

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033970

(43) 공개일자 2024년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01) H01M 6/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/8882 (2013.01)

H01M 10/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0112948

(22) 출원일자 2022년09월06일

심사청구일자 2022년09월06일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

강석주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

손민진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법 및 복합-전이금속디칼코제나이드계 촉매 전극

(57) 요약

복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법, 이에 따라 제조된 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극, 및 상기 전극을 포함하는 해수전지에 관한 것으로서, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법은 최적의 조건에 따라 간단하고 편리하게 전극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 생산성 및 경제성 또한 우수한 장점이 있다. 또한, 이에 따라 제조된 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은 해수전지의 전극에 사용되어 해수전지의 충·방전 전압차를 감소시키고, 출력을 증가시켜 결과적으로 해수전지의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/886 (2013.01)

H01M 4/9083 (2013.01)

H01M 4/92 (2022.01)

H01M 6/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180606
과제번호	20215610100040
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	해수이차전지대용량화및MWh급ESS기술개발(R&D)
연구과제명	해수이차전지 20Wh 이상급 단위 셀 기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	주식회사 포투원
연구기간	2022.02.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156159
과제번호	2022R1A2C2006521
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	탄소열충격 기반 금속 고용체 하이브리드 촉매 및 포화염 수성 전해액을 이용한 고
효율 N2RR 연구	
기 여 율	1/3
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154998
과제번호	2017K1A4A3015437
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외우수연구기관유치
연구과제명	유니스트-헬름홀츠 울리히 미래 에너지 혁신 연구 센터
기 여 율	1/3
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

디칼코제나이드계 물질을 카본소재에 제1 코팅하는 단계;

상기 제1 코팅된 결과물을 제1 줄-발열 처리하는 단계;

상기 줄-발열 처리된 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅하는 단계; 및

상기 제2 코팅된 결과물을 제2 줄-발열 처리하는 단계;를 포함하는 복합전이금속-디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디칼코제나이드계 물질은 MoS_2 , 및 WS_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본소재는 직조된 직물 또는 카본 섬유 부직포인 것인, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅은 스프레이 코팅으로 수행되는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 줄-발열 처리는 0초 초과 10초 이하인, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 백금 금속 전구체는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , 및 PtCl_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 줄-발열 처리는 3초 이상 10초 미만인, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법.

청구항 8

일정 형상을 갖는 카본소재;

상기 카본소재 상에 배치되고, 결함부위(defect sites)를 포함하는 디칼코제나이드계 물질층; 및

상기 결함부위(defect sites) 상에 배치된 백금입자(Pt)를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 디칼코제나이드계 물질층은 MOS_2 , 및 WS_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 디칼코제나이드계 물질층은, 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 70중량% 내지 85중량%의 함량으로 포함되는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 백금(Pt) 입자는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 0.5중량% 내지 3중량%의 함량으로 포함되는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극.

청구항 12

복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 포함하는 해수전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법, 이에 따라 제조된 복합- 전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극, 및 상기 전극을 포함하는 해수전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대사회에서는 기술발전과 함께 에너지의 중요성도 커지고 있으며, 화석에너지처럼 고갈 문제 및 환경오염 문제없이 지속적으로 이용 가능하며 친환경적인 깨끗한 에너지를 개발하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 결과로 환경을 이용하는 태양열/광, 풍력 에너지 등이 개발되었다. 그러나 상기한 친환경적인 에너지원들은 흐리거나 바람이 불지 않는 등의 경우에는 이용할 수 없어 에너지를 만들 수 없기 때문에 친환경적으로 만든 에너지를 저장하는 기술의 중요성 또한 증가하고 있다.

[0003] 현재 대표적인 에너지 저장방법으로 리튬이온전지를 들 수 있는데, 이 전지는 원료인 리튬이 비싸고 양이 한정되어 있다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 리튬이온전지를 대체할 방법으로 해수전지에 대한 기술 개발이 부각되고 있다.

[0004] 다만, 해수전지의 효율을 높이기 위해서는 우수한 전기전도성을 가지는 전극 제조가 무엇보다 중요하다. 그러나, 종래 전극 제조 시, 제조 절차가 복잡하고, 고비용이 요구되어, 전극 제조의 경제성이 떨어질 뿐만 아니라 제조된 전극의 효율 또한 떨어지는 문제점이 있었다.

[0005] 따라서, 간단하고, 경제적인 방법으로 해수전지의 효율을 높일 수 있는 전극 제조에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0101958호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 탄소소재에 전이금속 디칼코제나이드계 물질을 제1 코팅 후 제1 줄-발열 처리하고, 그 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅 후 제2 줄-발열 처리하는 단계를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법에 따라 제조되어, 일정 형상을 갖는 탄소소재; 상기 탄소소재에 담지되어 결함부위(defect sites)를 포함하는 전이금속 디칼코제나이드계 물질; 및 상기 결함부위(defect sites) 상에 배치된 백금(Pt)를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 포함하는 해수전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 일 양태에 따른 복합전이금속-디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법은 디칼코제나이드계 물질을 탄소소재에 제1 코팅하는 단계; 상기 제1 코팅된 결과물을 제1 줄-발열 처리하는 단계; 상기 줄-발열 처리된 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅하는 단계; 및 상기 제2 코팅된 결과물을 제2 줄-발열 처리하는 단계;를 포함한다.
- [0011] 상기 디칼코제나이드계 물질은 MoS_2 , 및 WS_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0012] 상기 탄소소재는 직조된 직물 또는 카본 섬유 부직포일 수 있다.
- [0013] 상기 제1 코팅은 스프레이 코팅으로 수행될 수 있다.
- [0014] 상기 제1 줄-발열 처리는 0초 초과 10초 이하일 수 있다.
- [0015] 상기 백금 금속 전구체는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , 및 PtCl_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 제2 줄-발열 처리는 3초 이상 10초 미만일 수 있다.
- [0017] 다른 일 양태에 따른 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은 일정 형상을 갖는 탄소소재; 상기 탄소소재 상에 배치되고, 결함부위(defect sites)를 포함하는 디칼코제나이드계 물질층; 및 상기 결함부위(defect sites) 상에 배치된 백금입자(Pt)를 포함한다.
- [0018] 상기 디칼코제나이드계 물질층은 MoS_2 , 및 WS_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 디칼코제나이드계 물질층은, 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 70중량% 내지 85중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0020] 상기 백금(Pt) 입자는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 0.5중량% 내지 3중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0021] 또 다른 양태에 따른 해수전지는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 포함한다.

발명의 효과

- [0022] 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법은 최적의 조건에 따라 간단하고 편리하게 전극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 생산성 및 경제성 또한 우수한 장점이 있다. 또한, 이에 따라 제조된 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은 해수전지의 전극에 사용되어 해수전지의 충·방전 전압차를 감소시키고, 출력을 증가시켜 결과적으로 해수전지의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 일 양태에 따른 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법을 간략하게 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 해수전지의 간략도이다.
- 도 3은 MoS_2 촉매의 주사전자 현미경 검토 결과의 이미지이다.
- 도 4는 MoS_2 촉매의 X 선 회절 패턴 결과 그래프이다.

도 5는 MoS₂ 촉매의 MoS₂ 상 변화 관찰 결과 그래프이다.

도 6은 MoS₂ 촉매(1차 CTS 5초) 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극(2차 CTS 3초)의 주사전자 현미경 결과 이미지이다.

도 7은 MoS₂ 촉매(1차 CTS 5초) 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극(2차 CTS 3초)의 EDX 결과 이미지이다.

도 8은 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 X선 광전자 분광법 조사 결과 그래프이다.

도 9는 제2 줄-발열 처리(2차 CTS) 시간을 달리하여 제조한 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 주사전자 현미경 측정 결과 이미지이다.

도 10은 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 MoS₂ 상 변화 관찰 결과 그래프이다.

도 11은 MoS₂ 촉매 전극의 1차 CTS 시간, Pt 나노 입자 유무에 따른 J₃/E_{2g} ratio 결과 그래프이다.

도 12는 Pt@MoS₂ 복합 촉매의 STEM 결과 및 주사전자 현미경 이미지이다.

도 13은 CTS 단계를 한 단계로 수행한 촉매전극의 STEM 결과 및 주사전자 현미경 이미지이다.

도 14a 및 도 14b는 MoS₂ 촉매의 1차 CTS 전/후 HER 결과 그래프(도 14a) 및 1차 CTS 전/후 HER Tafel plot 그래프(도 14b)이다.

도 15는 MoS₂의 1차 CTS 시간에 따른 HER 결과 그래프와 과전압 결과 그래프이다.

도 16a 및 도 16b는 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극과 MoS₂ 촉매의 HER 결과 그래프(도 16a) 및 HER Tafel plot 그래프(도 16b)이다.

