahydrofuran (THF) 용액과 반응시키고, 배위자 교환 방법을 통해 *tert*-dodecylmercaptan (칼코젠 전구체)과 Mo 중심 원자 (central atom)를 결합시키고, 특정 기판에 코팅 후, 열처리를 통해 *tert*-dodecylmercaptan의 탄소 꼬리 (carbon tail)를 제거하고, 고온에서 코팅된 전구체를 결정화 (crystallization)하여 MoS₂를 합성하였다.

[0102] 구체적으로, 본 발명은 다음과 같이 액상 제조된 MoS₂를 합성하였다.

[0103] MoS₂ 박막은 MoCl₅ (molybdenum(V) chloride, Sigma-Aldrich, 99.99 %) 분말과 TDT (*tert*-dodecylmercaptan, Sigma-Aldrich, 98.5 %) 용액을 각각 몰리브덴과 황 이온 전구체로 사용하여 불활성 조건에서 합성되었다. 먼저, MoCl₅ 분말을 THF (tetrahydrofuran, Sigma-Aldrich, 99.9 %) 용매와 1 시간 동안 반응시켰다. 이 단계에서 THF 용매의 양은 목표 용액 농도에 따라 5 mg/mL ~ 20 mg/mL로 조절되어 필름 두께를 조절했다. 그 후, 공극 농도에 따라 TDT 용액의 다른 몰비 (3 ~ 15)를 용액에 첨가하여 Mo(TDT)_x 용액을 형성 하였다. HV-MoS₂의 경우 3 몰비 (S/Mo) 전구체 용액을 사용했다. 전구체 용액의 몰비를 5와 15로 증가시켜 각각 MV-MoS₂ 및 LV-MoS₂ 필름을 합성하였다.

[0104] 그리고 나서, Mo(TDT)_x 용액을 0.25 μ m 기공 크기의 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (poly(vinylidene fluoride); PVDF) 필터를 사용하여 여과하여 미 반응 분말을 제거했다. Mo(TDT)_x 용액을 목적 기판 위에 스핀 코팅하여 Mo(TDT)_x 박막을 형성했다. 그 후, 필름은 알킬기를 제거하기 위해 불활성 조건 (Ar 1000 sccm)에서 30 분 동안 300 °C에서 어닐링되었다. 60 분 동안 동일한 불활성 조건 하에서 상승된 온도 (400 ~ 600 °C에서 추가 결정화 과정이 진행되었다. 결정질 MoS₂를 형성한 후, 퍼니스를 상온으로 빠르게 냉각시켰다. MoSe₂, WS₂ 및 WSe₂ 필름은 MoS₂ 공정에서와 동일한 절차에 따라 전이 금속 (MoCl₅ 및 WCl₆) 및 칼코젠 (TDT 및 셀레노우레아) 전구체의 조합 제어를 통해 합성되었다. 회전 디스크 전극(rotating disk electrode; RDE)에서 MoS₂ 필름의 전기 화학적 프로파일은 MoS₂ 필름을 종래의 폴리(메틸 메타크릴레이트) (poly(methyl methacrylate); PMMA)-지지된 습식 전사를 통해 유리질 탄소 전극 위에 전사함으로써 측정했다.

[0105] PMMA (MicroChem, 950 PMMA A9)는 SiO₂/Si 기판 상에서 합성된 MoS₂ 필름에 스핀 코팅되었으며, 완충 산화물 식각액 (buffered oxide etchant; BOE, J. T. Baker)을 사용하여 식각한 다음 DI 물로 행구었다. PMMA/MoS₂ 복

