(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133285
(43) 공개일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 35/60 (2024.01) *B01J 37/10* (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/002 (2013.01)
B01J 35/50 (2024.01)
(21) 출원번호 10-2023-0027042
(22) 출원일자 2023년02월28일
심사청구일자 2023년02월28일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김웅수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 화합물 기반 촉매의 제조방법 및 페로브스카이트 화합물 기반 촉매**

(57) 요 약

본 개시는 페로브스카이트 화합물 기반 촉매의 제조방법 및 산소 발생 반응을 위한 페로브스카이트 화합물 기반 촉매에 관련된다. 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 화합물 기반 촉매의 제조방법은 TMD를 준비하는 단계; TMD 및 금속 전구체 화합물을 포함하는 분산 용액을 제조하는 단계; 및 상기 분산 용액을 이용하여 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 합성하는 단계; 를 포함하고, 상기 촉매는 TMD 및 상기 TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/60 (2024.01)
B01J 37/10 (2013.01)
C01B 13/0207 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155273
과제번호	2022R1A4A2000823
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	니어제로 깁스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

TMD (transition metal dichalcogenides)를 준비하는 단계;

TMD 및 금속 전구체 화합물을 포함하는 분산 용액을 제조하는 단계; 및

상기 분산 용액을 이용하여 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 합성하는 단계;

를 포함하고,

상기 촉매는, TMD 및 상기 TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인,

촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 TMD를 준비하는 단계는, 수열 합성 공정을 이용하여 TMD를 합성하고,

상기 TMD를 준비하는 단계는 120 ℃ 내지 300 ℃ 온도 및 14 시간 내지 50 시간 동안 수열 합성 공정을 진행하여 TMD를 합성하는 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 TMD는 하기의 화학식으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것인, 촉매의 제조방법:

[화학식]

MX_2

(화학식에서 M은 전이 및 X는 칼코겐 원소이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 TMD의 표면 에너지는 30 mJ m^{-2} 이상이고,

상기 TMD의 크기는 수백 나노미터 (nm) 내지 수 마이크로미터 (μm)이고,

상기 TMD는 나노플레이크, 나노플레이트, 나노플레이크 (flake), 나노시트 및 구형 나노디스크로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 입자 형상을 포함하는 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분산 용액을 제조하는 단계에서 상기 TMD는 상기 분산 용액 중 5 중량% 내지 20 중량%인 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 TMD 대 상기 전구체 화합물의 혼합비 (w/w)는 1:3 내지 1:6인 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매를 합성하는 단계는,

상기 TMD 상에서 페로브스카이트 화합물을 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)시키는 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

단일 또는 복수층의 TMD; 및 상기 TMD의 표면 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 라탄늄 및 2종 이상의 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것인, 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 촉매를 합성하는 단계는 졸겔 공정을 이용하여 촉매를 합성하고,

상기 촉매를 합성하는 단계는 90 ℃ 내지 150 ℃ 온도 및 2 시간 내지 8 시간 동안 졸겔 공정이 진행되고,

상기 촉매를 합성하는 단계는 졸겔 공정 이후에 열처리 공정을 더 포함하는 것인,

페로브스카이트 기반 촉매의 제조방법.

청구항 11

TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매

를 포함하고,

상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매는,

TMD 및 상기 TMD 상에서 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인,

산소 발생반응 (Oxygen evolution reaction, OER)을 위한, 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 TMD 및 상기 페로브스카이트 화합물의 격자 부정합 수치는, 5 % 이하인 것인, 촉매.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 직성장은 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)인 것인, 촉매.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매 중 TMD 대 페로브스카이트 화합물의 질량비는 1:1 내지 1:4인 것인, 촉매.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 것인, 촉매.

청구항 16

제11항의 촉매를 포함하는,

산소 발생 반응을 위한, 촉매 전극.

청구항 17

제16항의 촉매 전극; 및

상대 전극;

을 포함하는,

전기화학적 반응에 의한, 산소 발생 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 산소 발생 시스템은, 전기화학적 반응에 의한 물분해를 이용하는 것인, 산소 발생 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시의 실시 예들은, 페로브스카이트 화합물 기반 촉매의 제조방법 및 페로브스카이트 화합물 기반 촉매에 관련된다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 배출이 없는 그린 수소 생산 기술 중 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)에 대한 관심이 증가하고 있다. 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)은 물 전기분해 및 금속 공기 배터리의 필수 반응이지만 다중 단계를 포함하는 느린 반응 키네틱 (kinetics)에 따른 높은 에너지 장벽을 초래하고, 그 결과 전기화학 반응의 효율을 제한하고 있다.

[0003] 에너지 장벽을 낮추고 반응 키네틱 (kinetics)을 향상하기 위해 RuO_2 또는 IrO_2로 대표되는 귀금속 기반 촉매가 사용되고 있지만 경제성, 희소성 등과 같은 단점들로 인해 이를 대체하기 위한 연구가 필요하다. 또한, 최적의 전자 구조와 반응성이 높은 표면 결정 구조를 갖는 촉매 설계는 OER 효율을 향상시키기 위한 효과적인 방법일 수 있으나, 여러 합성적 한계로 인해 그 구현이 제한된다.

[0004] 최근에는 페로브스카이트 화합물은 구성원소 및 전자구조 제어의 용이성으로 인해 귀금속 촉매 대체제로 많은 관심을 받고 있지만 귀금속 촉매 대비 낮은 OER 성능으로 인해 개선이 필요하다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 언급된 문제점을 해결하기 위해서, 본 개시의 일 실시 예들에 따른, 촉매의 제조방법은, TMD (transition metal dichalcogenides; 전이금속 칼코겐 화합물) (예: 전이금속 이황화물)을 성장 기판으로 활용하여 페로브스카이트 화합물의 표면 결정 구조와 전자 구조를 동시에 제어하고, 촉매 효율이 향상된 페로브스카이트 화합물 기반 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)를 제공할 수 있다.

[0007] 본 개시의 일 실시 예들에 따른, 촉매는 전기화학적 반응 (예: OER (Oxygen evolution reaction))에 대한 촉매 효율이 향상된, 페로브스카이트 화합물 기반 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)를 포함할 수 있다.

[0008] 본 개시의 일 실시 예들에 따른, 촉매 전극은 전기화학적 반응 (예: OER (Oxygen evolution reaction))에 대한 촉매 효율이 향상된, 페로브스카이트 화합물 기반 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)를 포함하는 전극일 수 있다.

[0009] 본 개시의 일 실시 예들에 따른, 산소 발생 시스템은 본 개시의 촉매 또는 촉매 전극을 포함하는, 전기화학적 반응에 의한, 산소 발생 시스템 (예: 수전해) 일 수 있다.

[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

[0011] 일 실시 예에 따른, 촉매의 제조방법은, TMD (transition metal dichalcogenides)를 준비하는 단계; TMD 및 금속 전구체 화합물을 포함하는 분산 용액을 제조하는 단계; 및 상기 분산 용액을 이용하여 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 합성하는 단계; 를 포함하고, 상기 촉매는, TMD 및 상기 TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD를 준비하는 단계는, 수열 합성 공정을 이용하여 TMD를 합성하고, 상기 TMD를 준비하는 단계는 120 ℃ 내지 300 ℃ 온도 및 14 시간 내지 50 시간 동안 수열 합성 공정을 진행하여 TMD를 합성하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD는 하기의 화학식으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것일 수 있다.