도 17a 내지 도 17c는 MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지의 1차 CTS 시간에 따른 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 17a), 1차 CTS 시간에 따른 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 17b), 및 1차 CTS 시간에 따른 ΔV (과전압) 변화 및 W_{max} 결과 그래프(도 17c)이다.

도 18a 및 도 18b는 MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 18a), 및 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 18b)이다.

도 19a 및 도 19b는 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 2차 CTS 시간에 따른 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 19a), 및 2차 CTS 시간에 따른 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 19b)이다.

도 20a 및 도 20b는 WS₂ 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 20a), 및 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 20b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0025]

각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0026]

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, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0027] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0028] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0030] 종래 해수전지를 위한 전극 제조 시, 제조 절차가 복잡하고, 고비용이 요구되어, 전극 제조의 경제성이 떨어질 뿐만 아니라 제조된 전극의 효율 또한 떨어지는 문제점이 있었다.

[0031] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 위해 예의 연구한 결과, 전이금속 디칼코제나이드계 물질을 제1 코팅 후 제1 줄-발열 처리하고, 그 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅 후 제2 줄-발열 처리하는 단계를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법에서 카본소재에 간단하고 편리하게 전극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 이에 따라 제조된 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극에서 해수전지의 전극에 사용되어 해수전지의 충·방전 전압차를 감소시키고, 출력을 증가시켜 결과적으로 해수전지의 효율을 높일 수 있는 장점을 확인하고 이를 완성하였다.

[0033] 도 1은 일 양태에 따른 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법을 간략하게 나타낸 도이다. 이를 참고하면, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법은 전이금속 디칼코제나이드계 물질을 카본소재에 제1 코팅하는 단계; 상기 제1 코팅된 결과물을 제1 줄-발열 처리하는 단계; 상기 줄-발열 처리된 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅하는 단계; 및 상기 제2 코팅된 결과물을 제2 줄-발열 처리하는 단계;를 포함한다.

[0034] 일 구현예에 따라, 제1 코팅하는 단계는 전이금속 디칼코제나이드계 물질을 카본소재에 제1 코팅할 수 있다. 이때, 카본소재는 일정형상을 갖고 해수전지의 전극 집전체, 바람직하게는, 양극 집전체로 사용할 수 있는 것일 수 있고, 예를 들어, 직조된 직물 또는 카본 섬유 부직포인 것일 수 있다. 또한, 전이금속 디칼코제나이드계 물질은 카본소재에 코팅됨으로써 HER, ORR, OER 등 여러 전기화학 반응에 있어 성능을 향상시킬 수 있는 촉매물질인 것으로써, 예를 들어, MoS_2 , 및 WS_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 특정 종류로 제한되지 않으나, 바람직하게는, 시중에서 스프레이로 판매되어지고 있어 생산성과 경제성이 좋은 MoS_2 일 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따라, 제1 코팅하는 방법은 전지 제조에 통상적으로 사용되는 코팅방법이 사용될 수 있고, 바람직하게는 스프레이 코팅으로 수행될 수 있다. 구체적으로, 스프레이를 위한 분사물은, 균일한 코팅을 위해 또는 줄-발열 시 전이금속 디칼코제나이드계 물질 이외 잔여물을 남겨두지 않기 위해, 8% 이상 18% 미만의 전이금속 디칼코제나이드계 물질 포함할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 전이금속 디칼코제나이드계 물질의 함량이 너무

적으면 전극 전체 면적에 코팅이 균일하게 이뤄지지 않을 수 있다는 단점이 있고, 전이금속 디칼코제나이드계 물질의 함량이 너무 많으면 물질 간 뭉침 현상이 발생하여 전기화학적 성능이 저하될 수 있다는 단점이 있다. 추가적으로, 스프레이를 위한 분사물은 이소프로필알콜, 자일렌, 1,2-디클로로에틸렌 (트랜스), 디메틸에테르 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, 흑연, 중질 파라핀 정제유(석유) 등은 포함하지 않을 수 있다. 이는, 흑연 및 중질 파라핀 정제유(석유) 용매 성분을 더 포함하는 스프레이를 이용한 경우, 충·방전 사이클(1st cycle)에서의 전압차(ΔV)가 전이금속 디칼코제나이드계 물질을 포함하는 스프레이(자일렌(Xylene) 용매를 포함)를 이용한 경우 보다 증가되며, 최대출력 특성 또한 감소되기 때문이다. 또한, 제1 코팅 시 소요시간은 1초 내지 10초일 수 있고, 바람직하게는, 3초 내지 5초일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 제1 코팅 소요시간이 너무 짧으면 육안으로도 코팅이 충분히 관찰되지 않을 수 있고, 제1 코팅 소요시간이 너무 길면 물질끼리 뭉치는 현상이 관찰될 수 있다는 단점이 있다.

[0036] 일 실시예에 따라, 제1 코팅 조건은 3초로 고정하고 수행하였다.

[0037] 일 구현예에 따라, 제1 줄-발열 처리하는 단계는 제1 코팅으로 전이금속 디칼코제나이드계 물질이 코팅된 카본 소재를 제1 줄-발열 처리하여 스프레이에 존재하는 다른 물질을 제거 및 전이금속 디칼코제나이드계 물질의 상을 변화시킬 수 있는 단계이다. 이때, 제1 줄-발열은 코팅된 카본소재에 전류를 흘려 발생하는 전열 효과에 의해 전이금속 디칼코제나이드계 물질이 코팅된 카본소재를 가열하는 것으로, 구체적으로, 열저항가열방식을 이용해 전이금속 디칼코제나이드계 물질이 코팅된 카본소재의 온도를 올리는 것이다.

[0038] 일 실시예에 따라 제1 줄-발열 처리는 2000K 이하의 온도, 바람직하게는, 800K 내지 1800K의 온도에서 1초 내지 10초 시간 동안 수행할 수 있다.

[0039] 상기 범위를 벗어나, 제1 줄-발열 처리 시간이 너무 짧으면 스프레이 내의 MoS₂가 아닌 다른 물질 및 용매가 완전히 날라가지 않을 수 있으며 또한 MoS₂의 상변화가 충분히 일어나지 않을 수 있다는 단점이 있고, 제1 줄-발열 처리 시간이 너무 길면 MoS₂의 질량을 감소시킬 수 있으며, 궁극적으로 활성 부위의 감소로 인한 전기화학적 성능을 저하시킬 수 있다는 단점이 있다.

[0040] 일 구현예에 따라, 제2 코팅하는 단계는 줄-발열 처리된 결과물 상에 백금 금속 전구체를 제2 코팅할 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따라, 백금 금속 전구체는 전이금속 디칼코제나이드계 물질층 상에 코팅되는 것으로써, 예를 들어, H₂PtCl₆ · 6H₂O, K₂PtCl₄, 및 PtCl₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 특정 종류로 제한되지 않으나, 바람직하게는, 좋은 용해성과 적절한 분해온도를 가지는 H₂PtCl₆ · 6H₂O일 수 있다.

[0042] 일 실시예에 따라, 제2 코팅하는 방법은 전지 제조에 통상적으로 사용되는 코팅방법이 사용될 수 있고, 바람직하게는 드랍 코팅(drop coating)으로 수행될 수 있다. 구체적으로, 드랍 코팅(drop coating)을 위한 물질은 H₂PtCl₆ · 6H₂O일 수 있다.

[0043] 일 실시예에 따라, 드랍 코팅(drop coating)을 위한 물질의 농도는 0.01 M 내지 0.1 M일 수 있고, 드랍 코팅을 위한 드랍액의 부피는 200 μ l 내지 400 μ l일 수 있으며, 바람직하게 농도와 부피는 각각 0.02 M와 400 μ l 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 농도가 너무 낮으면 생성되는 금속 나노 입자가 적어질 수 있다는 단점이 있고, 농도가 너무 높으면 입자가 뭉쳐 형성이 될 수 있다는 점과 금속 나노 입자가 많이 형성되어 촉매의 질량활성이 낮아질 수 있다는 단점이 있다. 드랍액의 부피가 너무 낮으면 전극에 고르게 코팅이 불가능하다는 단점이 있고 부피가 너무 크면, 전극에 흡수되지 않고 버려지는 양이 많아질 수 있다는 단점이 있다.

[0044] 일 실시예에 따라, 제2 코팅 조건은 다음과 같다. 금속 나노 입자의 전구체로써 0.02 M의 농도로 H₂PtCl₆ · 6H₂O를 에탄올에 분산시킨 용액을 사용하며, 해당 용액 400 μ l를 제1 줄-발열 처리를 마친 전극에 떨어트려 코팅하였다.