합 필름을 유리질 탄소 전극 위에 전사한 후 PMMA 지지층은 아세톤 처리를 통해 제거되었다. 전기화학적 측정은 0.5 M H₂SO₄에서 0.5 mV s⁻¹의 스캔 속도로 RDE 시스템 RRDE-3A (ALS Co.)와 함께 컴퓨터-제어되는 포텐셔스탯 (computer-controlled potentiostat, CH Instrument, CHI705E)을 사용하여 수행되었다. Ag/AgCl (포화된 KCl 충전된) 및 흑연을 각각 기준 전극 및 상대 전극으로 사용했다. iR 보정(iR correction)은 작업 조건 하에서 용액의 저항을 보상하여 모든 하프-셀-구성된 측정(half-cell-configured measurements)에서 설명되었다. RHE의 보정은 작업 전극 및 상대 전극으로 백금 와이어를 사용하고 기준 전극으로 Ag/AgCl을 사용하여 0.5 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 0.5 M H₂SO₄에서 실험적으로 결정되었다. Tafel 플롯은 Butler-Volmer 방정식을 사용하여 편광 곡선의 대수 변환에서 얻었으며 Tafel 기울기는 Tafel 플롯에서 활성화 제어 영역 내의 선형 피팅이다. MoS₂ 샘플의 임피던스 분석은 진폭이 5 mV 인 0.1 Hz ~ 100 kHz 범위의 주파수에서 수행되었다.

[0107] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전구체 비율 조절을 통한 MoS₂ 격자 내 *in-situ* 황 공극 조절을 나타낸 도면이다.

[0108] 도 2를 참조하면, MoS₂ 전구체 용액에서 S 대 Mo의 몰비 조절을 통한 황 공극 조절된 MoS₂ 합성 경로의 개략도, 고 결정 HV-MoS₂와 LV-MoS₂의 해당 AFM 이미지 및 원자 구조를 나타낸다.

[0110] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Raman 분광법을 통한 MoS₂ 합성 단계 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0111] 도 3의 (a)는 MoCl₅이고, 도 3의 (b)는 Mo(TDT)_x 중간체이고 도 3의 (c)는 낮은 공극 MoS₂ (HC)의 대표적인 합성 단계에서 얻은 MoS₂의 라만 스펙트럼이다.

[0112] MoS₂ 전구체를 합성하는 단계에서 전이금속 전구체와 칼코젠 전구체의 비율을 조절하여, 후처리 공정 없이 *in-situ* 칼코젠 공극이 도입된 MoS₂를 합성하였다. 액상 전구체의 사용은 대면적 합성을 가능하게 하며, 합성된 MoS₂는 칼코젠 공극 농도에 상관없이 균일한 공극 농도 및 결정성을 갖는 것이 확인되었다. 칼코젠 공극 도입을 통한 MoS₂ 도핑 농도 제어는 MoS₂의 intrinsic property 조절을 가능하게 한다. Intrinsic property가 제어된 MoS₂는 우수한 전기화학적 활성도 (수소발생반응)를 갖는 것이 확인되었다.

[0114] 배위자 교환 방법을 통해 *in-situ* 황 공극 도입된 MoS₂ 특성 분석

[0115] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 XPS 분석을 통한 황 공극 농도에 따른 MoS₂ 결정성 및 원자 비율 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0116] 도 4를 참조하면, LV (low vacancy)-MoS₂에서 HV (high vacancy)-MoS₂로 황 공극이 증가함에 따라, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) Mo⁶⁺ 3d peak (도 4의 (a)의 주황색 선)의 증가 및 S²⁻ 2p peak (도 4의 (b)) 세기 감소가 확인되는데, 이는 전구체 비율 조절을 통해서 성공적으로 칼코젠 공극이 도입되었음을 나타냄. XPS peak 비율 (도 4의 (c))과 S/Mo 원자 비율 (atomic ratio) 분석 (도 4의 (d))을 통해서 황 공극 농도를 정량화 하였고 이를 통해 황 공극이 도입됨을 확인할 수 있다.

[0118] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른GIWAXS 분석을 통한 황 공극 농도에 따른 MoS₂ 결정 방향 분석 결과를 나타낸 도면이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 STEM 분석을 통한 MoS₂ 격자 내 황 공극 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0119] 도 5의 grazing incidence wide angle X-ray scattering (GIWAXS) 분석을 통한 MoS₂ 결정 방향 분석 및 도 6의 scanning transmission electron microscopy (STEM) 분석을 통해 원자수준의 황 공극이 MoS₂ 격자 내에 도입된

것이 확인되었다.

[0121] 황 공극 도입된 MoS₂ 대면적 합성

[0122] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 대면적 합성된 MoS₂의 디지털 이미지이고, 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 광학현미경 분석을 통한 표면 균일성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

[0123] 도 7 및 도 8을 참조하면, 배위자 교환 방법을 통해서 *in-situ* 황 공극 도입된 MoS₂의 대면적 합성이 가능함을 입증하였다. 4-inch 크기의 대면적 합성에서도 균일한 표면을 갖는 것이 확인되었다.

