

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0147539
(43) 공개일자 2021년12월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/06 (2006.01) C01B 19/04 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
C01B 19/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0064932
(22) 출원일자 2020년05월29일
심사청구일자 2020년05월29일
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박상현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
특허법인 무한

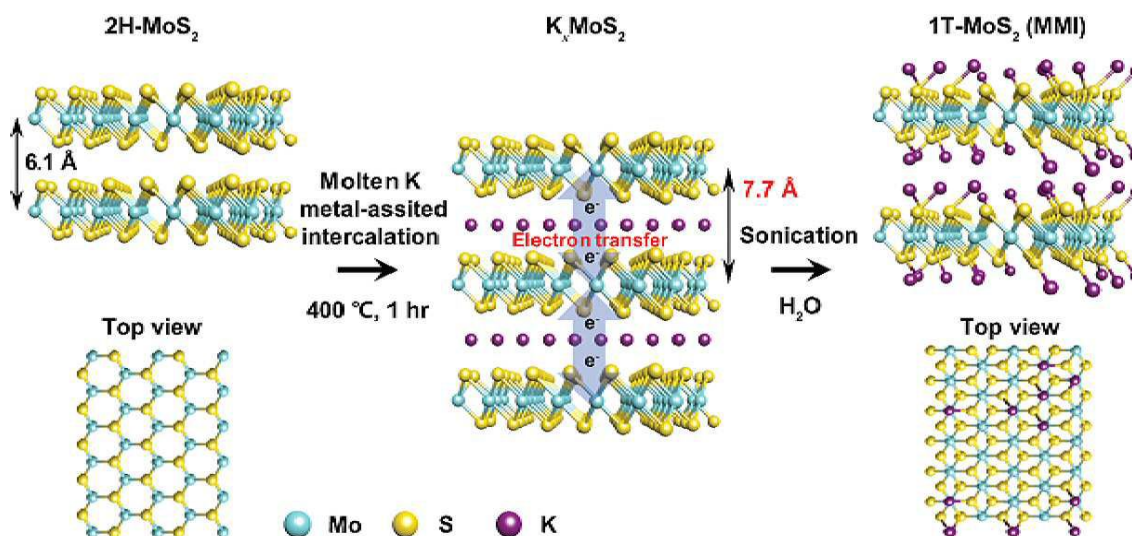
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법 및 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물

(57) 요약

본 발명은, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법 및 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 벌크-전이금속 칼코겐화합물 및 알칼리 금속의 혼합물을 열처리하여 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계; 알칼리 금속 삽입된 전이금속 칼코겐화합물과 용매를 혼합하여 용매 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용매 혼합물을 초음파 처리하여 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계; 를 포함하는, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 (Metallic 1T phase Transition Metal Dichalcogenides)의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 41/00 (2013.01)

C01P 2002/08 (2013.01)

C01P 2004/61 (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

벌크-전이금속 칼코겐화합물 및 알칼리 금속의 혼합물을 열처리하여 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계;

알칼리 금속 삽입된 전이금속 칼코겐화합물과 용매를 혼합하여 용매 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 용매 혼합물을 초음파 처리하여 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계;

를 포함하는,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 (Metallic 1T phase Transition Metal Dichalcogenides)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 분말이며,

상기 알칼리 금속은, 리튬(Li), 소듐(Na), 및 포타슘(K)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, 2H 상을 갖는 전이금속 칼코겐화합물이며,

상기 전이금속은 Cr, W 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, CrS_2 , CrSe_2 , CrTe_2 , MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , 및 WTe_2 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층 간에 삽입하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C 온도 및 1 시간 내지 4 시간 동안 열처리하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층 간에 삽입하는 단계는, 전이금속 칼코겐화합물이 2H 상에서 1T 상으로 전이되는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계는, 25 °C 내지 90 °C 온도 및 1 시간 내지 6 시간 동안 초음파 처리하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매는, 물을 포함하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, 2 μm 내지 20 μm 크기를 갖는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제조방법은, 벌크-TMDs에서 1T-TMDs로 전환율이 90 % 이상인 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법.

청구항 11

50 °C 내지 300 °C에서 열처리 이후에 70 % 이상의 1T-전이금속 칼코겐 상을 포함하는 것인,

금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 친수성 표면 특성을 갖고,
 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 물에 대한 표면 접촉각이 20° 이하인 것인,
 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물.

청구항 13

제11항에 있어서,
 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 제1항의 제조방법으로 제조된 것인,
 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법 및 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 층상 TMD (layered transition metal dichalcogenides)는 X-M-X 층으로 구성된 2 차원 재료의 한 종류이다. 여기서 M은 전이 금속이고 X는 화학량론 MX_2 를 갖는 칼코겐이고, 구조는 강한 층간 공유 결합 및 약한 층간 반 데르발스 상호 작용에 의해 유지된다.

[0003] 전이금속 칼코겐화합물 (transition metal dichalcogenides, TMDs)은 금속과 칼코겐 원자의 배위에 기초하여 열역학적으로 안정한 반도체성 2H(hexagonal) 상과 불안정한 금속성 1T(octahedral) 상으로 존재할 수 있다.

[0004] 상이 제어된 금속성 1T-TMD는 낮은 전하이동저항 및 기저면의 높은 촉매활성도로 인하여 촉매, 배터리와 같은 다양한 분야에서 높은 응용 가능성을 보이고 있다. 이러한 이유로 인하여 금속성 1T-TMD를 합성하기 위한 다양한 방법들이 제시되어 왔으나, 기존에 보고된 방법들을 통해 합성된 금속성 1T-TMD는 대부분 순도가 낮을 뿐 아니라 열역학적으로 불안정하여 금속성 1T-TMD의 본질적 특성 이용에 한계가 있다.