[0045] 일 구현예에 따라, 제2 줄-발열 처리 단계는 제2 코팅으로 백금 금속 전구체가 전이금속 디칼코제나이드계 물질층 상에 코팅된 결과물을 제2 줄-발열 처리하여 전이금속 디칼코제나이드계 물질층의 결함부위(defect sites) 상에 백금입자를 형성시키는 단계이다. 이때, 제2 줄-발열 처리 방식은 제1 줄-발열 처리방식과 동일할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따라 제2 줄-발열 처리는 2000K 이하의 온도, 바람직하게는, 800K 내지 1800K의 온도에서 1초 내지 10초 시간 동안 수행할 수 있다.

- [0047] 상기 범위를 벗어나, 제2 줄-발열 처리 시간이 너무 짧으면 금속 나노 입자가 충분히 형성이 안될 수 있다는 단점이 있고, 제2 줄-발열 처리 시간이 너무 길면 크기가 균일하지 않은 금속입자가 형성될 수 있고 입자끼리 뭉치게 되면서 비교적 큰 입자가 형성되어 촉매 활성면적이 줄어들 수 있다는 단점이 있다.
- [0048] 다른 일 양태에 따른 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법에 따라 제조되어, 일정 형상을 갖는 카본소재; 상기 카본소재 상에 배치되고, 결함부위(defect sites)를 포함하는 전이금속 디칼코제나이드계 물질층; 및 상기 결함부위(defect sites) 상에 배치된 백금입자(Pt)를 포함한다. 이때, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 설명하는 내용 중 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법과 관련된 내용과 중복되는 내용이 있으면 이를 생략할 수 있다.
- [0049] 일 구현예에 따라, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은 해수전지에 사용할 수 있는 전극에 사용될 수 있고, 예를 들어, 양극 또는 음극에 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 양극에 사용될 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 따른 카본소재는 해수전지의 양극 집전체에 사용할 수 있는 일정 형상으로써, 예를 들어, 원통형, 직육면체형 등 일 수 있고, 특정 형상만으로 제한되지 않는다.
- [0051] 일 구현예에 따른 전이금속 디칼코제나이드계 물질층은 카본소재 상에 배치되고, 결함부위(defect sites)를 포함할 수 있다. 특히, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법에 따라 제1 코팅 및 제1 줄-발열 처리를 거쳐, 복수의 결함부위(defect sites)를 포함하는 전이금속 디칼코제나이드계 물질층이 카본소재 상에 형성되는 특징이 있다.
- [0052] 또한, 제1 줄-발열 처리를 거쳐 형성된 전이금속 디칼코제나이드계 물질층의 결함부위(defect sites)는 이후 Pt 나노 입자가 형성되는 부위를 제공하는 역할 일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따라, 전이금속 디칼코제나이드계 물질층은, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 70중량% 내지 85중량%의 함량, 바람직하게는, 75중량% 내지 80중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 전이금속 디칼코제나이드계 물질층의 함량이 너무 적거나 많으면 과전압 및 출력 등 전기화학적 성능이 감소할 수 있는 단점이 있다.
- [0054] 일 구현예에 따른 백금(Pt) 입자는 결함부위(defect sites) 상에 배치될 수 있다. 특히, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조방법에 따라 제2 코팅 및 제2 줄-발열 처리를 거쳐, 전이금속 디칼코제나이드계 물질층의 복수의 결함부위(defect sites)상에 백금입자가 고르게 형성되는 특징이 있다.
- [0055] 일 실시예에 따라, 백금(Pt) 입자는, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 100중량% 기준, 0.5중량% 내지 3중량%의 함량, 바람직하게는, 1중량% 내지 1.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 백금 입자의 함량이 너무 적으면 촉매효과가 떨어진다는 단점이 있고, 백금 입자의 함량이 너무 많으면 촉매의 질량 활성이 낮아지고, 가격이 상승하여 궁극적으로 실제 상용화되기 어렵다는 점과 단점이 있다.
- [0056] 일 실시예에 따라, 제1 줄-발열처리 및 제2 줄-발열처리를 거쳐 제조된 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극은 1T Phase의 표면적 비율이 증가함에 따라 전극의 전기전도성이 향상되는 특징이 있다. 구체적으로, 1T Phase가 증가함은 라만 측정에서의 J_3 와 E_{2g} 피크의 비율을 통해 확인할 수 있다. 제1 줄-발열처리를 함으로써 해당 비율이 약 0.6까지 증가한 것을 확인하였고, 이에 더해 Pt 나노 입자를 형성하였을 때 해당 비율이 약 1.0으로 66.7% 증가한 것을 확인하였다. 즉, 줄-발열 처리를 통해 2H의 MoS_2 에서 1T로의 상 변화를 일으킬 수 있었고, 줄-발열 시간을 조절하고 추가적인 금속 나노 입자의 도입을 통해 1T를 증가시킬 수 있다.
- [0057] 도 2는 해수전지의 간략도이다. 이를 참고하면, 또 다른 일 양태에 따른 해수전지(100)는 해수(seawater)를 포함하는 양극 전해질 및 상기 양극 전해질에침지된 양극(12)을 포함하는 양극부(10); 음극 전해질 및 상기 음극 전해질에 침지된 음극(22)을 포함하는 음극부(20); 및 상기 양극부 및 음극부 사이에 위치되는고체 전해질(30);을 포함한다. 이때, 양극 및 음극은 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극일 수 있고, 바람직하게는, 양극은 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극일 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따라, 양극부의 일측에는 해수가 유입되는 유입부(14) 및 양극부 내부의 양극 전해질이 배출되는 유출부(16)가 배치될 수 있고, 유입부(14)를 통해 양극부 내부에 해수의 지속적인 공급이 가능할 수 있다.
- [0059] 일 실시예에 따라, 고체 전해질(30)은, 고밀도 전해질층(32) 및 다공성 구조층(34)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0060] 일 실시예에 따라, 음극은 소듐(sodium)계 금속을 포함할 수 있다. 또한, 음극의 적어도 일 표면에는, 음극 활물

질층이 더 형성될 수 있다. 상기 음극 활물질층은, 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0061] 일 실시예에 따라, 음극 전해질은, 비수성 유기용매 및 나트륨염 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 비수성 유기 용매는 상기 해수전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있다. 상기 나트륨염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 해수전지 내에서 나트륨 이온의 공급원으로 작용하여 상기 해수전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 나트륨 이온의 이동을 촉진할 수 있다.

[0062] 일 실시예에 따른 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매 중 하나 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 한편, 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 또한, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한, 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0063] 일 실시예에 따라, 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{Na}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (NaFAP), $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (NaBOB), $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (NaFSI) 및 NaBetI ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$) 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0064] 일 실시예에 따라, 나트륨염의 농도는 0.001 내지 10 M 일 수 있고, 바람직하게는, 0.1 내지 2.0 M 일 수 있다. 나트륨염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 나트륨 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0065] 일 실시예에 따라, 고체 전해질은 나트륨 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 비정질이온 전도도 물질(phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 나트륨황화물계 고체 전해질, 나트륨산화물계 고체 전해질, PEO- NaClO_4 고분자 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0066] 일 실시예에 따라, 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극을 양극으로 포함하는 해수전지는 향상된 전기화학적 성능을 보일 뿐만 아니라 간단하고 편리하게 전극을 제조하여 생산성 및 경제성 또한 우수한 특징이 있다.

[0068] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 중간 제조예 1 : MoS_2 촉매 제조

[0071] 전이금속 디칼코제나이드계 물질인 이황화몰리브덴(MoS_2)를 포함하는 양극 촉매를 합성하기 위해, MoS_2 스프레이(남방CNA주식회사의 nabamoly MoS_2 Coat #3003몰레브덴 건조피막형 윤활제)를 3초 동안 흡후드 내에서 2cm^2 의 면적을 가지는 원형 카본 펠트(카본소재) 상단에 뿌려 코팅하였다. MoS_2 를 코팅한 카본 펠트는 60°C 에서 12시간 건조한 뒤, 아르곤 분위기를 유지하는 글러브박스 내로 이동시켰다. 이후, 제1 줄-발열처리(1차 열탄소 충격; 1차 CTS)를 수행하였다. 구체적으로, 제1 줄-발열처리는 MoS_2 가 코팅된 카본 펠트에 구리 호일을 연결하고, 아르곤 분위기 글러브박스 내 (엠오텍의 MOGB-1.5S-CSB, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) 에서 전원장치(TDP-3010B, TOYOTECH, Korea)에 연결하고, 10 A의 전류 펄스를 0초 초과 10초 이하의 시간 동안 가했고 이때 $\sim 2000 \text{ K}$ 의 열이 발생된다. 불순물을 제거하는 과정 및 상변화를 위한 과정을 거쳐 최종적으로 MoS_2 촉매가 합성된 카본펠트 양극(이하 ' MoS_2 전극'이라 칭함)을 제조하였다.