[0124] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 대면적 합성된 HV-MoS₂의 (a) 결정성 및 (b) 화학적 구성 균일성, 대면적 합성된 LV-MoS₂의 (c) 결정성 및 (d) 화학적 구성 균일성 확인 결과를 나타낸 도면이다.

[0125] 도 9의 (a) 내지 도 9의 (c)를 참조하면, Raman 분광법 및 XPS 분석을 통해서 대면적 합성된 MoS₂가 황 공극 농도에 상관없이 전면적으로 균일한 결정성 및 화학구성을 갖는 것을 확인하였다.

[0127] 황 공극 도입을 통한 MoS₂ 특성 제어 및 전기화학적 활성도

[0128] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 황 공극 도입을 통한 MoS₂의 밴드 구조 (페르미 준위) 제어 결과를 나타낸 도면이다.

[0129] 도 10을 참조하면, 황 공극 도입을 통한 MoS₂의 도핑 농도 조절을 통해서 MoS₂의 페르미 준위 (Fermi level)를 제어할 수 있다는 것을 보여준다.

[0131] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 HER 전기 촉매로서의 공극 도입된 MoS₂의 전기화학적 성능 결과를 나타낸 도면이다.

[0132] 구체적으로, 도 11의 (a) 황 공극 농도에 따른 MoS₂ LSV 곡선이고, 도 11의 (b)는 LSV 곡선에서 얻은 해당 Tafel 곡선이고, 도 11의 (c)는 Overpotential (at 10mA cm⁻²) 및 Tafel 기울기 값 요약 그래프이고, 도 11의 (d)는 황 공극 농도에 따른 MoS₂의 EIS 결과이고, 도 11의 (e)는 0.5 M H₂SO₄ 수용액에서 1,000 사이클 후 전기화학적 안정성 테스트 (삽입된 그래프는 0.17 V 작동 전압에서 50 시간 동안 측정된 시간-전류 안정성) 결과이고, 도 11의 (f) 황 공극 도입된 MoS₂의 HER 활성도 향상 원리를 나타내는 그래프이다.

[0133] 도 11의 (a) 내지 도 11의 (c)는 MoS₂의 HER 촉매의 주요 성능 지표인 overpotential과 Tafel slope를 나타내는 것으로, 황 공극 농도가 높은 HV-MoS₂에서 우수한 HER 성능이 확인된다.

[0134] 도 11의 (d)는 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 결과로서 황 공극 농도가 증가함에 따라 전하 이동 저항 (charge transfer resistance)이 감소하는 것이 확인되는데, 이는 황 공극의 도핑 효과로 인한 MoS₂의 전하 농도 증가에 기인한다. 안정성 분석 결과에서도 1,000 cycle 그리고 연속적인 50 hr 측정에서도 균일한 HER 성능이 관찰됨을 통해서 합성된 MoS₂ 촉매가 우수한 안정성을 갖는 것이 확인된다 (도 11의 (e)). 도 11의 (f)는 황 공극 도입을 통해 페르미 준위가 제어된 MoS₂의 HER 성능 향상 원인을 분석한 것으로, 황 공극 도입은 MoS₂의 페르미 준위를 변화시키고 defect state 형성을 유도함으로써 HER 반응에 필요한 전하 운반체 (charge carrier)의 이동을 촉진하여 전기화학적 성능 향상에 기여한다.

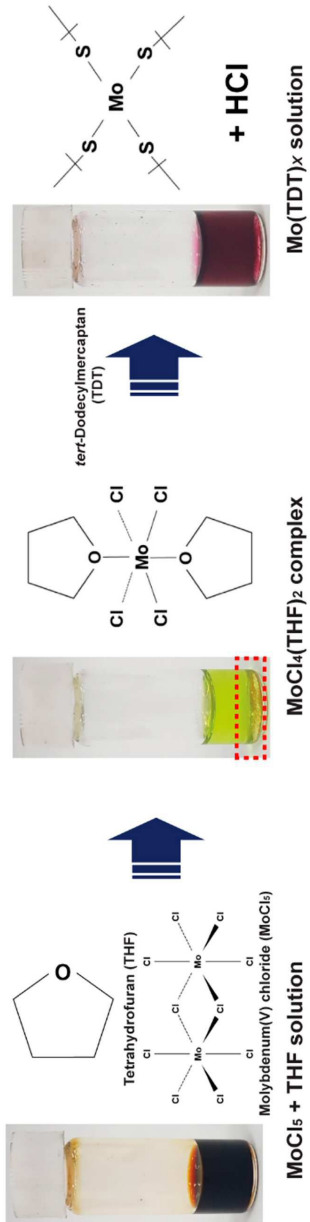
[0136] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태