[0005] n-부틸리튬 (n-BuLi) 삽입법 (또는, lithium-intercalated chemical exfoliation)은 금속성 1T-TMD 합성을 위한 가장 보편적인 합성 방법으로 알려져 있다. 그러나, 리튬-삽입 화학 박리 (lithium-intercalated chemical exfoliation)는 긴 처리 시간 (최대 며칠)으로 복잡한 절차가 필요로 한다. 더욱이, n-BuLi는, 벌크 TMD의 4 개의 중간층으로 다소 느리게 확산되는 비교적 큰 이량체 또는 삼량체 구조를 형성하는 경향이 있기 때문에 1T 결정의 높은 상 순도에 도달할 수 없다. 또한, 리튬화 공정은 반응 수율을 감소시키는 연속적인 후-처리가 요구된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 고-에너지 전자 빔 또는 플라즈마의 조사 또는 기계적 변형을 도입하는 공정이 보고되었지만, 이러한 공정은 국부-수준의 상 전이만을 유도하므로, 일정 수준 이상의 1T상의 순도 및 균일성을 획득하는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 용융 금속 삽입법을 통한 고순도 및 고안정성의 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물을 제공할 수 있는, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 제조방법을 이용하여 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 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

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 벌크-전이금속 칼코겐화합물 및 알칼리 금속의 혼합물을 열처리하여 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계; 알칼리 금속 삽입된 전이금속 칼코겐화합물과 용매를

혼합하여 용매 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용매 혼합물을 초음파 처리하여 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계; 를 포함하는, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 (Metallic 1T phase Transition Metal Dichalcogenides)의 제조방법에 관한 것이다.

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알칼리 금속은 분말이며, 상기 알칼리 금속은, 리튬(Li), 소듐(Na) 및 포타슘(K)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, 2H 상을 갖는 전이금속 칼코겐화합물이며, 상기 전이금속은 Cr, W 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, CrS_2 , CrSe_2 , CrTe_2 , MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , 및 WTe_2 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층 간에 삽입하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C 온도 및 1시간 내지 4시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층 간에 삽입하는 단계는, 전이금속 칼코겐화합물이 2H 상에서 1T 상으로 전이되는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계는, 25 °C 내지 90 °C 온도 및 1 시간 내지 6 시간 동안 초음파 처리하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물은, 2 μm 내지 20 μm 크기를 갖는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 벌크-TMDs에서 1T-TMDs로 전환율이 80 % 이상인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 50 °C 내지 300 °C에서 열처리 이후에 70 %이상의 1T-전이금속 칼코겐 상을 포함하는 것인, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 친수성 표면 특성을 갖고, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 물에 대한 표면 접촉각이 20 ° 이하인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 제1항의 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은, 용융 금속 삽입법을 이용하여 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조공정의 경제성, 효율성 및 수율을 향상시키고, 종래의 제조공정에 의한 낮은 상순도 및 안정성에 대한 한계를 극복함으로써, 높은 전기 전도도와 같은 소재 본질적 특성이 향상된 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물을 제공할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 의한 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 높은 상순도 및 안정성을 나타낼 뿐만 아니라, 금속성의 기저면 및 상안정성을 가지고 있기 때문에 전기 촉매, 배터리와 같은 에너지 분야에서 고성능 및 구동 안정성을 구현 가능한 소재로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 용융 금속 삽입법에 의한 금속성 전이금속 칼코겐화합물의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂의 구조적 특성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 용융 칼륨의 삽입에 의한 K_xMoS₂의 XRD 패턴, (b) 1T-MoS₂ (MMI)와 2H-MoS₂의 XRD 패턴, (c) UV-Vis-NIR 스펙트럼, (d) 라만 스펙트럼, (e) PL 스펙트럼, (f) 전기전도도 (electrical conductivity) 및 (g-i) XPS 분석 ((g) Mo 3d, (h) S 2p, (i) K 2p) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 용융 금속 삽입법 (MMI 방법)의 확장성 분석 결과를 나타낸 것으로, 1T-WS₂ (MMI)와 2H-WS₂의 (a) 라만 스펙트럼, (b) UV-Vis-NIR 스펙트럼 및 (c) XPS W 4f 분석결과이고, 1T-MoSe₂

(MMI)와 2H-MoSe₂의 (d) 라만 스펙트럼, (e) UV-Vis-NIR 스펙트럼 및 (f) XPS Mo 3d 분석 결과이고, 1T-WSe₂ (MMI)와 2H-WSe₂의 (d) 라만 스펙트럼, (e) UV-Vis-NIR 스펙트럼 및 (f) XPS W 4f 분석 결과이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 (a) HRTEM 이미지, (b) 1T 상 영역의 확대 이미지, (c) 2H 상 영역의 확대 이미지, (d) 1T 및 2H 상의 원자 배열, (e) STEM-EDS 성분 맵핑, (f) SAED 패턴 이미지 및 (g) STEM-EDS 맵핑 스펙트럼 및 원자 백분율 도표를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 상안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a-b) 열처리 온도에 따른 1T-MoS₂ (MMI)의 XPS 분석, Mo 3d (a), K 2p (b); (c) 열처리 온도에 따른 1T 및 2H상의 상대 분율 그래프; (d) 1T-MoS₂ (MMI)의 TGA 및 DSC; (e-f) 열처리 온도에 따른 라만 (e) 분석; UV-Vis-NIR (f) 분석; 및 (g) 레이저 (1-mW 532-nm) 조사 전후 1T-MoS₂ (MMI) 라만 분석 결과이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 열처리 온도에 따른 칼륨 원자 백분율 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 대기 환경에서 300일 노출 이후의 (a) HRTEM 이미지, (b) 1T상 영역 확대 이미지, (c) 2H상 영역 확대 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 대기 환경에서 300일 노출 이후의 (a) 라만 및 (b) UV-Vis-NIR 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0026] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 (Metallic 1T phase Transition Metal Dichalcogenides)의 제조방법 및 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명은, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 용융 금속 삽입법 (molten metal-assisted intercalation, MMI)을 이용하여 높은 상순도 및 안정성을 갖는 1T-전이금속 칼코겐화합물(1T-TMDs)을 제공할 뿐만 아니라, 1T-전이금속 칼코겐화합물의 수율을 높이고 공정 상의 효율 및 경제성을 개선시킬 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물의 제조방법은, 용융 알칼리 금속을 금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계; 용매 혼합물을 형성하는 단계; 및 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계는, 전이금속 칼코겐화합물 및 알칼리 금속의 혼합물을 열처리하여 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 것으로, 용융 칼륨의 모세관 현상 및 칼륨의 이온화 에너지와 전이금속 칼코겐화합물의 전자 친화도 차이를 이용하여 효과적인 알칼리 금속 원자 삽입 및 알칼리 금속-S 이온 결합을 유도하여 높은 상순도 및 안정성을 보유한 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물을 합성할 수 있다.
- [0032] 상기 용융 알칼리 금속을 금속 칼코겐화합물의 층간에 삽입하는 단계는, 알칼리 금속 및 금속 칼코겐화합물을

