

 (19) 대한민국특허청(KR)

 (12) 등록특허공보(B1)

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.) *C01G 39/06* (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01) *B01J 27/051* (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01) **B01J 35/06** (2006.01) **B01J 37/08** (2006.01) **B01J 6/00** (2006.01) (52) CPC특허분류 *C01G 39/06* (2013.01) *B01J 21/18* (2013.01) (21) 출원번호 10-2019-0028798 (22) 출원일자 2019년03월13일 심사청구일자 2019년03월13일 (65) 공개번호 10-2020-0109569 (43) 공개일자 2020년09월23일 (56) 선행기술조사문헌 CN109112565 A KR1020170016116 A\* SMALL METHODS 2019 3 1800481 KR1020170042157
- (45) 공고일자 2020년11월06일
- (11) 등록번호 10-2176017
- (24) 등록일자 2020년11월02일

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

등록특허 10-2176017

- (72) 발명자 **주영창**서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호 **주원효**서울특별시 관악구 신림로7나길 12, 301호
  (뒷면에 계속)
- (74) 대리인 이인행, 김한, 김남식

심사관 : 강민구

전체 청구항 수 : 총 15 항

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(54) 발명의 명칭 1T 결정구조를 가지는 MoS2 제조 방법

#### (57) 요 약

본 발명의 일 관점에 따르면, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법이 제공된다. 상기 제조방법은, 2H 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub>를 CO 가스와 반응시켜 상기 2H 결정구조를 1T 결정구조로 상천이 시키는 단계를 포함한다. 본 발명 의 일 실시예에 따르면, 상기 상천이 시키는 단계는, CO 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

## *대 포 도* - 도4



김지용

서울특별시 동작구 신대방3길 1, 202호

- (52) CPC특허분류 B01J 27/051 (2013.01) B01J 35/0006 (2013.01) B01J 35/06 (2013.01) B01J 37/08 (2013.01) B01J 6/00 (2013.01)
- (72) 발명자
   남대현
   경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 214동 602
   호
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711073027
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

## 명세서

#### 청구범위

## 청구항 1

2H 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub>를 CO 가스와 반응시켜 상기 2H 결정구조를 1T 결정구조로 상천이 시키는 단계를 포 함하는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 상천이 시키는 단계는,

CO 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 상천이 시키는 단계는,

CO 가스 및 CO<sub>2</sub> 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 4

제 2 항 또는 3 항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는, 700℃ 내지 1000℃의 온도 범위에서 수행되는, 1T 결정구조를 가지는 MoS2 제조방법.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 MoS<sub>2</sub>는 벌크(bulk) 형태, 분말(powder) 형태, 피막(film) 형태, 와이어(wire) 형태, 섬유(fiber) 형태 중 어느 하나의 형태를 가지는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 6

MoS2 전구체-유기물질 복합체를 CO 가스와 반응시켜 MoS2-탄소 복합체를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 MoS2-탄소 복합체 내에 포함되는 MoS2 중 적어도 일부는 1T 결정구조를 가지는 것인,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 MoS<sub>2</sub> 전구체-유기물질 복합체는 섬유(fiber) 형태를 가지는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 MoS2 전구체-유기물질 복합체는 전기방사법으로 제조된 것인,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체 내에 포함되는 MoS<sub>2</sub> 는 단층 또는 복층으로 적층된 구조를 가지는, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

#### 청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체를 형성하는 단계는, CO 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 MoS2-탄소 복합체를 형성하는 단계는,

CO 가스 및 CO<sub>2</sub> 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는,

1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

## 청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는, 700℃ 내지 1000℃의 온도 범위에서 수행되는, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는, 700℃ 내지 1000℃의 온도 범위에서 수행되는, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법.

#### 청구항 14

제 6 항 내지 제 13 항 중 어느 하나의 제조방법으로 제조된, 수소발생용 촉매.