[0014] [화학식]

[0015] MX_2

[0016] (화학식에서 M은 전이 및 X는 칼코겐 원소이다.)

[0017] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD의 표면 에너지는 30 mJ m^{-2} 이상이고, 상기 TMD의 크기는 수백 나노미터(nm) 내지 수 마이크로미터 (μm)이고, 상기 TMD는 나노플레이트, 나노플레이크 (flake), 나노시트 및 구형 나노디스크로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 입자 형상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시 예에 따라, 상기 분산 용액을 제조하는 단계에서 상기 TMD는 상기 분산 용액 중 5 중량% 내지 20 중량%인 것일 수 있다.

[0019] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD 대 상기 전구체 화합물의 혼합비 (w/w)는 1:3 내지 1:6인 것일 수 있다.

[0020] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매를 합성하는 단계는, 상기 TMD 상에서 페로브스카이트 화합물을 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)시키는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는, 단일 또는 복수층의 TMD; 및 상기 TMD의 표면 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시 예에 따라, 상기 페로브스카이트 화합물은 라탄늄 및 2종 이상의 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매를 합성하는 단계는 졸겔 공정을 이용하여 촉매를 합성하고, 상기 촉매를 합성하는 단계는 90 ℃ 내지 150 ℃ 온도 및 2 시간 내지 8 시간 동안 졸겔 공정이 진행되는 것일 수 있다.

[0024] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매를 합성하는 단계는 졸겔 공정 이후에 열처리 공정을 더 포함할 수 있다.

[0025] 일 실시 예에 따른, 산소 발생반응 (Oxygen evolution reaction, OER)을 위한, 촉매는 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 포함하고,상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매는, TMD 및 상기 TMD 상에서 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD 및 상기 페로브스카이트 화합물의 격자 부정합 수치는, 5 % 이하인 것일 수 있다.

[0027] 일 실시 예에 따라, 상기 직성장은 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)인 것일 수 있다.

[0028] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매 중 TMD 대 페로브스카이트 화합물의 질량비는 1:1 내지 1:4인 것일 수 있다.

[0029] 일 실시 예에 따라, 상기 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매는, 본 개시의 일 실시 예들에 따른 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0030] 일 실시 예에 따른, 촉매 전극은, 본 개시의 촉매를 포함하는, 산소 발생 반응을 위한, 촉매 전극일 수 있다.

[0031] 일 실시 예에 따른, 산소 발생 시스템은 본 개시의 촉매 전극; 및 상대 전극;을 포함하는, 전기화학적 반응에 의한, 산소 발생 시스템일 수 있다.

[0032] 일 실시 예에 따라, 상기 산소 발생 시스템은, 전기화학적 반응에 의한 물분해를 이용하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0033] 일 실시 예에 따라, 성장 기판을 도입 (예: TMD)하여 결정면 및 전기적 구조가 최적화된 페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 직성장시키는 페로브스카이트 화합물 기반 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0034] 일 실시 예에 따라, 전기화학적 반응 (예: OER) 촉매 효율이 향상된 페로브스카이트 화합물 기반 촉매, 이를 포함하는 촉매 전극 및 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 일 실시 예에 따라, TMD/LSC ($La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$)기반의 촉매의 합성 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 TMD 파우더 및 TMD/LSC 파우더의 형상 이미지를 나타낸 것으로, (a) TMD 성장 기판 SEM 이미지, (b) TMD 성장 기판 위에 직접 성장된 LSC의 SEM 이미지 및 (c) $MoReS_2$ 및 $MoReS_2$ 위에 직접 성장된 LSC TEM 및 HR-TEM 이미지이다.

도 3은 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 LSC 및 $MoReS_2$/LSC의 (a, c) HR-TEM 이미지 및 이와 관련된 (b, d) FFT 이미지, (e) LSC 및 $MoReS_2$/LSC의 XRD 패턴 및 (f) LSC 및 $MoReS_2$ 위에 직접 성장된 LSC의 원자 구조 모식도를 나타낸 것이다.

도 4는 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 LSC, ReS_2/LSC, $MoReS_2$/LSC의 (a) Co 2p XPS spectra 및 (b) Co^{4+}/Co^{3+}비율 및 LSC, $MoReS_2$/LSC의 (c) UPS spectra 및 (d) 표면전위 프로파일을 나타낸 것이다.

도 5는 일 실시 예에 따라, 다양한 촉매들의 OER 성능 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 분극 곡선, (b) 타펠 기울기, (c) 촉매전극과 전해질 간의 계면저항, (d) 전기화학적 활성 표면적, (e) 전기화학적 활성 표면적에 의해 정규화된 분극 곡선, (f) $MoReS_2$/LSC 촉매의 20 mA cm^{-2}에서의 구동안정성 및 (g) 최근 보고된 페로브스카이트 화합물 기반 촉매와 $MoReS_2$/LSC에 대한 OER 성능 비교 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", "A 또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C", "A, B 및 C 중 적어도 하나", 및 "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 같은 문구들 각각은 그 문구들 중 해당하는 문구에 함께 나열된 항목들 중 어느 하나, 또는 그들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제1", "제2", 또는 "첫째" 또는 "둘째"와 같은 용어들은 단순히 해당 구성요소를 다른 해당 구성요소와 구분하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 구성요소들을 다른 측면 (예: 중요성 또는 순서)에서 한정하지 않는다.

[0040] 이하, 본 개시의 촉매의 제조방법, 촉매 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매의 제조방법은, 페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 제조하는 것으로, TMD (transition metal dichalcogenides)를 성장 기판으로 활용하여 상기 TMD 상에서 페로브스카이트 화합물을 직접 성장시키는 공정을 이용할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 촉매의 제조방법은, TMD (transition metal dichalcogenides)를 준비하는 단계; TMD 및 금속 전구체 화합물을 포함하는 분산 용액을 제조하는 단계; 및 분산 용액을 이용하여 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0042] 일 실시 예에 따라, TMD를 준비하는 단계는, 합성예정의 페로브스카이트 화합물의 격자 구조 (예: 표면 결정 구조), 활성 부위 (예: 전기화학적 반응의 활성 부위) (예: OER 활성 부위)의 원소 (예: 전이 금속), 전기음성도, 표면 에너지 등의 관계를 고려하여 TMD를 준비할 수 있다. 어떤 예에서 높은 표면 에너지와 페로브스카이트 화합물과 유사한 격자 상수를 갖고 전기음성도가 높은 전이금속을 포함하는 전이금속 이황화물 (transition metal dichalcogenides, TMD)을 성장 기판으로 선택하여 페로브스카이트 화합물의 표면 결정 구조와 전자 구조를 동시에 제어할 수 있다.