로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

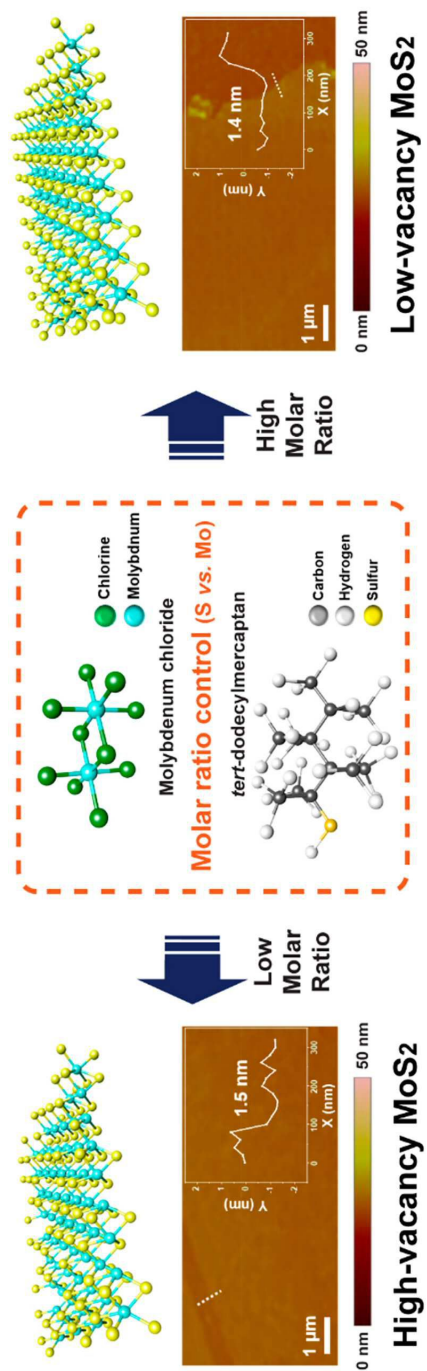
[0137] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