혼합한 이후 또는 혼합하면서 100 °C 이상; 200 °C 이상; 300 °C 이상; 400 °C 이상; 100 °C 내지 500 °C; 200 °C 내지 400 °C; 또는 300 °C 내지 400 °C 온도에서 30 분 이상; 1 시간 이상; 또는 1시간 내지 6시간 동안 열처리하여 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐화합물의 층 간에 삽입할 수 있고, 이러한 공정에 의해서 알칼리 금속 및 칼코겐 원소 간의 결합이 형성되고, 전이금속 칼코겐화합물이 2H 상에서 1T 상으로 전이된다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서 높은 1T 상 순도로 합성할 수 있고, 상 순도를 증가시키기 위해서 온도를 조절할 수 있다.

[0033] 상기 전이금속 칼코겐화합물은, 2차원 층상구조 물질이며, 예를 들어, 2H(반도체성) 상을 갖는 전이금속 칼코겐 화합물이며, 또는 소수성 표면 특성을 나타낼 수 있다. 상기 전이금속은 6족 계열에서 선택되고, 보다 구체적으로 Cr, W 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 칼코겐화합물은, CrS₂, CrSe₂, CrTe₂, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, 및 WTe₂로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0034] 상기 벌크-전이금속 칼코겐화합물의 크기는, 2 μm 내지 20 μm이고, 상기 크기 범위 내에 포함되면 용융 알칼리 금속의 삽입 공정이 잘 이루어지고, 이는 효율적인 알칼리 금속의 층간삽입이 가능하여 높은 1T 상 순도를 유도할 수 있어 바람직하다.

[0035] 상기 알칼리 금속은 분말(또는, 주괴(ingot))이며, 상기 알칼리 금속은, 리튬(Li), 소듐(Na) 및 포타슘(K)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매 혼합물을 형성하는 단계는, 상기 용융 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐 화합물의 층간에 삽입하는 단계 이후에 획득한 분말, 예를 들어, 알칼리 금속 삽입된 전이금속 칼코겐화합물과 용매를 혼합하여 용매 혼합물을 형성하는 것으로, 상기 분말이 분산된 서스펜션을 형성한다. 상기 용매는, 물을 포함하고, 상기 용매는 상기 용매 혼합물 중 용매는 95 중량% 이하; 80 중량% 이하; 또는 60 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 액상 박리 (liquid phase exfoliation)하는 단계는, 상기 용매 혼합물에 초음파 처리하여 액상 박리 및 이온 등의 불순물들 제거하는 것으로, 상온 (25 °C) 온도 및 1시간 동안 초음파 처리하는 것일 수 있다. 상기 액상 박리는 알칼리 금속, 예를 들어, 칼륨 삽입(potassium intercalation)된 벌크 전이금속 칼코겐 화합물을 2차원 구조(two dimensional structure)로 박리하는 과정으로 소재의 비표면적이 넓어지며, 이는 높은 촉매 활성을 유도합니다. 상기 온도 및 시간 범위 내에 포함되면 소재의 비표면적을 최대화할 수 있어 높은 촉매 활성을 유도한다. 또한, 상기 초음파 처리는 0.1 W 이상; 1 W 이상; 10 W 이상; 30 W 이상; 70 W 이상; 100 W 이상; 또는 130 W 이상 에너지의 초음파를 가할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 벌크-전이금속 칼코겐화합물 중 2H 에서 1T 상의 전환율은 80 % 이상; 90 % 이상; 95 % 이상; 또는 99 % 이상일 수 있다.

[0039] 본 발명은, 본 발명에 의한 제조방법을 이용하여 상순도 및 상안정성이 우수한 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물에 관한 것으로, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 2 내지 20 μm 크기를 가지며, 50 °C 내지 300 °C; 또는 100 °C 내지 300 °C에서 1분 이상; 30분 이상; 1시간 이상 동안 열처리 이후에 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 중 1T-전이금속 칼코겐 상의 유지율이 70 % 이상; 80 % 이상; 또는 90 % 이상일 수 있다. 이러한 상안정성은 열처리 전후에 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물 중 알칼리 금속의 함량(원자%)에 관련된 것이다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 친수성 표면 특성을 가지며, 상기 금속성 1T-전이금속 칼코겐화합물은, 물에 대한 표면 접촉각이 30 ° 이하; 20 ° 이하; 또는 15 ° 이하일 수 있다.