[0073] 중간 제조예 2 : WS_2 촉매 제조

[0074] 중간 제조예 1과 비교했을 때, MoS₂ 대신 WS₂를 전이금속 디칼코제나이드계 물질로 사용한 것을 제외하고, 중간 제조예 1과 동일하게 WS₂ 촉매 양극을 제조하였다.

[0076] **제조예 1 : Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 제조**

[0077] Pt나노 입자의 전구체로써, 0.02 M의 농도로 에탄올에 분산되어 있는 H₂PtCl₆ · 6H₂O 용액을 제조하였다. 해당 용액을 중간 제조예 1을 거친 MoS₂ 전극에 뿌려주어 코팅하였고, 이후 80℃ 진공오븐에서 2시간 건조를 하였다. 제2 줄-발열처리는 10A의 전류를 3 초간 가하였고, 이 외의 줄-발열처리 과정은 중간제조예 1과 동일하다. 최종적으로 Pt 나노 입자가 MoS₂ 위에 올라가 있는 카본펠트 양극(이하 'Pt@MoS₂')을 제조하였다.

[0079] **실시예 1 : MoS₂ 촉매 특성 검토**

[0080] 중간 제조예 1에 따라 MoS₂ 촉매를 제조하고, 카본소재 상에 전이금속 디칼코제나이드계 물질인 MoS₂ 가 균일하게 형성되었는지 주사전자 현미경(FE-SEM, SU8220, Hitachi, Japan) 으로 검토하고 결과 이미지를 도 3에 나타내었다.

[0081] 구체적으로, 도 3은 MoS₂ 촉매의 주사전자 현미경 검토 결과의 이미지이다.

[0082] 도 3을 참고하면, MoS₂ 스프레이 후 카본 펠트 상에 MoS₂ 이 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있고, 1차 CTS 후에도 전이금속 디칼코제나이드계 물질인 MoS₂ 이 카본펠트 상에 균일하게 형성되어 전이금속 디칼코제나이드계 물질층을 형성한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0083] 또한, 중간 제조예 1에 따라 제조한 MoS₂ 촉매에 대해 XRD (D8 Advance, Bruker, Germany)를 측정 한 후 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0084] 구체적으로, 도 4는 MoS₂ 촉매의 X 선 회절 패턴 결과 그래프이다.

[0085] 도 4를 참고하면, 1차 CTS의 시간에 따라 MoS₂- 의 (002) 피크가 왼쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었는데, 이를 통해, 1차 CTS의 시간이 지날수록 전이금속 디칼코제나이드계 물질 층 내 MoS₂의 층간 거리가 팽창하며 박리현상이 발생한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0086] 또한, 중간 제조예 1에 따라 제조한 MoS₂ 촉매의 1T 상 변화 관찰을 위해 공초점 라만 현미경(WITec, Alpha 300R, 532 laser)으로 검토한 후 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0087] 구체적으로, 도 5는 MoS₂ 촉매의 MoS₂ 상 변화 관찰 결과 그래프이다.

[0088] 도 5를 참고하면, 1T에 해당하는 J₁, J₂, J₃ 피크가 형성된 것을 통해 1차 CTS 를 통해 MoS₂ 상이 2H에서 1T로 변화한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0090] **실시예 2 : Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극 특성 검토**

[0091] 제조예 1에 따라 Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극(Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극)을 제조하고 표면 특성을 검토하기 위해 주사전자 현미경(FE-SEM, SU8220, Hitachi, Japan) 및 EDX로 검토하고 결과 이미지를 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0092] 구체적으로, 도 6은 MoS₂ 촉매(1차 CTS 5초) 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극(2차 CTS 3초)의 주사전자 현미경 결과 이미지이다. 또한, 도 7은 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극(2차 CTS 3초)의 EDX 결과 이미지이다.

[0093] 도 6 및 도 7을 참고하면, 백금 입자가 MoS₂ 층 상단에 균일하게 합성되어 배치되어 있음을 확인할 수 있다.

[0094] 한편, 제조예 1에 따라 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 제조한 후 X선 광전자 분광법(ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific, USA) 조사 결과를 도 8에 나타내었다.

[0095] 구체적으로, 도 8은 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 X선 광전자 분광법 조사 결과 그래프이다.

[0096] 도 8을 참고하면, 2차 CTS를 통해 백금 입자(Pt)가 카본펠트가 아닌 MoS₂ 위에 합성되는 것을 확인할 수 있고, 특히, Pt 4f에서 피크가 이동하는 것을 확인하였고 이는, 합성된 백금 입자(Pt)가 MoS₂에 전자를 제공한다는 것을 확인할 수 있다.

[0098] **실시예 3 : Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매의 제2 줄-발열 처리에 따른 백금 입자 크기 검토**

[0099] 제조예 1에 따라 Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극(Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극)을 제2 줄-발열 처리(2차 CTS) 시간을 달리하여 제조하고 주사전자 현미경(FE-SEM, SU8220, Hitachi, Japan)으로 관찰한 결과를 도 9에 나타내었다.

[0100] 구체적으로, 도 9는 제2 줄-발열 처리(2차 CTS) 시간을 달리하여 제조한 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 주사전자 현미경 측정 결과 이미지이다.

[0101] 도 9를 참고하면, 2차 CTS 시간에 따라 백금 입자의 크기가 증가하다가 2차 CTS, 시간이 10초일 때 백금 입자의 뭉침 현상이 두드러짐을 확인할 수 있었다.

[0103] **실시예 4 : Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-디칼코제나이드계 촉매의 MoS₂ 상변화 차이 검토**

[0104] 제조예 1에 따라 제조한 Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극(Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극)의 MoS₂ 의 1T 상변화를 공초점 라만 현미경(WITec, Alpha 300R, 532 laser)으로 관찰하고 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[0105] 구체적으로, 도 10은 MoS₂ 촉매와 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 MoS₂ 상 변화 관찰 결과 그래프이다. 또한, 도 11은 MoS₂의 1차 CTS 시간에 따라, Pt 나노 입자의 도입에 따른 J₃/E_{2g} ratio 결과 그래프이다. 제1 줄-발열처리를 함으로써 해당 비율이 약 0.6까지 증가한 것을 확인하였고, 이에 더해 Pt 나노 입자를 형성하였을 때 해당 비율이 약 1.0으로 66.7% 증가한 것을 확인하였다. 즉, 줄-발열 처리를 통해 2H의 MoS₂ 에서 1T로의 상 변화를 일으킬 수 있었고, 줄-발열 시간을 조절하고 추가적인 금속 나노 입자의 도입을 통해 1T를 증가시킬 수 있다.

[0107] **실시예 5 : 줄-발열 처리 단계에 따른 복합-디칼코제나이드계 촉매의 표면 특성 검토**

[0108] 제조예 1에 따라 제조한 Pt@MoS₂ 를 포함하는 복합-디칼코제나이드계 촉매 전극(Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극)과 CTS 단계를 한 단계로 수행한 촉매 전극의 표면 특성을 TEM(JEM-2100F, JEOL, Japan) 검토하고 그 결과를 도 12 및 도 13에 나타내었다.

[0109] 이때, CTS 단계를 한 단계로 수행한 촉매 전극은 하기와 같이 제조하였다. 구체적으로, MoS₂ 스프레이를 3초간 도포하여 말린 후, 1차 CTS를 진행하는 것이 아닌 Pt 전구체를 코팅 시키고 말려주었다. 이후 해당 전극을 CTS 3 초간 수행하여 제조하였다.

[0110] 도 12는 Pt@MoS₂ 복합 촉매의 STEM 결과 이미지이고, 도 13은 CTS 단계를 한 단계로 수행한 촉매전극의 STEM 결과 이미지이다.

[0111] 도 12 및 도 13을 참고하면, CTS 단계를 한 단계로 수행한 촉매 전극의 경우 백금 입자가 MoS₂의 가장자리 및 카본 펠트에서만 일부 형성되는 것을 확인할 수 있었는 바, CTS를 한 단계로 수행할 경우, MoS₂의 결함부위(defect sites)가 잘 형성되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, CTS를 2단계로 수행하여 제조한 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 경우 1T 상의 MoS₂에서 결함부위(defect sites)가 고르게 형성되어 백금 입자가 고르게 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0113] **실시예 6 : HER 성능 평가**

[0114] HER에 대한 성능 평가를 하기와 같이 준비하고 평가하였다. 상기 중간 제조예 1에 따른 MoS₂ 촉매 또는 제조예

1에 따른 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 카본펠트가 아닌 1 X 1 cm² 크기의 카본 페이퍼를 사용하여 전지를 제조한 후, 평가를 수행하였다. 이때, HER 성능은 0.1M HCO₄ 전해액에서 3전극 셀을 사용하여 측정하였다.

[0115] 1차 CTS를 수행한 MoS₂ 촉매에 대한 HER 성능을 측정하고 그 결과를 도 14a 내지 도 14c에 나타내었다.