[0043] 일 실시 예에 따라, TMD는 MX_2로 표시되는 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. MX_2에서 M은 전이 및 X는 칼코겐 원소일 수 있다. 예를 들어, 전이금속은, 스칸듐 (Sc), 타이타늄 (Ti), 바나듐 (V), 크로뮴 (Cr), 망가니즈 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 갈륨 (Ga), 저마늄 (Ge), 지르코늄 (Zr), 나이오븀 (Nb), 몰리브데넘 (Mo), 테크네튬 (Tc), 루테늄 (Ru), 로듐 (Rh), 카드뮴 (Cd), 인듐 (In), 주석 (Sn), 안티모니 (Sb), 탄탈럼 (Ta), 텅스텐 (W), 레늄 (Re), 이리듐 (Ir), 수은 (Hg), 탈륨 (Tl), 납(Pb) 및 비스무트(Bi)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 또는 이들의 조합을 포함하고, 칼코겐 원소는, 황 (S), 셀레늄 (Se) 및 텔루륨 (Te)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, $HfSe_2$, HfS_2, $MoSe_2$, MoS_2, MoSSe, $MoWSe_2$, $MoWS_2$, WS_2, WSe_2, ReS_2 $ReSe_2$, TaS_2, $SnSe_2$, SnS_2, $MoReS_2$, $ReNbSe_2$, $ReNbS_2$, WTe_2, WSSe, $ZrSe_2$, ZrS_2 및 $ZrTe_2$에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 TMD는 MoS_2, ReS_2 및 $MoReS_2$에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 TMD는 30 mJ m^{-2} 이상; 35 mJ m^{-2} 이상; 40 mJ m^{-2} 이상; 45 mJ m^{-2} 이상; 또는 30 mJ m^{-2} 내지 45 mJ m^{-2} 의 표면 에너지를 갖는 것일 수 있다. 언급된 표면 에너지에서 최대 또는 최소 값을 선택할 수 있다.

[0044] 일 실시 예에 따라, TMD를 준비하는 단계는, TMD를 용액 공정을 이용하여 합성할 수 있으며, 예를 들어, 수열 합성 공정을 이용하여 TMD를 합성할 수 있다. 어떤 예에서 TMD 합성을 위한 원료 또는 전구체 화합물과 용매 (예: 물)과 혼합하여 TMD 반응 용액을 제조하고, TMD 반응 용액을 이용하여 120 ℃ 내지 300 ℃; 150 ℃ 내지 300 ℃; 150 ℃ 내지 250 ℃; 180 ℃ 내지 250 ℃; 180 ℃ 내지 230 ℃; 또는 100 ℃ 내지 220 ℃ 온도; 및 14 시간 내지 50 시간; 20 시간 내지 50 시간; 20 시간 내지 48 시간; 24 시간 내지 48 시간; 26 시간 내지 48 시간; 또는 30 시간 내지 45 시간;동안 수열 합성 공정을 진행하여 TMD를 합성할 수 있다. 어떤 예에서 180 ℃ 내지 230 ℃ 온도 및 26 시간 내지 48 시간일 수 있다. 어떤 예에서 언급된 온도 및 시간 범위 내에 포함되면 페로브스카이트 화합물의 직접 성장에 유리한 표면 특성을 제공할 수 있다. 어떤 예에서 원료 또는 전구체 화합물은 TMD 제조에 이용되는 전이금속 함유 염 (예: 암모늄염 (NH_4ReO_4, $(NH_4)_2MoO_4$), $Mo(CO)_6$, $Mo(Cl)_5$, $MoO(Cl)_4$, MoO_3) 및 칼코겐 원소 공급을 위한 원료 (칼코겐 원소 함유 유기물, 칼코겐 원소 함유 무기물; 예: CH_4N_2S, H_2S, CS_2, SO_2, S_2, H_2Se, H_2Te, 아미노산 (예: 시스테인))일 수 있으며, 본 문서에는 구체적으로 언급되지 않는다.

[0045] 일 실시 예에 따라, TMD의 크기는 수백 나노미터 (nm) 내지 수 마이크로미터 (㎛)일 수 있으며, 이는 입자의 형태에 따라, 길이, 두께, 직경, 반경 등을 의미할 수 있다. 어떤 예에서 TMD의 크기는 100 나노미터 (nm) 이상; 150 나노미터 (nm) 이상; 200 나노미터 (nm) 이상; 250 나노미터 (nm) 이상; 300 나노미터 (nm) 이상; 400 나노미터 (nm) 이상; 500 나노미터 (nm) 이상; 600 나노미터 (nm) 이상; 700 나노미터 (nm) 이상; 800 나노미터 (nm) 이상; 900 나노미터 (nm) 이상; 1000 나노미터 (nm) 이상; 100 마이크로미터 (㎛) 이하(또는, 미만); 90 마이크로미터 (㎛) 이하; 80 마이크로 미터 (㎛) 이하; 70 마이크로 미터 (㎛) 이하; 50 마이크로미터 (㎛) 이하; 30 마이크로미터 (㎛) 이하; 20 마이크로미터 (㎛) 이하; 10 마이크로미터 (㎛) 이하; 8 마이크로 미터 (㎛) 이하; 5 마이크로미터 (㎛) 이하; 2 마이크로미터 (㎛) 이하; 1 마이크로미터 (㎛) 이하; 950 나노미터 (nm) 이하; 850 나노미터 (nm) 이하; 750 나노미터 (nm) 이하; 650 나노미터 (nm) 이하; 550 나노미터 (nm) 이하; 450 나노미터 (nm) 이하; 또는 350 나노미터 (nm) 이하일 수 있다. 어떤 예에서 언급된 크기에서 최대 및 최소 값을 선택할 수 있다.

[0046] 일 실시 예에 따라, TMD는 단일 또는 복수층의 층상 구조를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, TMD는 나노플레이트, 나노플레이크 (flake), 나노시트, 나노디스크 (예: 구형) 등의 판상형을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 이러한 형상이 조합 또는 응집되어 구형, 플라워, 와이어, 니들 등의 나노 구조물의 입자 형태를 형성할 수 있다.

[0047] 일 실시 예에 따라, TMD 및 금속 전구체 화합물을 포함하는 분산 용액을 제조하는 단계는, TMD 및 페로브스카이트 화합물 합성을 위한 원료 또는 전구체 화합물과 용매 내에서 혼합하여 분산 용액을 제조할 수 있다. 어떤 예에서 전구체 화합물은 페로브스카이트 화합물 합성을 위한 란타늄 금속 및 전이금속 전구체 화합물일 수 있다. 예를 들어, 전구체 화합물은 질산염, 유기산염 (예: 아세트산염 등), 암모늄염, 할로겐화염 (예: 염화물, 브롬화물, 불화물), 아질산염, 황산염, 수소황산염, 황화물, 수산화물 및 옥시수산화물 중에서 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 금속염을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 분산 용액에 유기산 (예: 구연산, 말레산 등)을 더 포함할 수 있으며, 유기산은 분산 용액 중 5 중량% 내지 20 중량%; 5 중량% 내지

18 중량%; 5 중량% 내지 15 중량%; 5 중량% 내지 13 중량%; 5 중량% 내지 10 중량%; 또는 5 중량% 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 언급된 범위 내에 유기산을 포함하면 TMD의 분산 안정성을 향상시키고 TMD 표면에서 페로브스카이트 화합물의 균일한 합성을 진행할 수 있다.