[0041] **실시예 1: 1T-MoS₂ (MMI 방법)의 합성**

[0042] 500 mg 벌크 MoS₂ (<2 μm, purity >98%, Sigma-Aldrich) 및 200 mg potassium metal (stored in oil, purity >99.95%, Kojundo, Korea)은, 글로브 박스의 inert atmosphere 분위기 하에서 글래스 튜브 내로 주입하였다. 튜브는 밀봉하고 1 h 동안 400 ° C에서 처리하였다. 획득한 potassium-intercalated MoS₂ (K_xMoS₂)는 deionized water (10 mg mL⁻¹) 내에 분산시키고, 온화한 초음파 처리 (CPX2800H, Branson)로 박리 (exfoliated)한 이후에 불순물을 제거하도록 30 min 동안 3,000 rpm에서 원심분리 (VARISPIN 15R, CRYSTE) 하였다. 생성된 상청액은 여과하고 칼륨 이온 잔여물을 제거하도록 이소프로필 알코올 및 에탄올로 세정하였다. 최종적으로, 여과된 1T-

MoS₂ 분말은 진공 건조하였다.

[0043] 실시예 2: 1T-WS₂(MMI 방법)의 합성

[0044] 실시예 1의 1T-MoS₂의 제조공정과 동일한 방법을 이용하여, 각각 WS₂ (<2 μm, purity >99%, Sigma-Aldrich) 분말로부터 합성하였다.

[0045] 실시예 3: 1T-MoSe₂ (MMI 방법)의 합성

[0046] 실시예 1의 1T-MoS₂의 제조공정과 동일한 방법을 이용하여, MoSe₂ (<2 μm, purity >99.9%, Alfa Aesar) 분말로부터 합성하였다.

[0047] 실시예 4: 1T-WSe₂ (MMI 방법)의 합성

[0048] 실시예 1의 1T-MoS₂의 제조공정과 동일한 방법을 이용하여, WSe₂ (10-20 μm, purity >99.8%, Alfa Aesar) 분말로부터 합성하였다.

[0049] 특성 평가

[0050] i) 1T-TMD (MMI)의 금속성 특성 분석

[0051] 1T-MoS₂ (MMI)의 금속성 특성을 분석하였으며, 그 결과는 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0052] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 구조적 특성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 용융 칼륨의 삽입에 따른 MoS₂의 XRD 분석, (b) 1T-MoS₂ (MMI)와 2H-MoS₂의 XRD, (c) UV-Vis-NIR, (d) 라만 분석, (e) PL 분석, (f) 전기전도성(Electrical conductivity) 측정 및 (g-i) XPS 분석((g) Mo 3d, (h) S 2p, (i) K 2p) 결과이다.

[0053] 도 2의 (a)를 살펴보면, XRD (X-ray diffraction) 분석을 통해 용융 칼륨의 이황화몰리브덴 (molybdenum disulfide (MoS₂)) 층간 삽입에 의해 1.6 Å까지 층간 거리가 넓어짐을 통해서 용융 칼륨이 효과적으로 삽입되는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 2의 (b)를 살펴보면, 1T-MoS₂ (MMI)의 XRD peak intensity가 벌크 MoS₂와 비교하여 감소함을 통해서 높은 결정도를 유지하면서 성공적으로 박리됨을 확인할 수 있고, (002)면 peak의 blue shift는 MoS₂ 기저면에 칼륨 원자가 도핑됨을 나타낸다.

[0055] 도 2의 (c)를 살펴보면, UV-Vis-NIR (Ultraviolet-visible-near-infrared) 분석을 통해 반도체성 2H-MoS₂는 664 nm와 601 nm에서 전자 여기 peak이 나타나는 반면 1T-MoS₂ (MMI)는 관련 peak이 나타나지 않음을 통해서 금속성임을 확인할 수 있다.

[0056] 도 2의 (d)를 살펴보면, 라만 분석을 통하여 1T상의 팔면체 격자 구조에 기인한 S-Mo-S의 중 방향 진동 모드 (J₁, J₂, J₃ peak)가 나타나며, 240 cm⁻¹ 부근의 K-S out-of-plane 평면 스트레칭 peak을 통해 금속성으로의 상변화 및 칼륨 원자 도핑을 확인할 수 있다.

[0057] 도 2의 (e)를 살펴보면, PL (Photoluminescence) 분석을 통하여 반도체성 2H-MoS₂는 광학 전이에 상응하는 1.87 eV에서 peak를 나타내는 반면 금속성 1T-MoS₂ (MMI)는 빠른 전하 전달로 인하여 광학 전이가 사라짐을 확인할 수 있다.

[0058] 도 2의 (f)를 살펴보면, 전기 전도도 측정을 통하여 1T-MoS₂ (MMI) (8,723 S m⁻¹)의 전기 전도도가 2H-MoS₂ (26.5 S m⁻¹)에 비해 현저하게 향상됨을 확인할 수 있다.

[0059] 도 2의 (g), (h) 및 (i)를 살펴보면, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 1T-MoS₂ (MMI)의 XPS peak이 2H-MoS₂에 비해서 down-shift를 보임을 확인하였으며, 이는 칼륨에 의해 Mo d orbital의 전자가 채워지고 그에 따른 페르미 레벨 (Fermi level)의 이동에 기인한 것이다. 또한, XPS peak 영역 분석을 통하여

92.3%의 높은 상 순도로 1T-MoS₂가 합성됨을 확인하였고, XPS K 2p peak 분석을 통하여 칼륨과 황의 이온결합을 확인할 수 있다.

[0060] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, MMI 방법의 확장성 분석 결과를 나타낸 것으로, 1T-WS₂ (MMI)와 2H-WS₂의 (a) 라만, (b) UV-Vis-NIR 및 (c) XPS W 4f 분석결과이고, 1T-MoSe₂ (MMI)와 2H-MoSe₂의 (d) 라만, (e) UV-Vis-NIR 및 (f) XPS Mo 3d 분석 결과이고, 1T-WSe₂ (MMI)와 2H-WSe₂의 (g) 라만, (h) UV-Vis-NIR 및 (i) XPS W 4f 분석결과이다.