[0116] 구체적으로, 도 14a 및 도 14b는 MoS₂ 촉매의 1차 CTS 전/후의 HER 결과 그래프(도 14a) 및 1차 CTS 전/후 HER Tafel plot 그래프(도 14b)이다.

[0117] 도 14a 및 도 14b를 참고하면, 1차 CTS를 수행한 MoS₂ 촉매의 경우 HER 성능이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 또한, 도 15는 MoS₂ 촉매의 1차 CTS 시간에 따른 10 mA/cm²에서의 과전압 결과 그래프이다.

[0119] 도 15를 참고하면, 1차 CTS 시간이 1초 이상 10초 이하, 바람직하게는, 5초 부근에서 가장 낮은 과전압을 보인다는 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 한편, 2차 CTS까지 수행한 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극에 대한 HER 성능을 측정하고 그 결과를 도 16a 및 도 16b에 나타내었다.

[0121] 구체적으로, 도 16a 및 도 16b는 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극의 2차 CTS 전/후 HER 결과 그래프(도 16a) 및 2차 CTS 전/후 HER Tafel plot 그래프(도 16b)이다.

[0122] 도 16a 및 도 16b를 참고하면, 2차 CTS를 수행한 Pt@MoS₂ 복합 촉매의 경우 1차 CTS만을 수행한 MoS₂ 촉매보다 과전압이 줄어든 것을 확인할 수 있었는데, 바 HER 성능이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상용 촉매인 Pt/C(20중량% Pt) 대비 적은 백금 입자 함량(2차 CTS를 수행한 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극; 1.0중량% 내지 1.5중량%)을 만으로도 유사한 HER 성능을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 실시예 7 : 해수전지의 성능 평가

[0125] 해수전지를 하기와 같이 준비하고 해수전지 성능을 평가하였다. 구체적으로, 해수전지는 소듐 메탈 음극 (크기: 지름 1.6cm) / 테트라 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르[Tetra ethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)] 중 1 M NaCF₃SO₃를 포함하는 음극 전해액 / NASICON 고체전해질 분리막 / 해수 양극 전해액 및 상기 중간 제조예 1에 따른 MoS₂ 촉매 또는 제조예 1에 따른 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 각각 양극으로 사용하여 전지를 제조한 후, 평가를 수행하였다. 이때, 충전, 방전 전류 및 시간은 0.5 mA로 2 시간 동안 진행하였으며, 파워 출력 측정의 경우, 0.5 mA 2시간 충전 후 전류 스캔 (0.01 mA/s 속도)을 진행하여 측정하였다.

[0126] 또한, MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지에서 1차 CTS 시간에 따른 해수전지 성능을 0.25 mA/cm² 전류밀도 하에 충방전을 진행하여 그 때의 과전압 확인 및 출력 성능을 평가하고 그 결과를 도 17a 내지 도 17c에 나타내었다.

[0127] 구체적으로, 도 17a 내지 도 17c는 MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지의 1차 CTS 시간에 따른 용량 (Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 17a), 1차 CTS 시간에 따른 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 17b), 및 1차 CTS 시간에 따른 과전압 차이 변화 및 W_{max} 결과 그래프(도 17c)이다.

[0128] 도 17a 내지 도 17c를 참고하면, MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지의 경우 1차 CTS 시간이 5초 부근에서 가장 낮은 과전압과 최대 출력이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0129] 또한, MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 해수전지 성능을 0.25 mA/cm² 전류밀도 하에 충방전을 진행하여 그 때의 과전압 확인 및 출력 성능을 평가하고 그 결과를 도 18a 내지 도 18b 및 표 1에 나타내었다.

[0130] 구체적으로, 도 18a 및 도 18b는 MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지 및 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 18a), 및 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 18b)이다.

표 1

	Pt@MoS ₂ /carbon felt	Control (1T/2H-MoS ₂)
ΔV (V)@ 1 st cycle	0.39	0.57
W_{max} (mW)	13.12	9.3

[0132] 도 18a 및 도 18b와 표 1을 참고하면, MoS₂ 촉매를 양극으로 사용한 해수전지(Control)와 비교하여도 낮은 과전압 및 뛰어난 출력 성능을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 2차 CTS 시간에 따른 해수전지 성능을 0.25 mA/cm² 전류밀도 하에 충방전을 진행하여 그 때의 과전압 확인 및 출력 성능을 평가하고 그 결과를 도 19a 및 도 19b에 나타내었다.

[0133] 구체적으로, 도 19a 및 도 19b는 Pt@MoS₂ 복합 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 2차 CTS 시간에 따른 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 19a), 및 2차 CTS 시간에 따른 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 19b)이다.

[0134] 도 19a 및 도 19b를 참고하면, 2차 CTS 시간이 1초 내지 10초일 경우, 바람직하게는, 1초 내지 5초일 경우, 더 바람직하게는, 3초 부근에서 가장 낮은 과전압과 최대 출력을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 한편, 중간 제조에 2에 따라 WS₂ 촉매를 제조한 뒤 제조에 2에 따라 WS₂를 포함하는 전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극(WS₂ 촉매 전극)을 제조한 뒤 이를 양극으로 포함하는 해수전지 성능을 0.25 mA/cm² 전류밀도 하에 충방전을 진행하여 그 때의 과전압 확인 및 출력 성능 평가하고 그 결과를 도 20a 및 도 20b에 나타내었다.

[0136] 구체적으로, 도 20a 및 도 20b는 WS₂ 촉매 전극을 양극으로 사용한 해수전지의 용량(Capacity) 대비 포텐셜 결과 그래프(도 20a), 및 전류(Current) 대비 Power 결과 그래프(도 20b)이다.

[0137] 도 20a 및 도 20b를 참고하면, 전이금속 디칼코제나이드계 물질로 MoS₂ 대신 WS₂를 사용하여 제조한 복합-전이금속 디칼코제나이드계 촉매 전극에서도 해수 전지 성능이 우수하다는 점을 확인할 수 있었다.