[0048] 일 실시 예에 따라, 분산 용액을 제조하는 단계는 TMD를 준비하는 단계에서 사용되고 수열합성 공정이 완료된 반응 용액에 페로브스카이트 화합물 합성을 위한 원료 또는 전구체 화합물을 투입할 수 있다. 어떤 예에서 분산 용액을 제조하는 단계는 분리된 TMD 및 페로브스카이트 화합물 합성을 위한 원료 또는 전구체 화합물과 새로운 (fresh) 용매 (예: 물)을 혼합할 수 있다. 상기 용매는 TMD를 분산시키고 원료 또는 전구체 화합물을 용해시킬 수 있는 용매를 선택할 수 있으며, 예를 들어, 물, 알코올 등의 유기용매일 수 있다.

[0049] 일 실시 예에 따라, 분산 용액을 제조하는 단계에서 TMD는 분산 용액 중 30 중량% 내지 50 중량%; 30 중량% 내지 45 중량%; 30 중량% 내지 40 중량%; 35 중량% 내지 50 중량%; 35 중량% 내지 45 중량%; 또는 35 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 분산 용액을 제조하는 단계에서 TMD 대 페로브스카이트 화합물 합성을 위한 원료 또는 전이금속 전구체 화합물의 질량비 (w/w)는 1:3 내지 1:6; 1:3.5 내지 1:6; 1:4 내지 1:6; 또는 1:3 내지 1:5인 것일 수 있다. 어떤 예에서 언급된 TMD의 함량 및 질량비의 범위 내에 포함되면 TMD 위 (예: 표면 상) 균일한 페로브스카이트 화합물의 합성을 제공할 수 있다.

[0050] 일 실시 예에 따라, 촉매를 제조하는 단계는 TMD를 성장 기판으로 도입하여 TMD 상 (예: 표면, 표면 영역 또는 표면 근접 영역)에 페로브스카이트 화합물을 직접 성장시킬 수 있다. 어떤 예에서 TMD 성장 기판으로 활용하여 TMD 상에서 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)에 의한 직접 성장이 이루어질 수 있다. 이러한 성장을 통해 반응성이 높은 (예: 촉매 활성이 높음) 표면 결정 구조와 최적화된 전자 구조를 갖는 페로브스카이트 화합물 기반의 촉매를 제공할 수 있다. 어떤 예에서 촉매는 전기화학적 반응 (예: 산소 발생반응 (Oxygen evolution reaction; OER))을 위한 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 촉매)를 제공할 수 있다. 예를 들어, 촉매는 TMD 및 TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물;을 포함할 수 있다.

[0051] 일 실시 예에 따라, 촉매를 제조하는 단계는 분산 용액을 이용하여 TMD 상에서 페로브스카이트 화합물을 용액 공정으로 합성 또는 성장시킬 수 있다. 즉, TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 획득할 수 있다. 어떤 예에서 용액 공정은 졸겔 공정일 수 있다. 어떤 예에서 분산 용액을 이용하여 90 ℃ 내지 150 ℃; 90 ℃ 내지 140 ℃; 90 ℃ 내지 130 ℃; 90 ℃ 내지 120 ℃; 또는 100 ℃ 내지 120 ℃ 온도 및 2 시간 내지 10 시간; 4 시간 내지 10 시간; 4 시간 내지 8 시간; 또는 6 시간 내지 8 시간 동안 졸겔 공정을 진행한 후 800 ℃ 내지 1,000 ℃; 850 ℃ 내지 1,000 ℃; 또는 900 ℃ 내지 1,000 ℃ 온도 및 2 시간 내지 8 시간; 3 시간 내지 8 시간; 또는 4 시간 내지 8 시간 동안 열처리 (예: 하소 (calcination))하여 TMD 상에서 페로브스카이트 화합물을 합성 또는 성장시킬 수 있다. 어떤 예에서 90 ℃ 내지 120 ℃ 온도 및 4 시간 내지 8 시간 동안 졸겔 공정을 진행한 후 900 ℃ 내지 1,000 ℃ 온도 및 2 시간 내지 8 시간 동안 하소할 수 있다. 어떤 예에서 언급된 온도 및 시간 범위를 적용할 경우에 고결정성 페로브스카이트 화합물을 합성할 수 있다.

[0052] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 화합물은 전기화학 반응을 위한 촉매로 활용될 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 어떤 예에서 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 산화물일 수 있다. 일 실시 예에 따라, $L_xM^1_yM^2_zO_{3-\delta}$로 표시될 수 있다. 여기서, L는 란타넘족 원소 (Lanthanides)이고, M^1과 M^2는 서로 다른 전이금속이고, M^1은 제1 전이금속이고, M^2는 제2 전이금속이고, x는 $0<x\leq1$이고, y는 $0<y\leq1$이고, z는 $0<y\leq1$이고, δ는 $0\leq\delta\leq0.5$일 수 있다. 어떤 예에서 란타넘 (La), 세륨 (Ce), 프라세오디뮴 (Pr), 네오디뮴 (Nd), 프로메튬 (Pm), 사마륨 (Sm), 유로퓸 (Eu), 가돌리늄 (Gd), 테르븀 (Tb), 디스프로슘 (Dy), 홀뮴 (Ho), 에루븀 (Er), 툴륨 (Tm), 이테르뮴 (Yb) 및 루테튬 (Ru) 중 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0053] 어떤 예에서 M^1 및 M^2는, 각각 스트론튬 (Sr), 은 (Ag), 바륨 (Ba), 텅스텐 (W), 금 (Au), 스칸튬 (Sc), 티타늄 (Ti), 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 구리(Cu), 아연(Zn) 및 지르코늄 (Zr)에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 M^1 및 M^2는, 각각 스트론튬 (Sr), 은 (Ag), 망간 (Mn), 철(Fe) 및 코발트 (Co)에서 선택될 수 있다. 예를 들어, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC), $La_xAg_{(1-x)}MnO_3$ ($0.1\leq x\leq0.9$) $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, $La_{0.7}Ba_{0.3}CoO_3$, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ 및 $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0054] 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 화합물은 다양한 전기화학 반응의 촉매 효율에 영향을 주는 요소가 될 수 있으며, 페로브스카이트 화합물을 변경하고 다변화하여 다양한 전기 촉매 (예: 전이금속 기반 촉매)로 설계될

수 있다.

[0055] 일 실시 예에 따라, 촉매를 제조하는 단계에서 촉매는 단일 또는 복수층의 TMD; 및 TMD 상 (예: 표면, 표면 영역 또는 표면 근접 영역)에서 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 촉매는 TMD 상 (예: 표면, 표면 영역 또는 표면 근접 영역)에서 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)에 의한 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 복수층의 TMD이 적층된 구조의 촉매를 포함할 수 있다.