[0061] 도 3을 살펴보면, 용융 칼륨 삽입 공정을 다른 종류의 TMDs인 이황화텅스텐 (tungsten disulfide (WS₂)), 이셀레나이드화몰리브덴 (molybdenum diselenide (MoSe₂))과 이셀레나이드화텅스텐 (tungsten diselenide (WSe₂))에 적용하여 본 방법의 확장성을 확인하였다. 1T-WS₂ (MMI), 1T-MoSe₂ (MMI), 1T-WSe₂ (MMI)의 Raman 분석에서 1T 상의 팔면체 격자 구조에 기인한 S-W-S, Se-Mo-Se 및 Se-W-Se의 종 방향 진동 모드 (J₁, J₂, J₃ peak)가 관찰됨을 통해서 금속성으로의 상변화를 확인할 수 있다. 또한, 1T-WS₂ (MMI)의 라만 그래프에서는 240 cm⁻¹ 부근의 K-S out-of-plane 평면 스트레칭 peak을 통해 칼륨 원자 도핑을 확인하였다.

[0062] 도 3의 (b), (e) 및 (h)를 살펴보면, UV-Vis-NIR 분석을 통해 반도체성 2H-WS₂, 2H-MoSe₂, 2H-WSe₂는 각각 630 nm, 520 nm와 802 nm, 689 nm 및 760 nm, 569 nm에서 전자 여기 peak이 나타나는 반면, 1T-WS₂ (MMI), 1T-MoSe₂ (MMI), 1T-WSe₂ (MMI)는 관련 peak이 나타나지 않음을 통해서 금속성의 상변화가 확인된다. 또한, XPS 분석에서 1T-WS₂ (MMI), 1T-MoSe₂ (MMI), 1T-WSe₂ (MMI)의 XPS peak이 2H-WS₂, 2H-MoSe₂, 2H-WSe₂에 비해서 down-shift를 보이며 이는 칼륨에 의해 W f와 Mo d orbital에 전자가 채워지고 그에 따른 페르미 레벨의 이동에 기인하는 것으로 WS₂, MoSe₂, WSe₂의 금속성으로의 상변화가 가능함을 나타낸다.

[0063] 도 3의 (c), (f) 및 (i)를 살펴보면, XPS peak 영역 분석을 통하여 1T-WS₂ (MMI), 1T-MoSe₂ (MMI), 1T-WSe₂ (MMI)가 각각 91.8%, 89.9%와 90.4%의 높은 상순도로 합성됨을 확인할 수 있다.

[0064] ii) 원자 구조 분석을 통한 1T-TMDs (MMI) 격자 시각화 및 형태학 분석

[0065] 원자 구조 분석을 통한 1T-TMDs (MMI) 격자 시각화 및 형태학 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0066] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 (a) HRTEM 이미지, (b) 1T 상 영역의 확대 이미지, (c) 2H상 영역의 확대 이미지, (d) 1T 및 2H 상의 원자 배열, (e) STEM-EDS 성분 맵핑, (f) SAED 패턴 이미지 및 (g) STEM-EDS 맵핑 스펙트럼 및 원자 백분율 도표를 나타낸 것이다.

[0067] 도 4의 (a)를 살펴보면, 1T-MoS₂ (MMI)의 형태적 특징은 HRTEM (high resolution transmission electron microscopy)을 통하여 분석할 수 있으며, XPS 분석과 마찬가지로 90% 이상의 1T 상 비율을 가짐을 확인할 수 있다.

[0068] 도 4의 (b), (c) 및 (d)를 살펴보면, 확대된 1T상 (metallic, octahedral)과 2H상 (semiconducting, trigonal prismatic) 이미지 및 원자 배열 분석을 통하여 금속성 격자로의 상전이를 형태학적으로 확인할 수 있다.

[0069] 도 4의 (e)를 살펴보면, STEM-EDS (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통하여 상기 합성된 1T-MoS₂ (MMI)는 Mo, S, K 성분들이 고르게 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0070] 도 4의 (f) 및 (g)를 살펴보면, SAED (selected area electron diffraction) 패턴 분석을 통해 용융 칼륨 삽입법에 의해 결정학적 결함 없이 결정성이 높은 1T-MoS₂ (MMI)가 효과적으로 박리됨을 확인할 수 있고, STEM-EDS 맵핑 스펙트럼을 통해서도 Mo, S, K 원자의 존재를 확인하였으며 K 원자의 도핑양이 15.57%임을 확인할 수 있다.

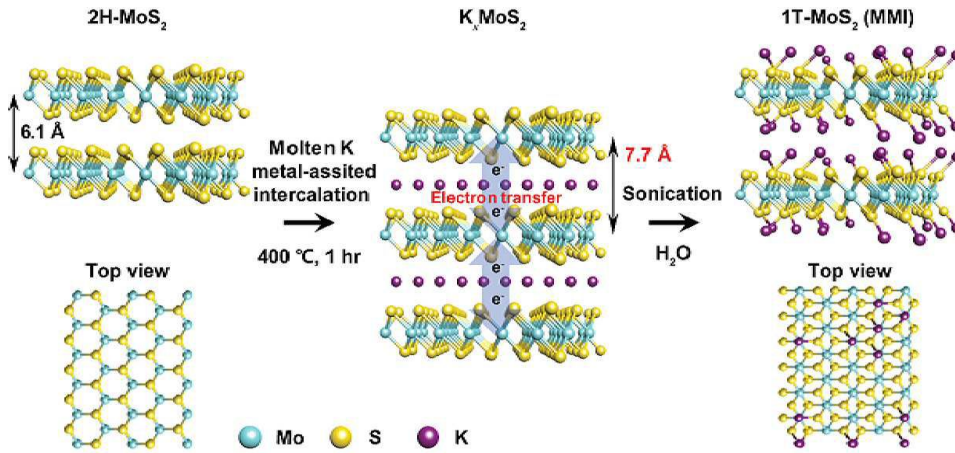
[0071] ii) 1T-TMDs (MMI)의 상안정성 분석

[0072] 1T-TMDs (MMI)의 상안정성 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 5 내지 도 8에 나타내었다.