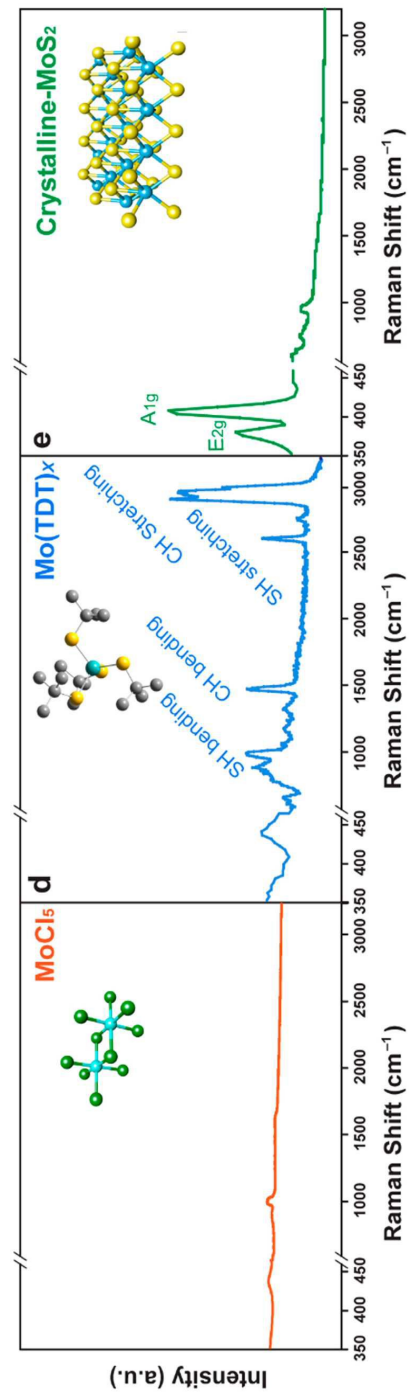
도면1



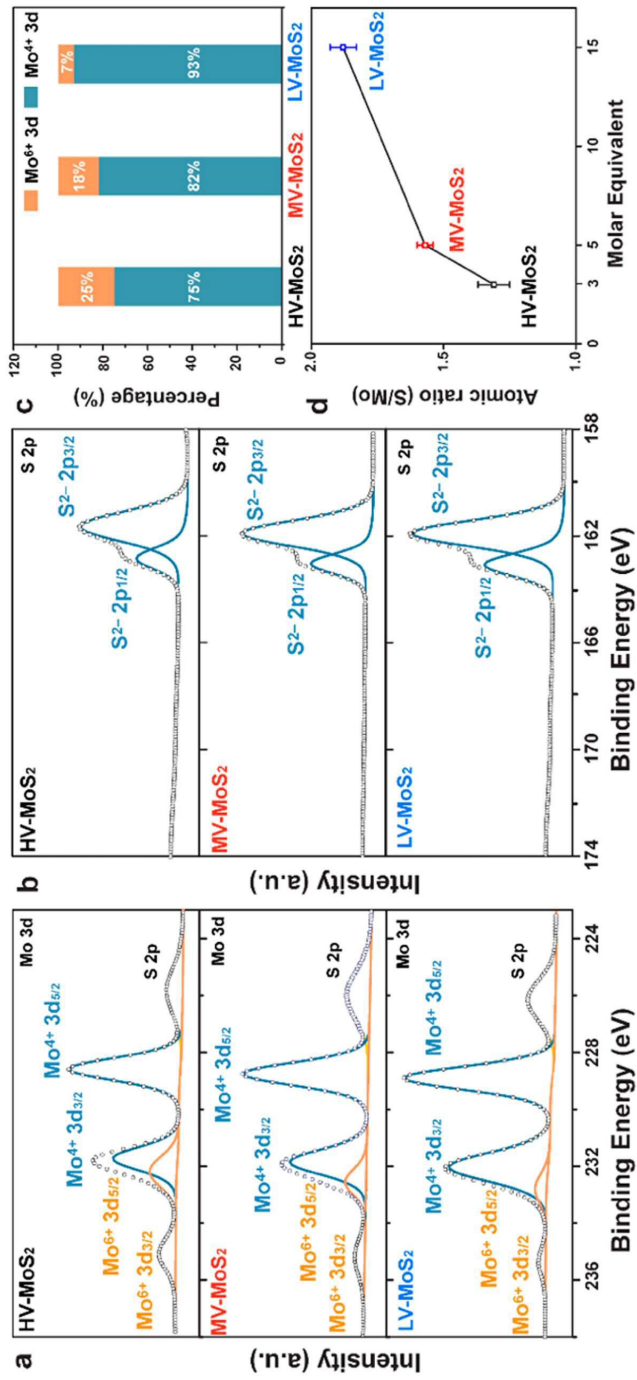
도면2



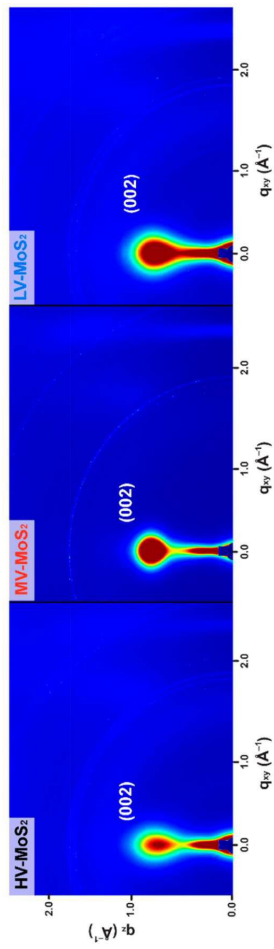