[0056] 일 실시 예에 따라, 촉매를 제조하는 단계에 촉매는 TMD 상 (예: 표면, 표면 영역 또는 표면 근접 영역)에서 직성장된 수백 나노미터 (nm) 내지 수 마이크로 미터 (μm)의 두께를 갖는 페로브스카이트 화합물 (또는 성장층)을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 두께는 100 나노미터 (nm) 이상; 150 나노미터 (nm) 이상; 200 나노미터 (nm) 이상; 250 나노미터 (nm) 이상; 300 나노미터 (nm) 이상; 400 나노미터 (nm) 이상; 500 나노미터 (nm) 이상; 600 나노미터 (nm) 이상; 700 나노미터 (nm) 이상; 800 나노미터 (nm) 이상; 900 나노미터 (nm) 이상; 1000 나노미터 (nm) 이상; 10 마이크로미터 (μm) 이하; 8 마이크로미터 (μm) 이하; 5 마이크로미터 (μm) 이하; 2 마이크로미터 (μm) 이하; 1 마이크로미터 (μm) 이하; 950 나노미터 (nm) 이하; 850 나노미터 (nm) 이하; 750 나노미터 (nm) 이하; 650 나노미터 (nm) 이하; 550 나노미터 (nm) 이하; 450 나노미터 (nm) 이하; 또는 350 나노미터 (nm) 이하;일 수 있다. 언급된 두께에서 최소 및 최대 값이 선택될 수 있다.

[0057] 일 실시 예에 따라, 촉매에서 TMD 대 페로브스카이트 화합물의 질량비는 1:1 내지 1:4; 1:1 내지 1:3 또는 1:1 내지 1:2일 수 있다. 어떤 예에서 1:1 내지 1:2일 수 있다. 어떤 예에서 언급된 질량비를 적용할 경우에 페로브스카이트 화합물에 의한 촉매 활성 영역을 증가시키고, 촉매 효율 (예: 전기화학 반응 촉매 효율)을 향상시킬 수 있다.

[0058] 일 실시 예에 따라, 촉매는 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 포함하는, TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매는, TMD 및 TMD 상에서 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 촉매에서 TMD와 TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물의 격자 부정합 수치는, 5 % 이하; 4 % 이하; 3.5 % 이하; 3 % 이하; 2.5 % 이하; 2 % 이하 (또는, 2 % 미만); 1.8 % 이하; 1.7 % 이하; 또는 1 % 이하인 것일 수 있다. 어떤 예에서 격자 부정합 수치를 낮추어 페로브스카이트 화합물이 합성 또는 성장되는 TMD의 면적 (예: 표면적)을 증가시키고, TMD 상에서 페로브스카이트 화합물의 균일한 성장 또는 성장면을 유도할 수 있다. 어떤 예에서 격자 부정합 수치를 낮추어 페로브스카이트 화합물에 의한 촉매 활성 영역을 증가시킬 수 있다.

[0059] 일 실시 예에 따라, 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)는 전기화학 반응을 위한 활성을 갖는 촉매일 수 있다. 어떤 예에서 촉매는 산소 발생반응 (Oxygen evolution reaction, OER) (예: 수전해)을 위한 촉매, 이산화탄소 환원 촉매, 질소 환원 촉매, 수성가스 전환반응 (Water Gas Shift reaction, WGS)의 촉매, 과산화수소 발생 촉매 등일 수 있다.

[0060] 일 실시 예에 따라, 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)는 전기화학 반응을 위한 촉매 전극 및 시스템에 활용될 수 있다. 어떤 예에서 전극 기재 상에 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매를 도포하여 촉매 전극으로 제조될 수 있다.

[0061] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매는 성장 기판 도입 (예: TMD) 기법을 통해 반응성이 높은 표면 결정 구조와 최적화된 전자 구조를 갖는 페로브스카이트 화합물이 직성장된 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매 (예: $MoReS_2$/LSC 촉매)를 제공할 수 있다. 어떤 예에서 TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매 중 페로브스카이트 화합물의 표면 결정 구조 및 전자 구조는 전기화학 반응의 촉매 효율을 향상시킬 수 있다. 어떤 예에서 촉매는 산소 발생반응 (Oxygen evolution reaction, OER) (예: 수전해)을 위한 촉매, 이산화탄소 환원 촉매, 질소 환원 촉매, 수성가스 전환반응 (Water Gas Shift reaction, WGS)의 촉매, 과산화수소 발생 촉매 등일 수 있다.

[0062] 일 실시 예에 따라, 촉매는 전기화학적 반응을 이용하는 시스템에 활용될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매 전극; 및 상대 전극; 을 포함하는, 전기화학적 반응을 이용하는 시스템일 수 있다. 어떤 예에서 각 전극은 애노드, 캐소드이며, 분리막을 더 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 시스템은 전기화학 반응에 의한 산소 발생 시스템일 수 있다. 어떤 예에서 산소 발생 시스템은 전기화학적 반응에 의한 수전해 또는 물분해 시스템일 수 있다. 어떤 예에서 전기화학 반응은 수전해 (예: OER), 이산화탄소 및 질소 환원 시스템, 과산화수소 생산 시스템 등일 수 있다.

[0063] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] **실시예**

[0065] 도 1은 일 실시 예에 따라, TMD/LSC 합성 모식도 (예: $MoReS_2$/LSC)에 나타낸 바와 같이, 직접성장법을 통한 TMD/LSC 합성을 진행하였다.

[0066] 이황화몰리브덴 (MoS_2), 이황화레늄 (ReS_2) 및 이황화몰리브덴레늄 ($MoReS_2$) 파우더 제조를 위한 전구체 화합물 용액은, 각각, (MoS_2 전구체 화합물) 헵타몰리브덴산 암모늄 ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) (2.3 g), 염화하이드록실 암모늄 ($HONH_2 \cdot HCl$) (0.4 g), 싸이오요소 (CH_4N_2S) (0.7 g) (in 60 ml 증류수); (ReS_2 전구체 화합물) 과레늄산암모늄 (NH_4ReO_4) (0.5 g), 염화하이드록실 암모늄 ($HONH_2 \cdot HCl$) (0.4 g), 싸이오요소(CH_4N_2S) (0.7 g) (in 60 ml 증류수); 및 ($MoReS_2$ 전구체 화합물) 헵타몰리브덴산 암모늄 ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) (1.2 g), 과레늄산암모늄 (NH_4ReO_4) (0.3 g), 염화하이드록실 암모늄 ($HONH_2 \cdot HCl$) (0.4 g), 싸이오요소(CH_4N_2S) (0.7 g) (in 60 ml 증류수)으로 제조하였다.

[0067] 각각 오토클레이브 내의 반응 용기에 넣고 180 ℃ 내지 230 ℃ 온도 및 24 내지 48 시간 동안 수열합성 (hydrothermal synthesis)을 진행하였다. 즉, 이황화몰리브덴 (MoS_2), 이황화레늄 (ReS_2) 및 이황화몰리브덴레늄 ($MoReS_2$) 파우더를 획득하였다. 금속 전구체 질산란타넘 ($La(NO_3)_3$) (0.5 g), 질산스트론튬 ($Sr(NO_3)_2$) (0.3 g), 질산코발트 ($Co(NO_3)_2$) (0.6 g)/TMDs (1 g) 및 구연산 (0.2 g)를 증류수(60 ml)에서 혼합하여 용해/분산시켜 반응 용액을 제조하였다. 90 ℃ 내지 120 ℃ 온도 및 4 내지 8 시간 동안 교분하면서 졸겔 (sol-gel) 공정을 진행한 후 900 ℃ 내지 1,000 ℃ 온도 및 2 시간 내지 8 시간 동안 하소 (calcination)하여 TMDs 상에 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC)를 직접성장 및 TMDs/LSC 파우더를 획득하였다.