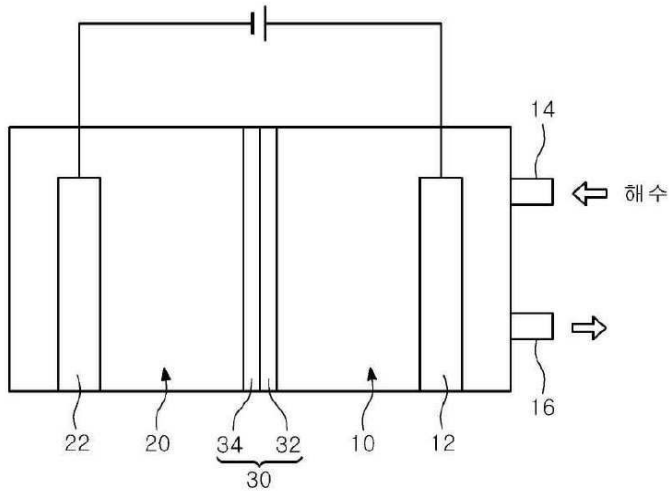
도면

도면1

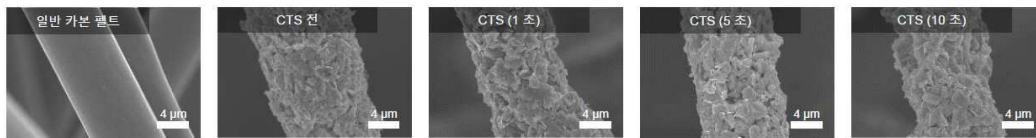


도면2

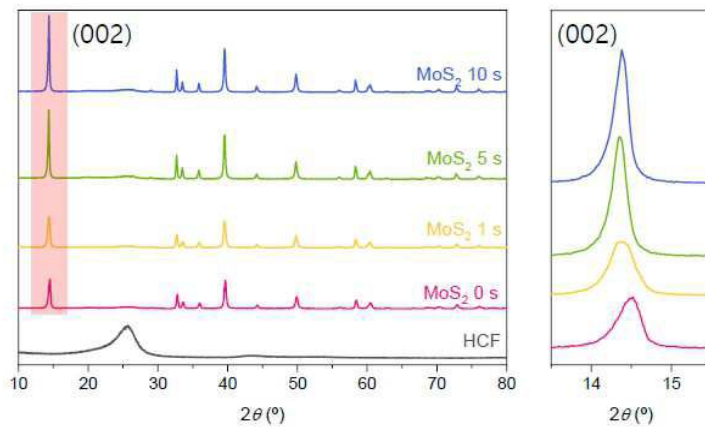
100



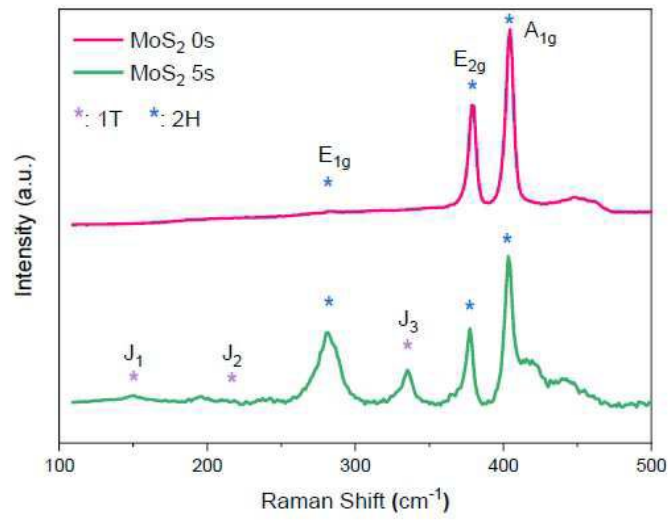
도면3



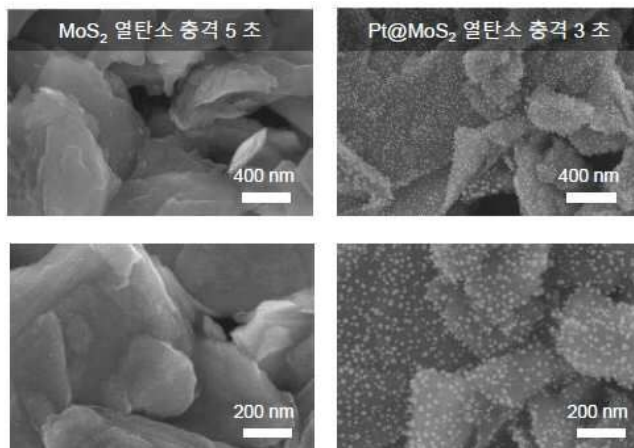
도면4



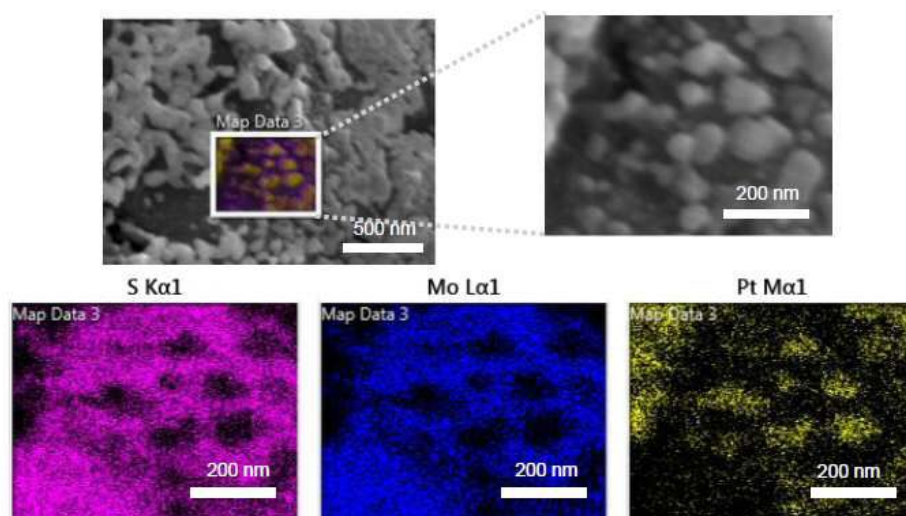
도면5



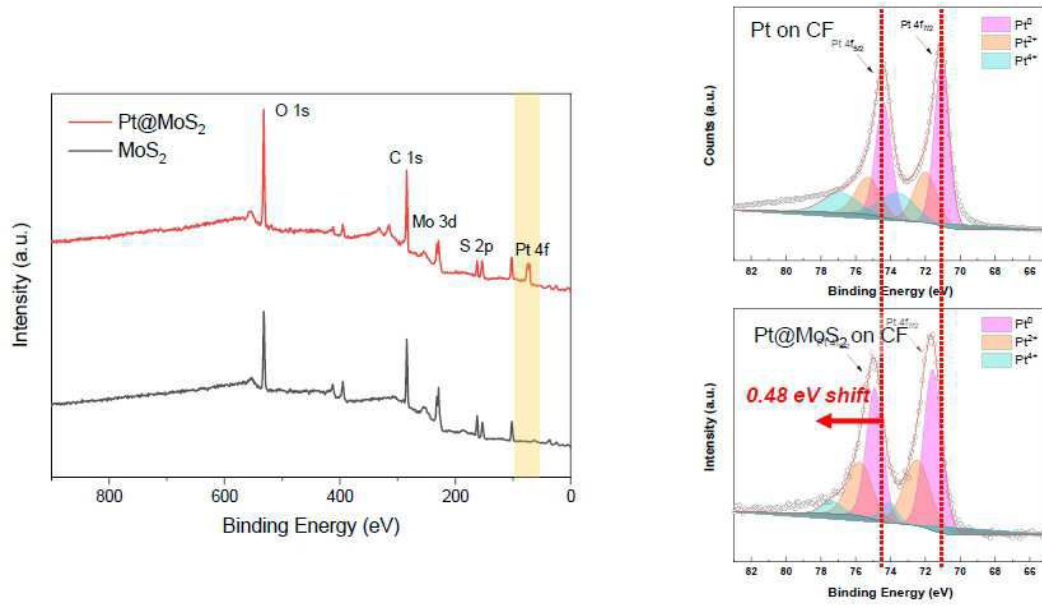
도면6



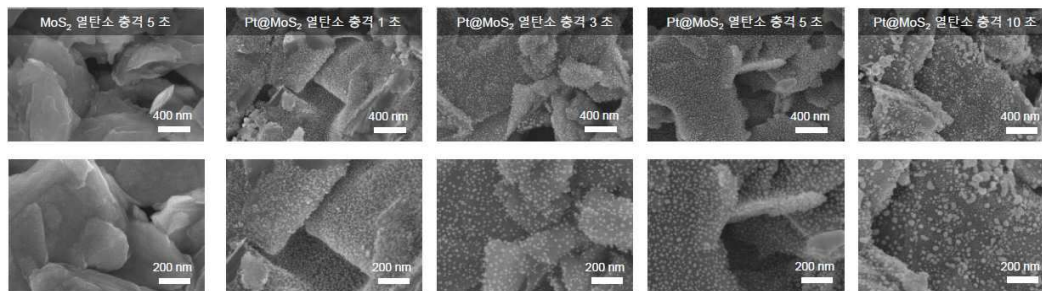
도면7



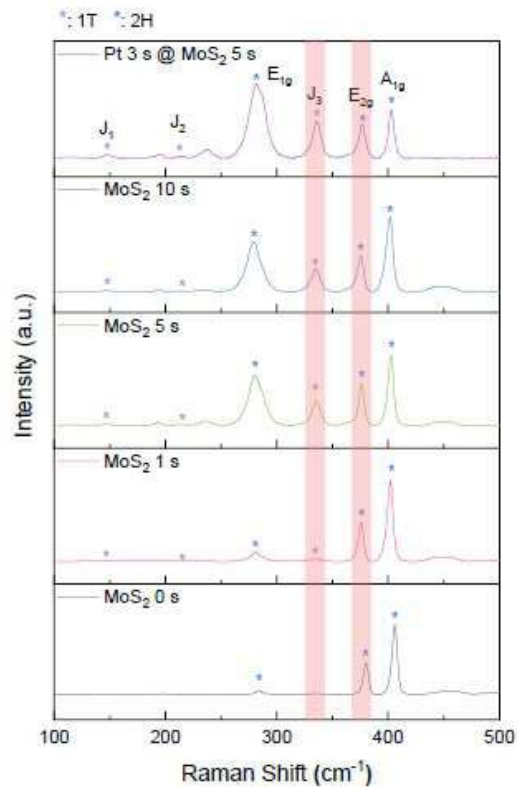