도면3



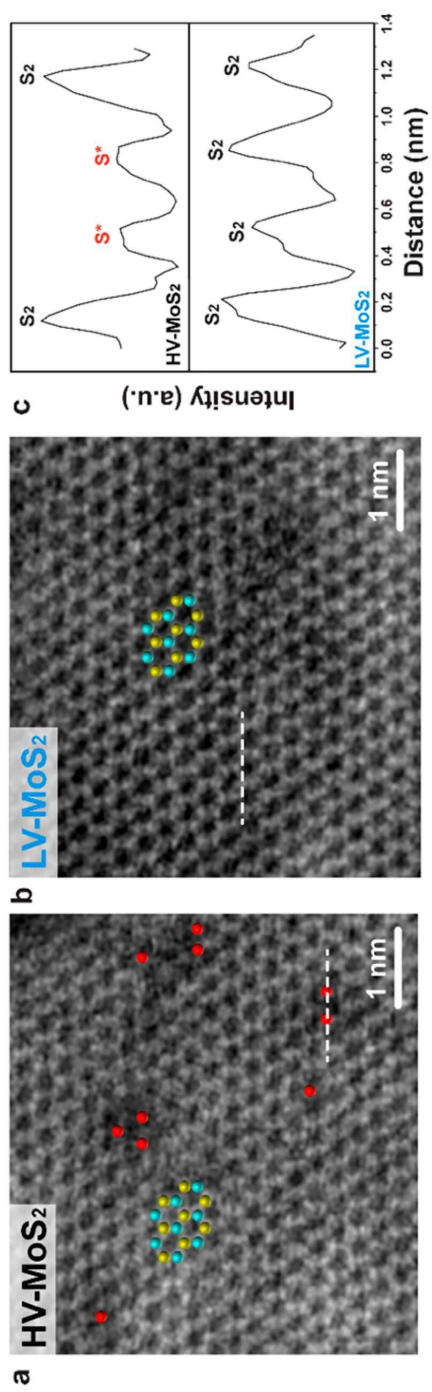
도면4



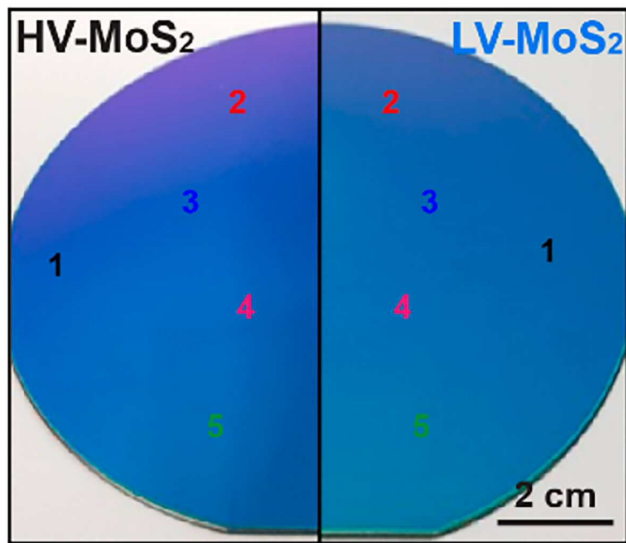
도면5



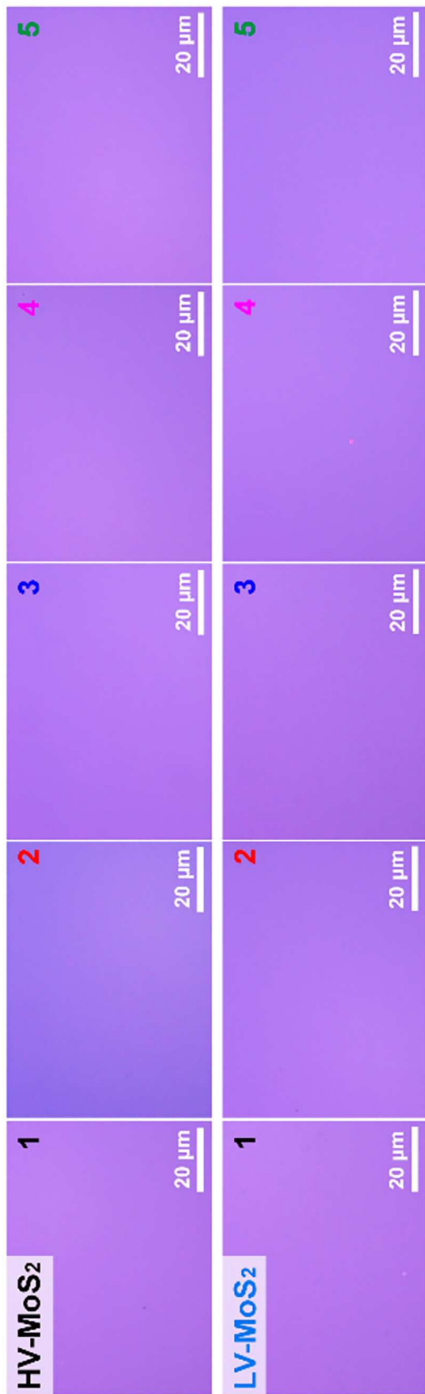