[0068] **특성 분석**

[0069] **i) 성장 기판 및 성장기판 위에 합성된 LSC의 형상 분석**

[0070] 도 2는 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 TMD 파우더 및 TMDs/LSC 파우더의 형상 이미지를 나타낸 것으로, (a) TMD 성장 기판 SEM 이미지, (b) TMD 성장 기판 위에 직접 성장된 LSC의 SEM 이미지 및 (c) $MoReS_2$ 및 $MoReS_2$ 위에 직접 성장된 LSC TEM 및 HR-TEM 이미지이다.

[0071] 도 2의 (a)의 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 살펴보면, 수열합성(hydrothermal synthesis)를 통해 합성된 TMD 성장 기판 (MoS_2, ReS_2, $MoReS_2$)은 TMDs 플레이크(flake)들이 수직한 형태로 나노플라워 (nanoflower)와 유사한 형상을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0072] 도 2의 (b)의 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 살펴보면, Sol-gel 방법으로 TMDs 성장기판 위에 직접 성장된 LSC의 형상은 TMDs 종류에 따라 차이를 나타내고 있다. Re를 포함하는 TMDs (ReS_2, $MoReS_2$)를 성장기판으로 활용한 경우 균일한 LSC가 성장된 것이 관찰되었지만, MoS_2를 성장기판으로 활용한 경우 불균일한 성장이 확인된다.

[0073] 도 2의 (c)의 TEM (transmission electron microscopy)과 HR-TEM (high resolution-TEM) 분석 결과 $MoReS_2$/LSC 표면 형상에서 $MoReS_2$의 형상이 관찰되지 않았고 이를 통해 LSC가 $MoReS_2$ 위에서 균일하게 성장된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 성장 기판의 표면 에너지 차이에 기인한 것이다. 즉, 높은 표면에너지를 가지는 ReS_2 (40.7 mJ m^{-2})를 성장기판으로 활용할 경우 표면에너지가 낮은 MoS_2 (23.4 mJ m^{-2}) 대비 높은 핵 형성 밀도 (nucleation density)를 확보할 수 있고 이로 인해 균일한 LSC 촉매를 성장시킬 수 있다.

[0074] **ii) $MoReS_2$/LSC crystal facet 분석**

[0075] 도 3은, 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 LSC 및 $MoReS_2$/LSC의 (a,c) HR-TEM 이미지 및 이와 관련된 (b,d) FFT 이미지, (e) LSC 및 $MoReS_2$/LSC의 XRD 패턴, (f) LSC 및 $MoReS_2$ 위에 직접 성장된 LSC의 원자 구조 모식도를 나타낸 것이다.

[0076] 도 3의 (a), (b), (c) 및 (d)는 도 2의 형상 분석을 통해 LSC의 균일한 성장이 확인된 $MoReS_2$/LSC의 crystal

facet을 분석하였다. 성장 기판을 사용하지 않고 합성된 LSC의 경우 (100) 결정면을 가지는 반면 $MoReS_2$위 성장된 LSC는 (110) 결정면을 가짐을 HR-TEM 분석을 통해 확인할 수 있다.

[0077] 도 3의 (e)에서 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통해 LSC 대비 LSC의 (300)면에 해당하는 peak 세기의 감소와 (110)면에 해당되는 peak 세기의 증가가 $MoReS_2$/LSC에서 확인된다.

[0078] 이러한 결과는 ReS_2와 LSC의 낮은 격자 부정합 수치 (1.67 %)에서 비롯된다. 즉, 도 3의 (f)의 LSC 및 $MoReS_2$ 위 직접 성장된 LSC의 원가구조 모식도를 살펴보면, dangling bond가 없는 이차원 구조를 가지고 격자 상수가 유사한 $MoReS_2$ 성장 기판이 LSC의 반데르발스 적층 성장 (van der Waals epitaxial growth)을 유도하여 LSC의 결정면을 (100)에서 (110)으로 변화시킬 수 잇다.

[0079] **iii) LSC/LMO 촉매의 물리적 특성 분석**

[0080] 도 4는 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 LSC, ReS_2/LSC, $MoReS_2$/LSC의 (a) Co 2p XPS spectra 및 (b) Co^{4+}/Co^{3+}비율 및 LSC, $MoReS_2$/LSC의 (c) UPS spectra 및 (d) 표면전위 프로파일을 나타낸 것이다.

[0081] 도 4의 (a) 및 (b)는 TMD 성장 기판에 의한 LSC 전기적 구조 변화를 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 분석하였다.

[0082] 도 4의 (a) 및 (b)에서 Co 2p XPS spectra 분석 결과 Co^{4+}/Co^{3+} 비율이 $MoReS_2$/LSC에서 가장 높게 형성됨이 관찰된다. 이는 Co와 전기 음성도 차이가 큰 Mo가 LSC로부터 성장기판으로의 전하 이동을 유발하여 LSC가 OER 반응을 위한 최적의 전자 구조를 갖게 되었음을 의미한다.

[0083] 도 4의 (c) 및 (d)에서 UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 $MoReS_2$/LSC의 일함수 (work function)가 LSC 대비 높음을 확인하였고 이러한 변화가 균일하게 일어남을 Kevin probe force microscopy (KPFM)을 통해 확인할 수 있다. 즉, Work function의 증가는 홀을 매개로 하는 전자 이동을 촉진하여 우수한 OER 성능을 발현할 수 있음을 의미한다.

[0084] **iv) $MoReS_2$/LSC 촉매의 OER 성능 및 안정성 분석**

[0085] 도 5는 일 실시 예에 따라, 다양한 촉매들의 OER 성능 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 분극 곡선, (b) 타펠 기울기, (c) 촉매전극과 전해질 간의 계면저항, (d) 전기화학적 활성 표면적, (e) 전기화학적 활성 표면적에 의해 정규화된 분극 곡선, (f) $MoReS_2$/LSC 촉매의 20 mA cm^{-2}에서의 구동안정성 및 (g) 최근 보고된 페로브스카이트 화합물 기반 촉매와 $MoReS_2$/LSC에 대한 OER 성능 비교 결과를 나타낸 것이다.

[0086] 도 5는 알칼라인 전해질 (1 M KOH)을 활용하여 $MoReS_2$/LSC 촉매의 OER 성능을 분석하였다. 도 5의 (a)에서 $MoReS_2$/LSC 촉매는 LSC, MoS_2/LSC, ReS_2/LSC, 귀금속 IrO_2 촉매들의 OER 성능 대비 우수한 과전압 (overpotential)을 보임을 확인하였다.

[0087] 도 5의 (b) 및 (c)에서 타펠 기울기와 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 통해 OER 반응 속도와 촉매전극과 전해질 간의 계면 저항 또한 $MoReS_2$/LSC 촉매가 비교군 촉매들 대비 우수한 수치를 보임을 확인하였다.

[0088] 도 5의 (d) 및 (e)에서 CV (cyclic voltammetry) 분석을 통해 확인한 전기화학적 활성 표면적과 이를 통해 확보한 정규화된 분극 곡선을 통해 비교군 촉매들 대비 $MoReS_2$/LSC 촉매가 넓은 활성 표면적과 뛰어난 intrinsic 촉매 활성도를 가짐을 확인하였다.