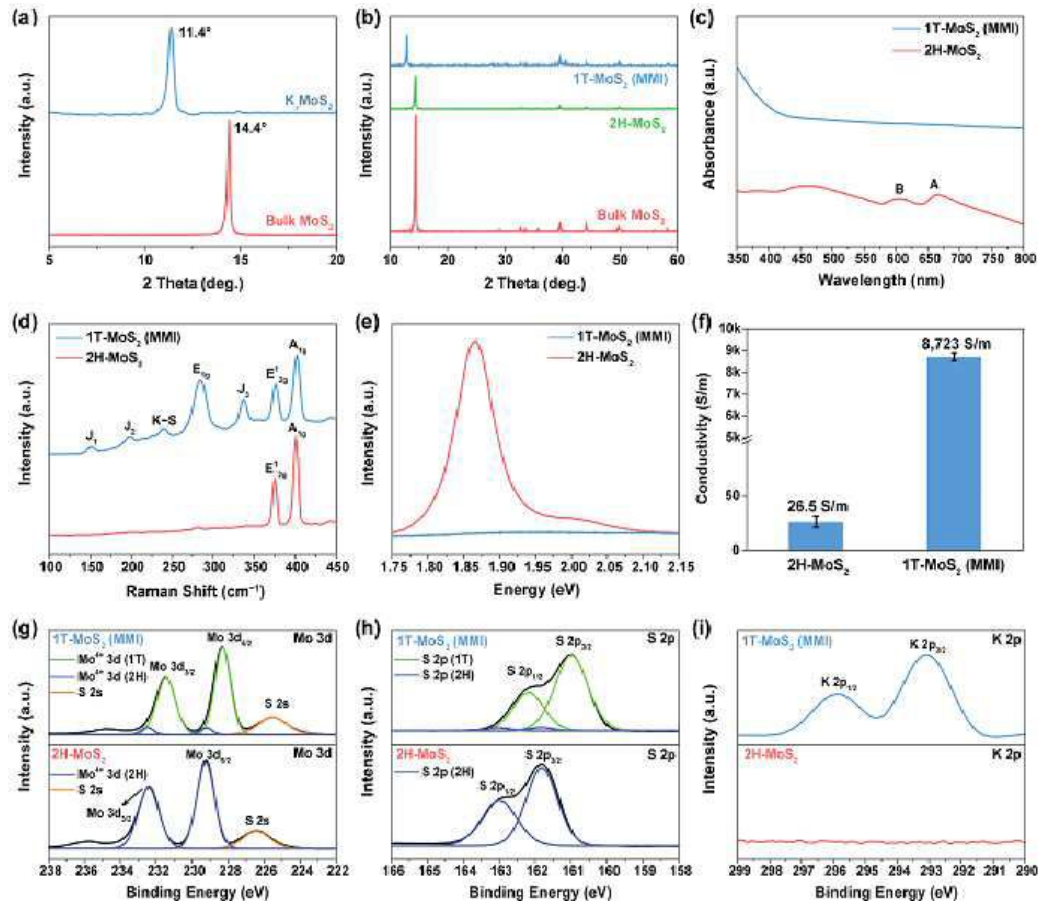
- [0073] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 상안정성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a-b) 열처리 온도에 따른 1T-MoS₂ (MMI)의 XPS 분석, Mo 3d (a), K 2p (b); (c) 열처리 온도에 따른 1T 및 2H상의 상대 분율 그래프; (d) 1T-MoS₂ (MMI)의 TGA 및 DSC; (e-f) 열처리 온도에 따른 Raman (e); UV-Vis-NIR (f) 분석; 및 (g) 레이저 (1-mW 532-nm) 조사 전후 1T-MoS₂ (MMI) 라만 분석 결과이다.
- [0074] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 열처리 온도에 따른 칼륨 원자 백분율 그래프를 나타낸 것이다.
- [0075] 도 5 및 도 6을 살펴보면, 1T-MoS₂ (MMI)는 300 °C 열처리 이후에도 74.7%의 1T상을 유지하는 높은 내열성을 가짐 (도 5의 (a)). 1T상 백분율과 칼륨 원자의 백분율이 비례함을 통해 1T상의 안정성은 K 원자에 기인함을 추론 가능하다 (도 5의 (b), (c) 및 도 6). TGA (Thermogravimetric analysis)는 400 °C까지 1T-MoS₂ (MMI)의 열분해 (pyrolysis) 반응이 없음을 보여주며, DSC (differential scanning calorimetry) 분석에서 나타난 350 °C 부근의 발열 (exothermic) peak은 1T상에서 2H상으로 상변화가 진행되었음을 나타낸다 (도 5의 (d)). 300 °C의 열처리 이후에도 1T상의 팔면체 격자 구조에 기인한 S-Mo-S의 종 방향 진동 모드 (J₁, J₂, J₃ peak)가 유지되며, 240 cm⁻¹ 부근의 K-S out-of-plane 평면 스트레칭 peak 또한 유지된다 (도 5의 (e)). UV-Vis-NIR 분석을 통해서도 300 °C 열처리에도 불구하고 금속성을 유지하는 것을 확인할 수 있다 (도 5의 (f)). 1T-MoS₂ (MMI)는 1-mW 532-nm 레이저에서 10분간 조사에도 불구하고 1T상 팔면체 격자를 유지함을 통해 광안정성 또한 우수함이 확인된다 (도 5의 (g)).
- [0076] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 대기 환경에서 300일 노출 이후의 (a) HRTEM 이미지, (b) 1T상 영역 확대 이미지, (c) 2H상 영역 확대 이미지를 나타낸 것이다.
- [0077] 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1T-MoS₂ (MMI)의 대기 환경에서 300일 노출 이후의 (a) 라만, (b) UV-Vis-NIR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0078] 도 7 및 도 8을 살펴보면, 1T-MoS₂ (MMI)의 대기 환경에서 장기간 안정성은 HRTEM, 라만, UV-Vis-NIR 분석을 통해 확인되었으며, 300일의 대기 노출에도 불구하고 1T상을 유지하는 높은 안정성이 관찰된다.
- [0079] 본 발명은, 고순도 1T-TMD를 제공하기 위한 단순하고 효과적인 제조방법을 제공할 수 있으며, 상기 제조방법은, 용융된 칼륨 금속의 모세관 작용과 전이금속 칼코겐화합물의 전자 친화도 및 칼륨의 이온화 전위의 차이를 이용할 수 있다. 용융된 칼륨 금속은 반응성이 높고 MoS₂ 중간층에 효과적으로 삽입 (intercalates)되어, MoS₂ 기저면 (basal plane)에서 전자 공여 도펀트로서 기능을 작용할 수 있다. 결과적으로, 최고 1T-상순도 (> 90 %)는 매우 빠른 공정 시간 내에 달성될 수 있다. 생성된 1T-MoS₂ (MMI)는 K-S 이온 결합으로 인해 우수한 열적, 광적, 장기적 위상 안정성을 보여주어 전자 방출을 억제하고 1T-상 형성 에너지를 감소시킨다. 또한, 높은 전기 전도성, 친수성 및 상 안정성으로 1T-MoS₂ (MMI)는 이전에 보고된 방법으로 합성된 1T-MoS₂보다 높은 HER 성능 및 작동안정성을 나타내고, 고순도의 안정적인 1T-TMD를 합성하기 위한 새로운 방법을 제공할 수 있다.
- [0080] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