도면6



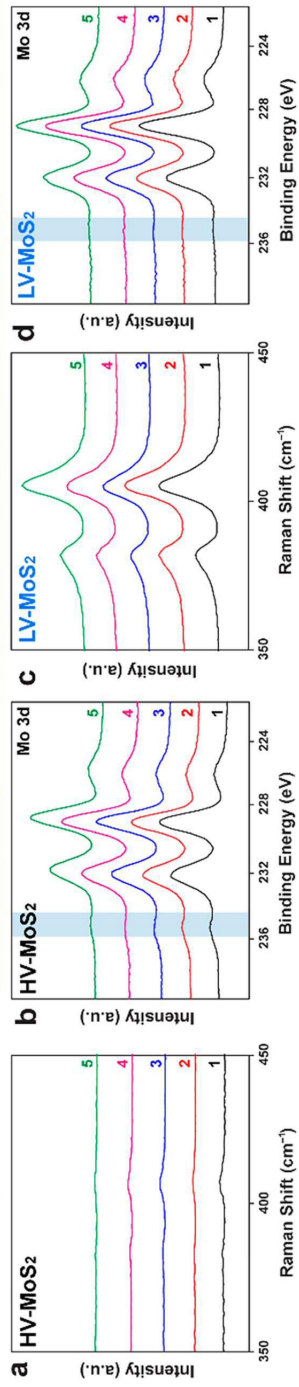
도면7



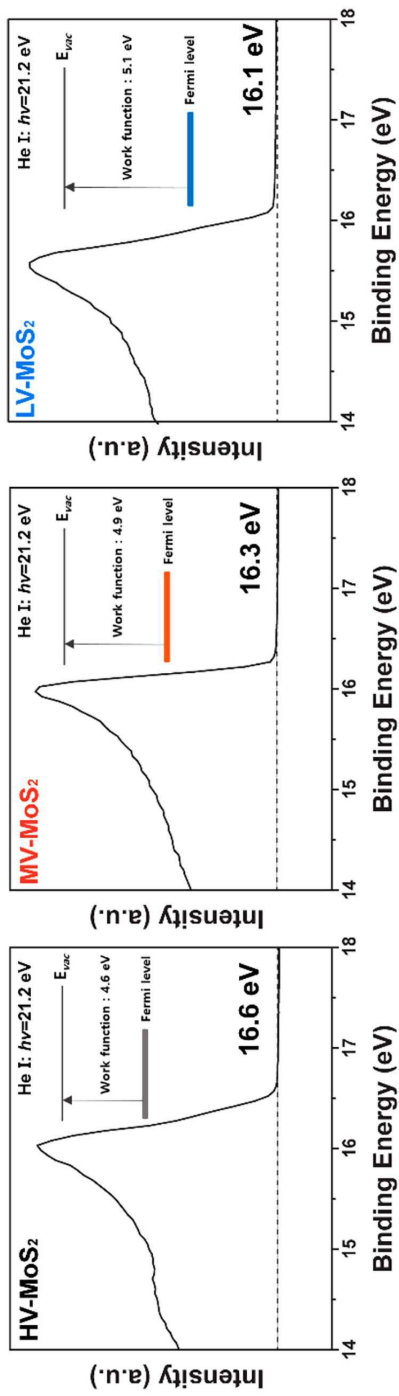
도면8



도면9



도면10



도면11