[0089] 도 5의 (f)에서 Chronoamperometry 분석 결과 200 시간 (@20 mA cm^{-2}) 구동 이후에도 $MoReS_2$/LSC의 촉매 효율이 일정하게 유지됨을 확인하였고, 이는 $MoReS_2$/LSC 촉매가 뛰어난 구동 안정성을 가짐을 의미한다.

[0090] 도 5의 (g)에서 최근 보고된 페로브스카이트 기반 촉매와 $MoReS_2$/LSC 촉매에 대한 OER 활성도를 비교한 것으로, 본 연구에서 제시한 촉매 특성 제어 전략을 통해 우수한 성능의 산소 발생 촉매 개발이 가능함을 확인할 수 있

다.

[0091] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매의 제조방법은 TMD을 기판 성장으로 활용하여 TMD 상에 페로브스카이트 화합물을 직접 성장시킬 수 있다.

[0092] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)는, 본 개시의 촉매의 제조방법을 이용하여 획득되고, TMD 상에 직성장된 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)는 표면에너지가 높고 직성장되는 페로브스카이트 화합물과 격자 상수가 유사한 TMD를 성장 기판으로 활용할 수 있다. 예를 들어, 표면에너지가 높고 페로브스카이트 화합물과 격자 상수가 유사한 ReS_2를 성장 기판으로 활용하여 반응성이 높은 (110) 결정 패시트 (crystal facet)을 갖는 LSC를 성장시킬 수 있다.

[0093] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매 (예: TMD/페로브스카이트 화합물 기반 촉매)는 전기화학적 반응을 위한 활성 부위 (예: OER 활성 부위 (active site))의 원소 (예: 금속) (예: 전이금속)와 전기음성도 차이가 큰 원소 (예: 금속)(예: 전이금속)를 구성성분으로 포함하는 TMD를 성장 기판으로 활용하여 페로브스카이트 화합물과 성장 기판 간의 전하 이동을 유도할 수 있다. 예를 들어, LSC의 OER 활성 부위 (active site)인 코발트 (cobalt, Co)와 전기음성도 차이가 큰 몰리브덴 (molybdenum, Mo)을 구성성분으로 포함하는 MoS_2를 성장 기판으로 활용하여 LSC와 성장 기판 사이의 전하 이동을 유도하고 이를 통해 LSC의 전자 구조를 최적화시킬 수 있다.

[0094] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 촉매는 전기화학적 반응 (예: OER) 효율을 향상시키기 위한 최적의 전자 구조 및 높은 표면 결정 구조를 나타낼 수 있다. 예를 들어, MoS_2와 ReS_2의 특성을 모두 포함하는 $MoReS_2$ 위에 직접 성장된 LSC는 최적의 전자 구조와 반응성이 높은 표면 결정 구조를 가져 뛰어난 OER 효율을 나타낼 수 있다.

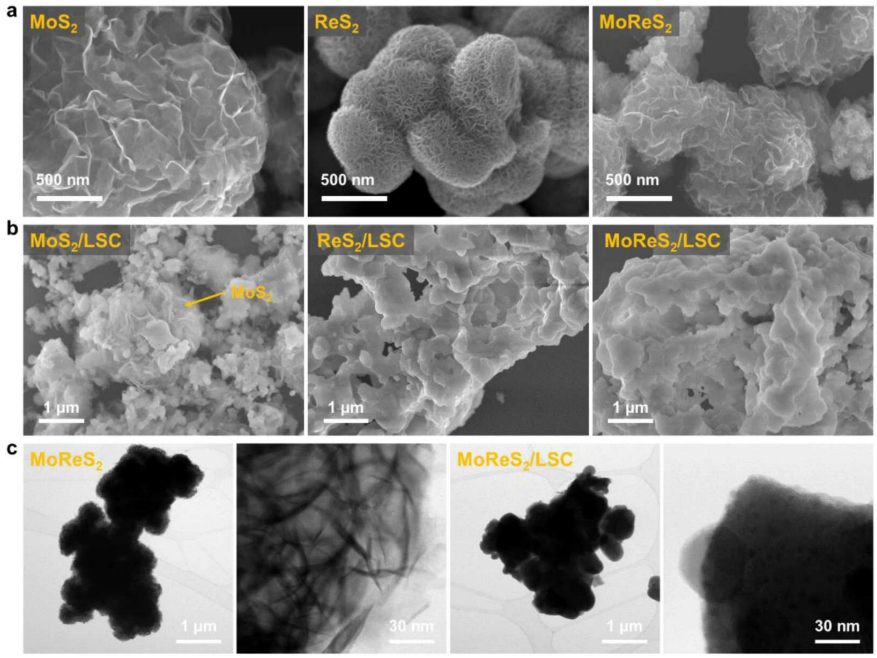
[0095] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