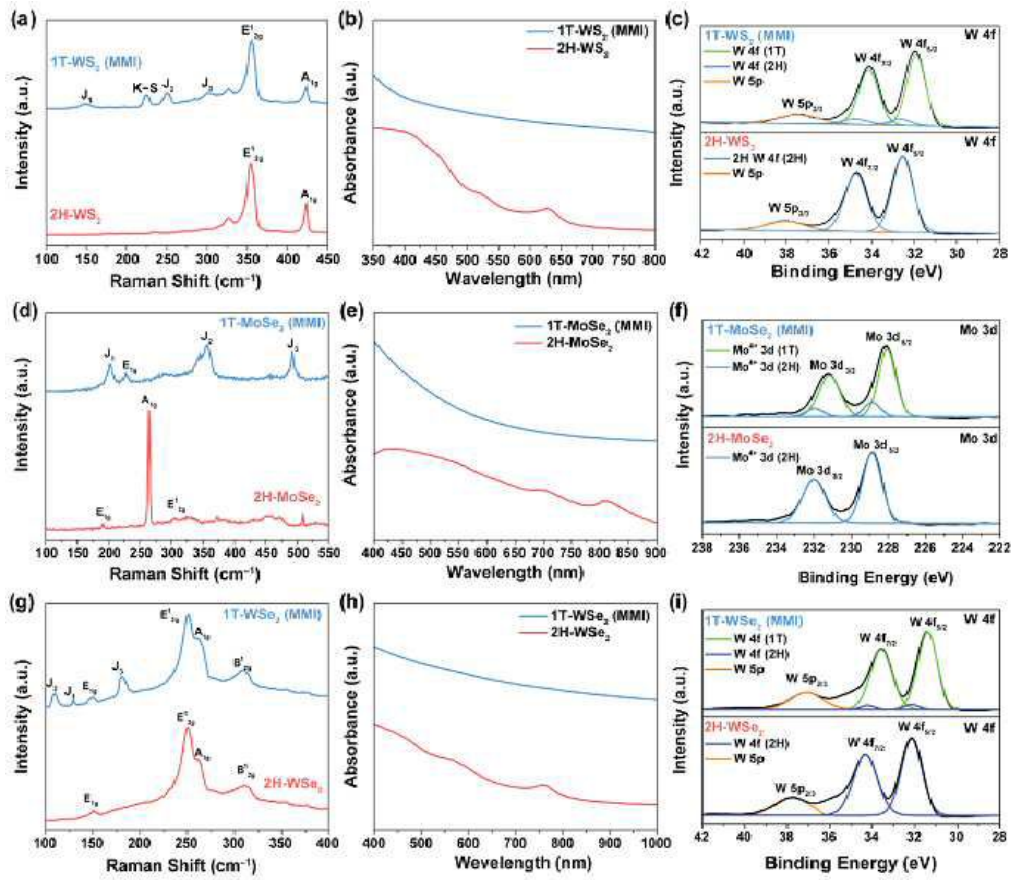
도면1



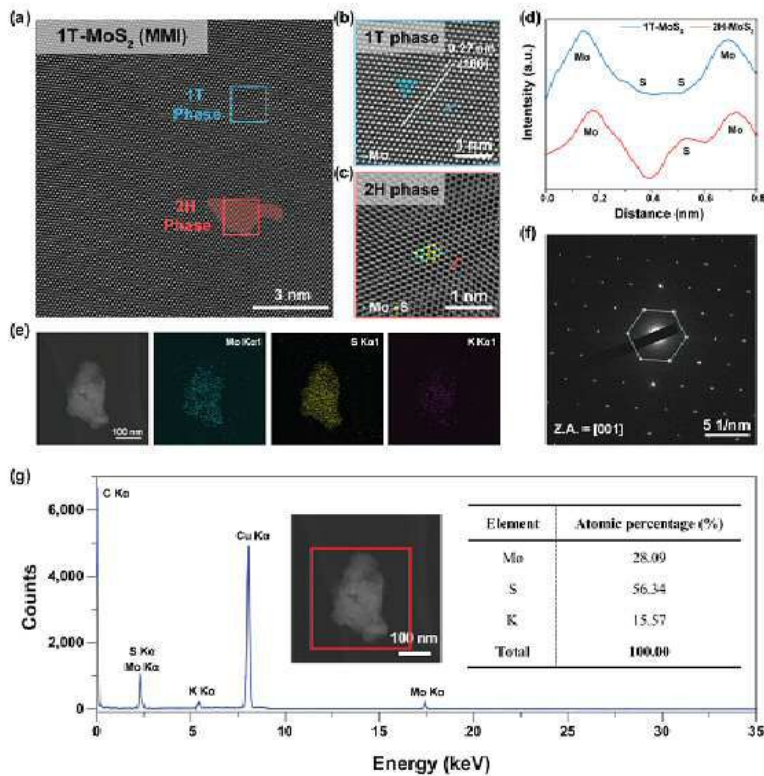
도면2



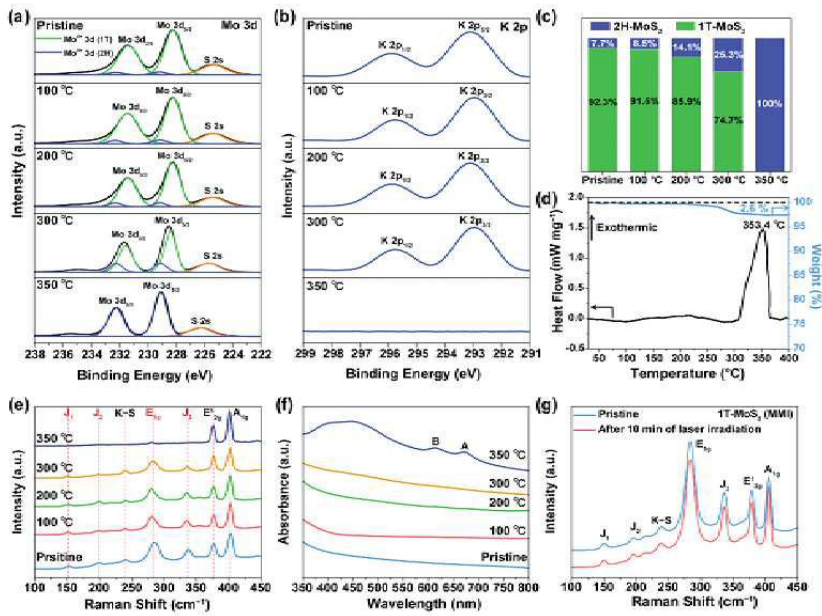