도면8



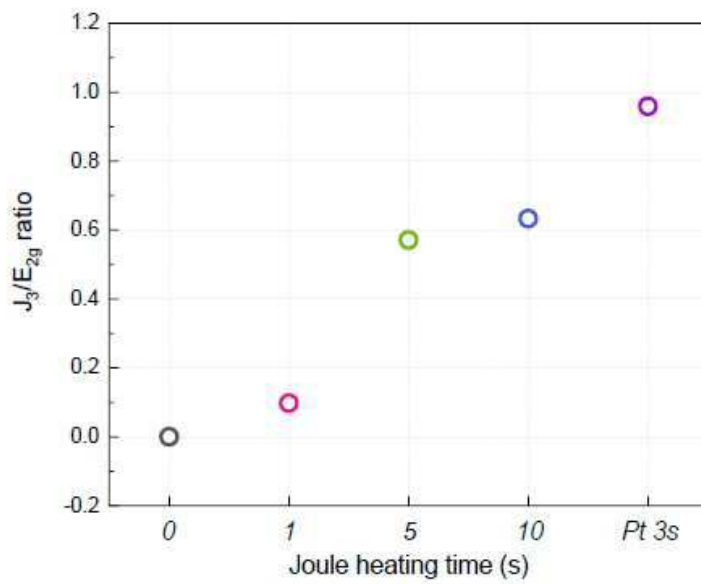
도면9



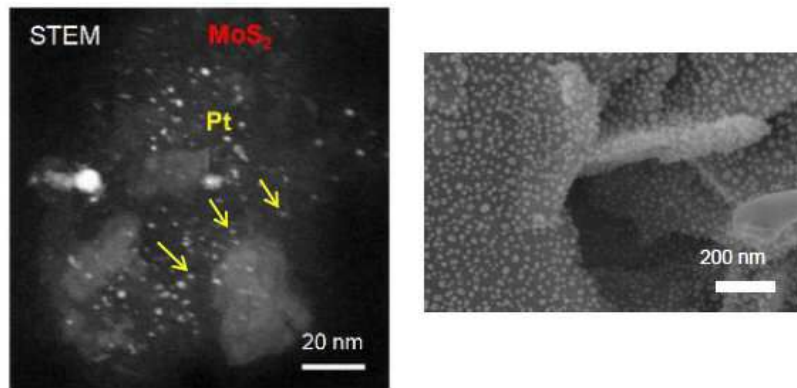
도면10



도면11

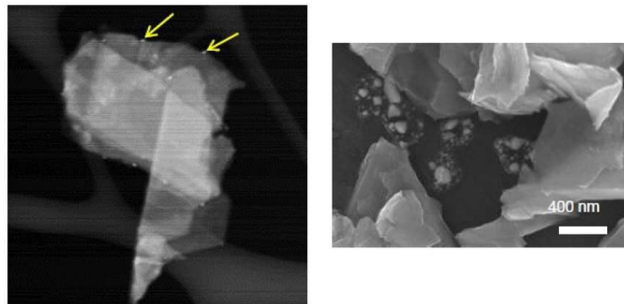


도면12

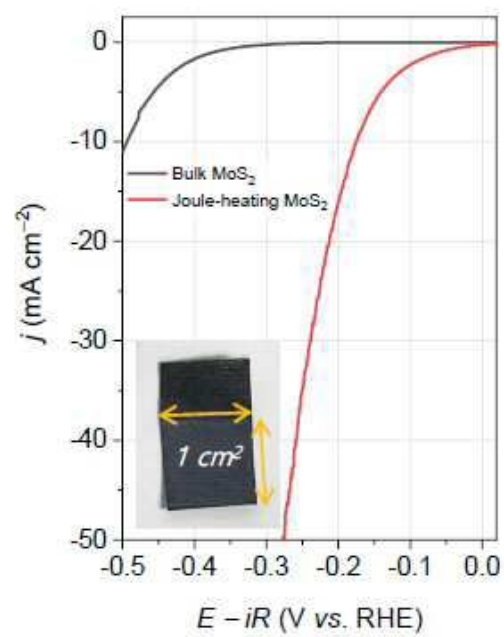


도면13

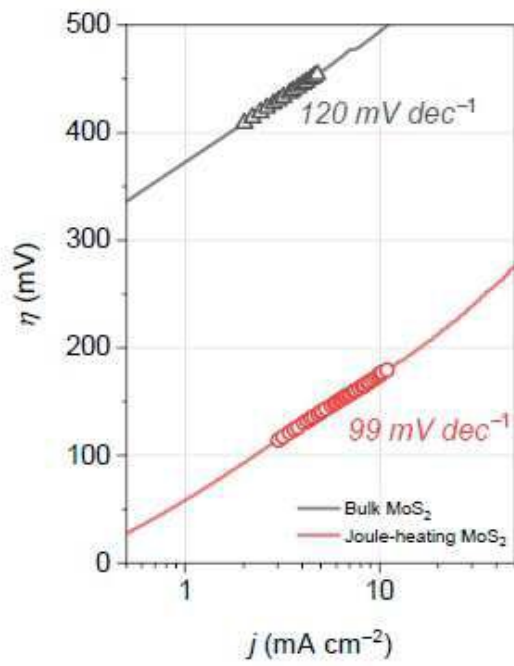
CTS 한 단계로 진행



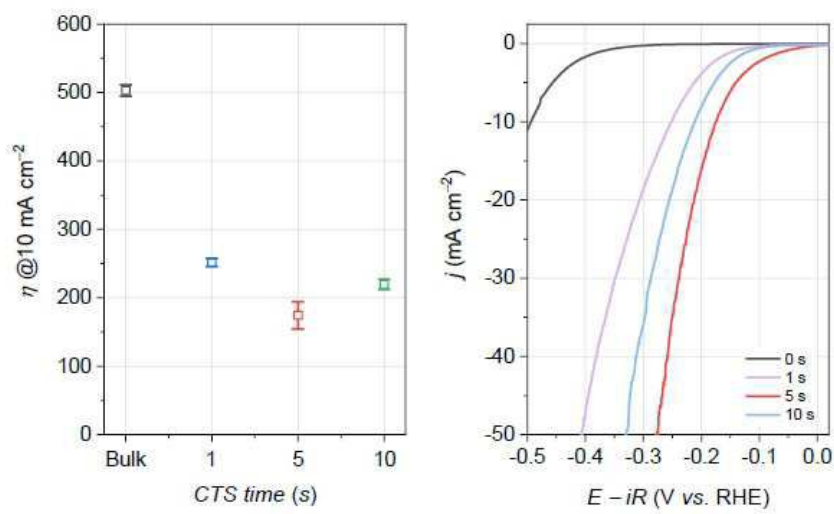
도면14a



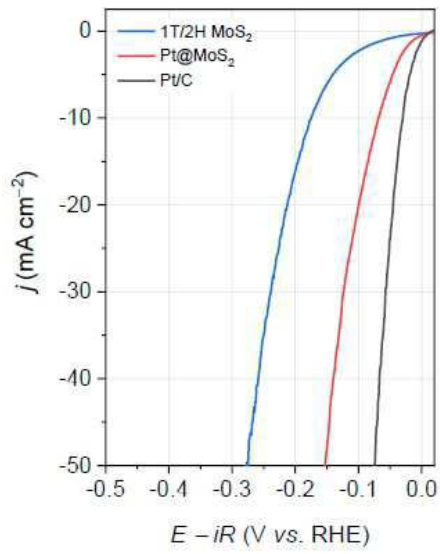
도면14b



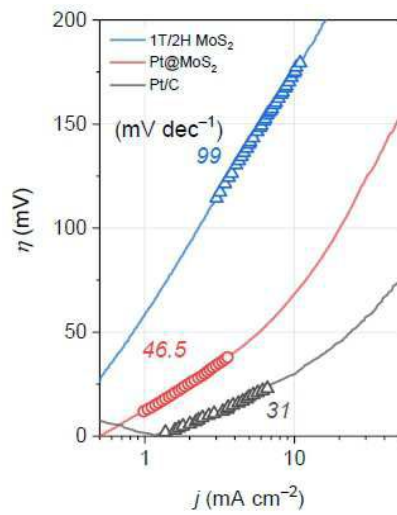
도면15