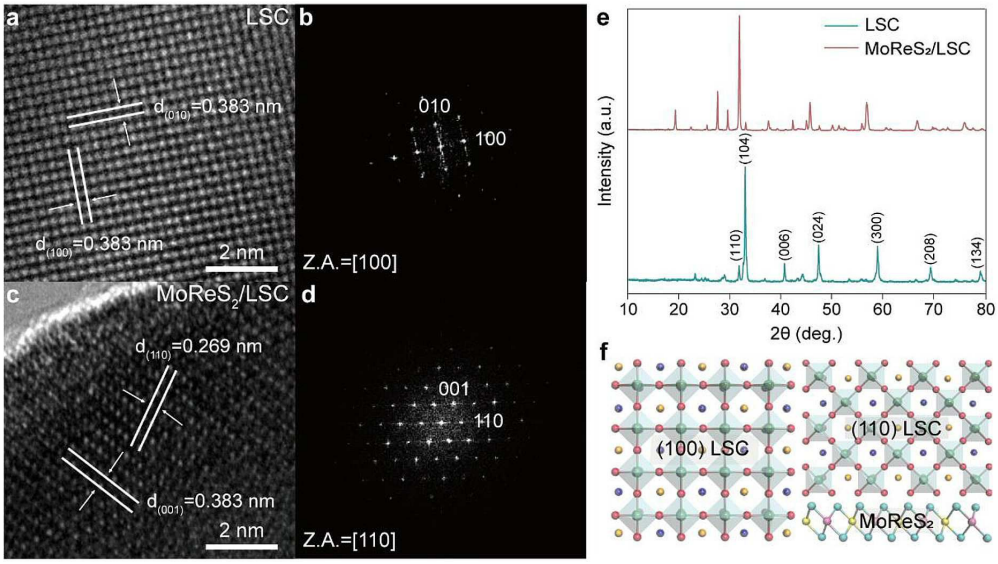
도면1



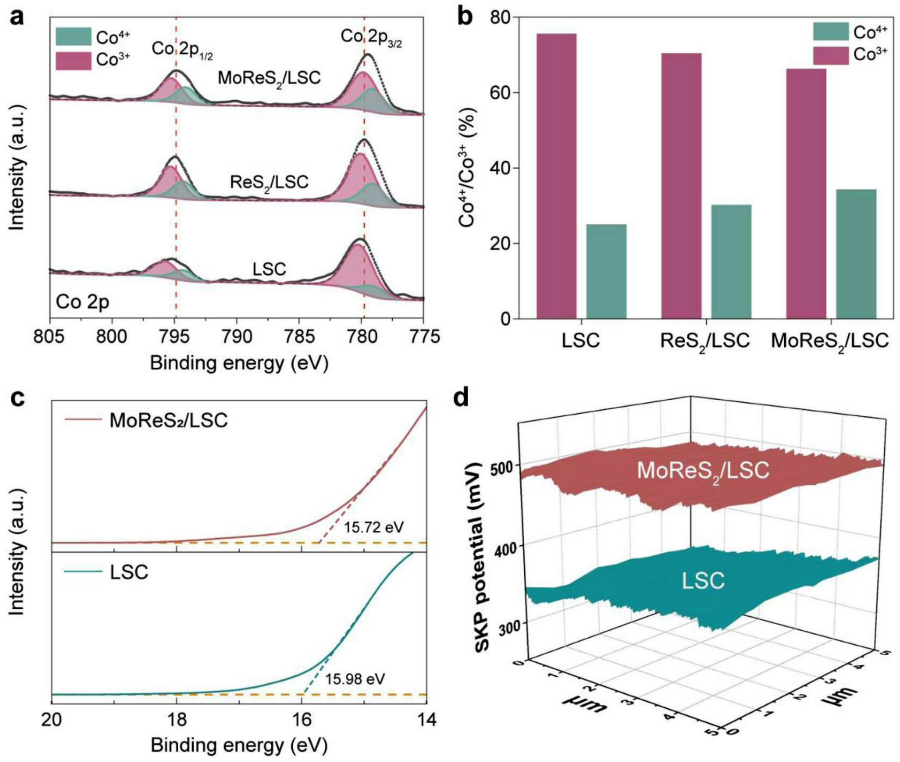
도면2


a
MoS2
ReS2
MoReS2
500 nm
500 nm
500 nm
b
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
MoS2
1 μm
1 μm
1 μm
c
MoReS2
MoReS2/LSC
1 μm
30 nm
1 μm
30 nm

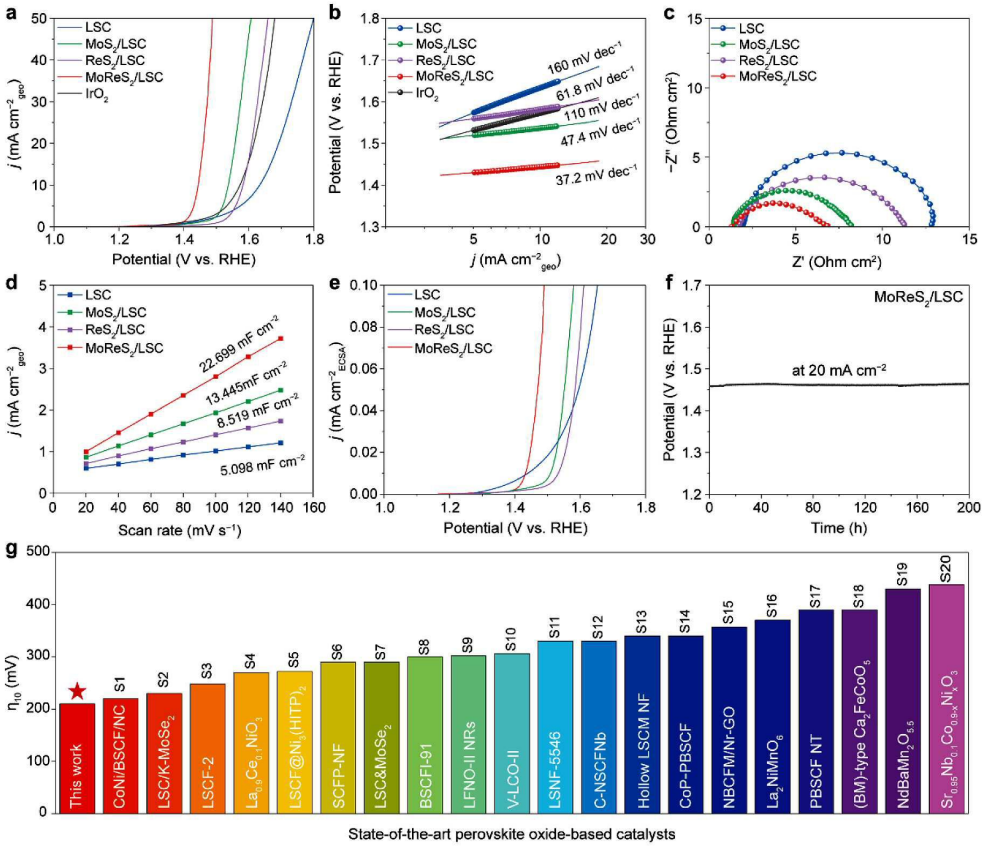
도면3


a
LSC
d(010)=0.383 nm
d(100)=0.383 nm
2 nm
b
010
100
Z.A.=[100]
c
MoReS2/LSC
d(110)=0.269 nm
d(001)=0.383 nm
2 nm
d
001
110
Z.A.=[110]
e
LSC
MoReS2/LSC
Intensity (a.u.)
(104)
(110)
(006)
(024)
(300)
(208)
(134)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (deg.)
f
(100) LSC
(110) LSC
MoReS2

도면4


a
Co4+
Co3+
Co 2p1/2
Co 2p3/2
MoReS2/LSC
ReS2/LSC
LSC
Co 2p
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
b
Co4+
Co3+
Co4+/Co3+ (%)
LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
c
MoReS2/LSC
15.72 eV
LSC
15.98 eV
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
d
MoReS2/LSC
LSC
SKP potential (mV)
μm
μm

도면5


a
LSC
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
IrO2
j (mA cm-2 geo)
Potential (V vs. RHE)
b
LSC
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
IrO2
160 mV dec-1
61.8 mV dec-1
110 mV dec-1
47.4 mV dec-1
37.2 mV dec-1
Potential (V vs. RHE)
j (mA cm-2 geo)
c
LSC
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
-Z'' (Ohm cm2)
Z' (Ohm cm2)
d
LSC
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
22.699 mF cm-2
13.445mF cm-2
8.519 mF cm-2
5.098 mF cm-2
j (mA cm-2 geo)
Scan rate (mV s-1)
e
LSC
MoS2/LSC
ReS2/LSC
MoReS2/LSC
j (mA cm-2 ECSA)
Potential (V vs. RHE)
f
MoReS2/LSC
at 20 mA cm-2
Potential (V vs. RHE)
Time (h)
g
η10 (mV)
This work
CoNi/BSCF/NC
LSC/K-MoSe2
LSCF-2
La0.9Ce0.1NiO3
LSCF@Ni3(HITP)2
SCFP-NF
LSC&MoSe2
BSCFI-91
LFNO-II NRs
V-LCO-II
LSNF-5546
C-NSCFNb
Hollow LSCM NF
CoP-PBSCF
NBCFM/Nr-GO
La2NiMnO6
PBSCF NT
(BM)-type Ca2FeCoO5
NdBaMn2O5.5
Sr0.88Nb0.1Co0.9xNixO3
S1
S2
S3
S4
S5
S6
S7
S8
S9
S10
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
State-of-the-art perovskite oxide-based catalysts