도면3



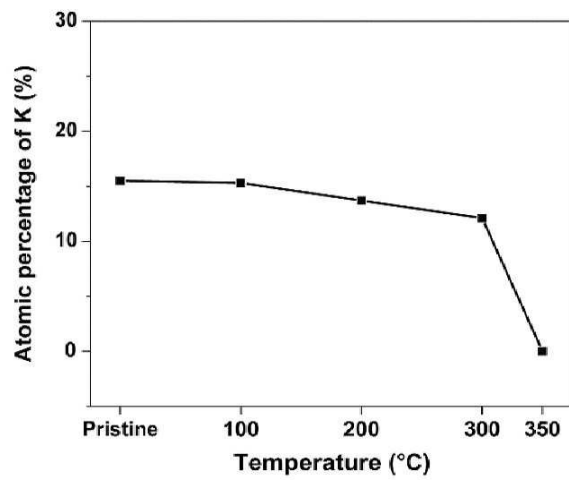
도면4



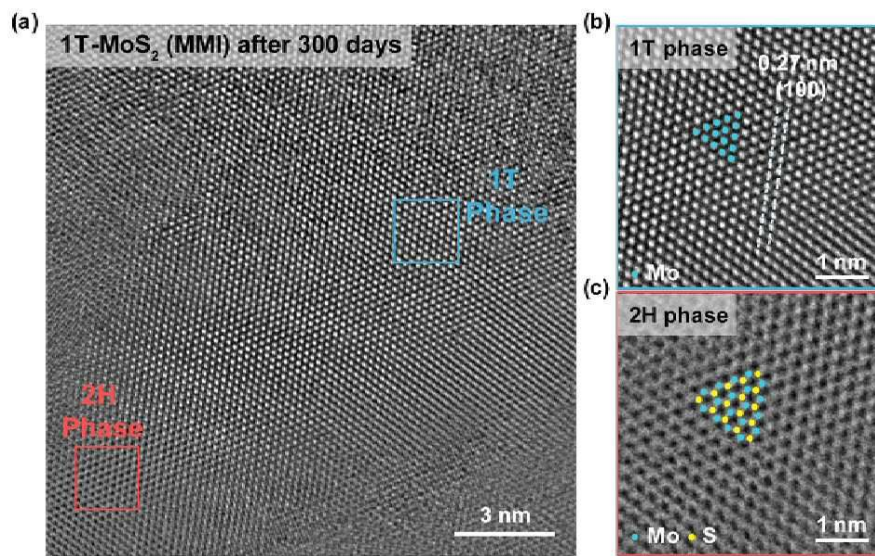
도면5



도면6



도면7



도면8