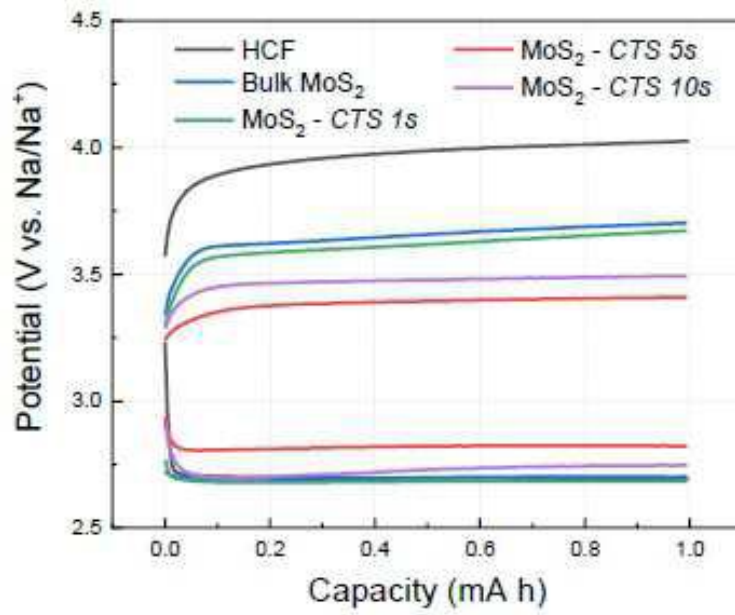
도면16a



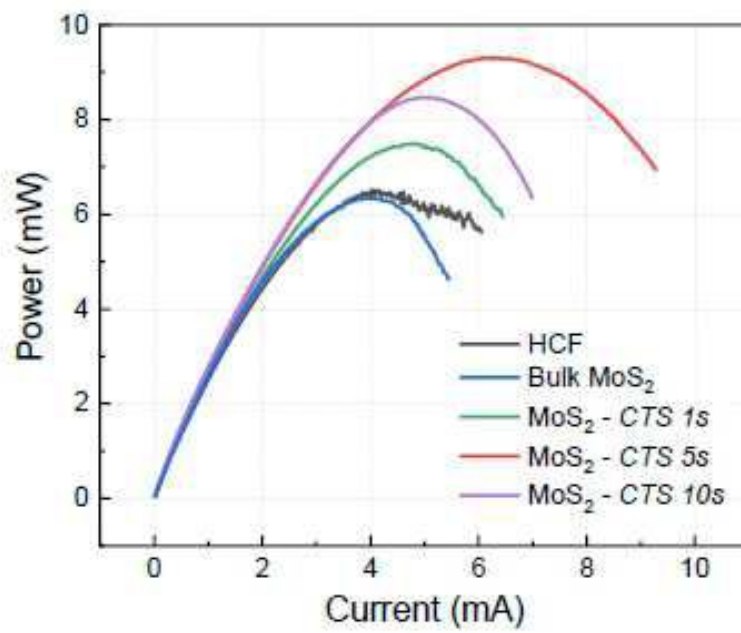
도면16b



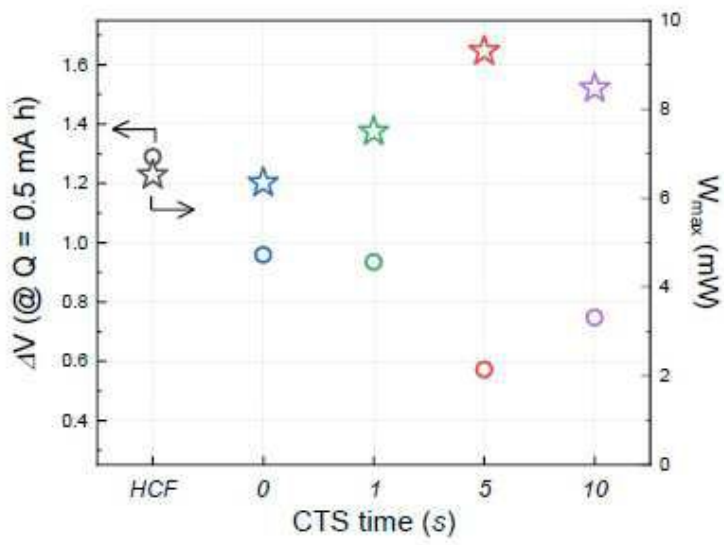
도면17a



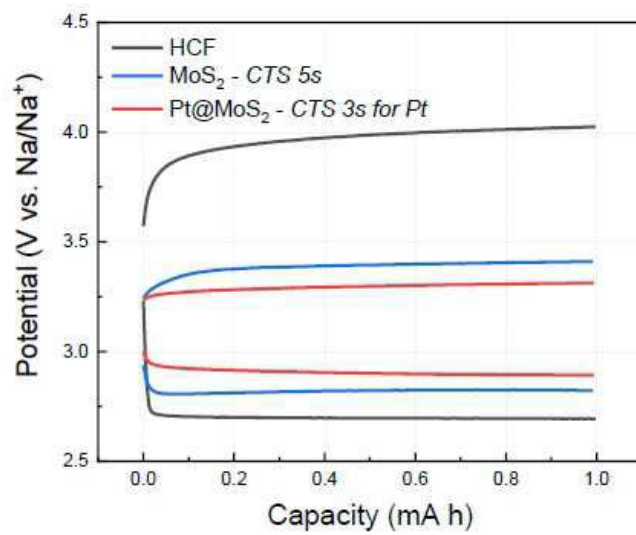
도면17b



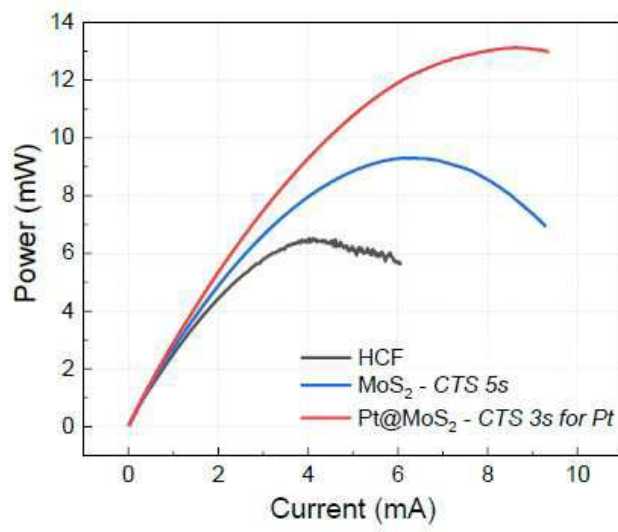
도면17c



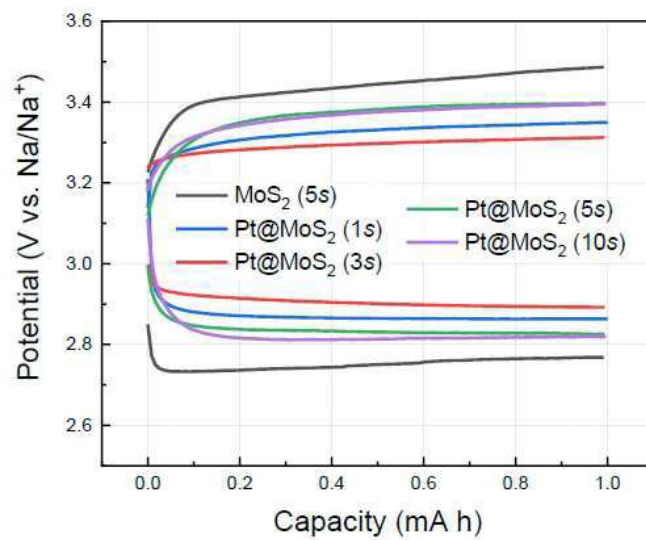
도면18a



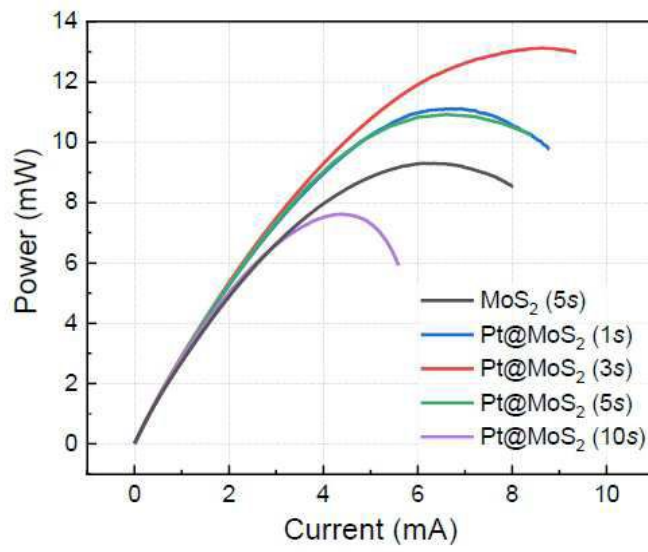
도면18b



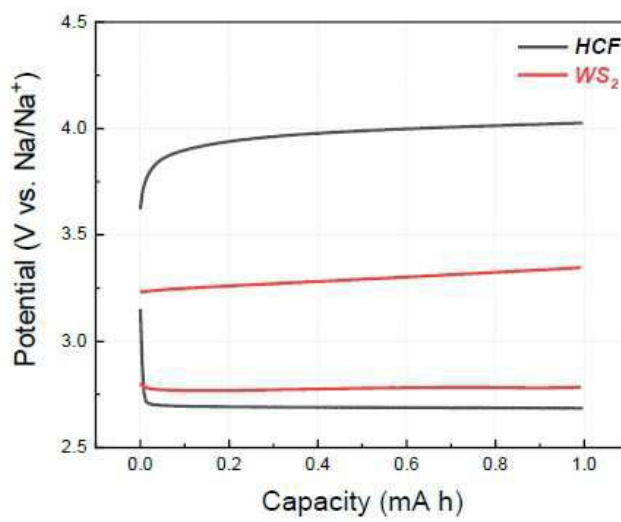
도면19a



도면19b



도면20a



도면20b