## 청구항 15

- 섬유 형태의 탄소 구조체; 및
- 상기 탄소 구조체 내부에 분산된 MoS<sub>2</sub>; 를 포함하며,
- 상기 MoS<sub>2</sub>는 포함되는 MoS<sub>2</sub> 는 단층 또는 복층으로 적층된 구조를 가지며,
- 상기 MoS<sub>2</sub> 중 최대 70%는 1T 결정구조를 가지는,

MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체.

#### 발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 1T 결정구조를 가지는MoS<sub>2</sub>형성 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 안정상인 2H 결정구조의 MoS<sub>2</sub>(2H-MoS<sub>2</sub>)를 CO기체와의 반응을 이용하여 1T 결정구조의 MoS<sub>2</sub>(1T-MoS<sub>2</sub>)로 상을 변환하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [0002] 2D 형태의 판상 구조로 이루어진 MoS<sub>2</sub>는 벌크 재료로부터 단일층을 분리할 수 있는 기술이 개발되고 적층수와 같 은 구조적 인자에 따라 밴드갭이 바뀌는 등의 다양한 물성을 유도할 수 있기에 전기화학, 전기, 광학적 응용분 야에서 각광받고 있다.
- [0003] 특히 MoS<sub>2</sub>는 S의 배열에 따라 1T와 2H 상으로 구분될 수 있는데, 2H상에 비해 1T상은 열역학적으로 불안정한 준 안정상이므로 자연계에서의 MoS<sub>2</sub>는 대부분 2H구조로 형성된다. 2H상은 핵사고날(hexagonal)구조로 전기적으로 반도체 물성을 보인다. 수소발생 촉매 특성 면에서는 Mo 원자를 기준으로 대칭적인 형태의 S배열로 인해 밑면에 서의 활성이 없으므로 우수한 촉매 성능을 위해서는 가장자리를 외부로 최대한 노출시킬 수 있는 구조인 단일층 (vertically aligned structure 등)을 유도하기 위한 기술이 MoS<sub>2</sub>에서 중요하다.
- [0004] 반면, 1T상은 옥타헤드랄(octahedral)구조로 전기적으로 금속성이며, 수소발생 촉매 물성 면에서는 밑면까지 높 은 활성을 가지기 때문에 1T상을 유도하는 방법에 대한 많은 연구가 있어 왔다.
- [0005] 현재까지 연구된 1T-MoS<sub>2</sub> 구조 형성방법으로는 첫 번째로 Re, Tc, Mn 등과 같은 치환 도핑을 통해 전자를 공급 하는 방법, 두 번째로 Li 등과 같은 알칼리 금속 또는 리간드를 인터칼레이션시켜 Mo에 전자를 공급하는 방법, 세 번째로는 층에 압력을 유도하는 방법, 마지막으로 플라즈마를 이용하여 S의 빈공간을 형성하는 방법이 있다. 하지만 이러한 방법들은 필연적으로 불순물이 포함되어 물성 저하를 일으키며, 1T상으로 전환 후 추가적인 공정 을 이용하여 불순물을 제거한다 하더라도 안정성 면에서 매우 취약해져 2H 상 상태로 쉽게 되돌아 가는 경향이 있다. 또한, 1T-MoS<sub>2</sub> 구조를 얻는데 48시간 이상의 매우 긴 공정시간이 필요하며, 대량 생산에 부적합하고, 비 용이 많이 든다.

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, MoS<sub>2</sub>형상에 무관하게 빠르 고 균일하게 1T-MoS<sub>2</sub> 구조로 변환하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 그리고, 본 발명은 MoS<sub>2</sub>가 카본 나노섬유(nanofiber)등 다른 물질과 하이브리드 된 구조에서도 빠르고 균일하게

1T-MoS<sub>2</sub> 구조로 변환하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법이 제공된다. 상 기 제조방법은, 2H 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub>를 CO 가스와 반응시켜 상기 2H 결정구조를 1T 결정구조로 상천이 시 키는 단계를 포함한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 상천이 시키는 단계는, CO 가스를 포함하는 분위기에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 상천이 시키는 단계는, CO 가스 및 CO<sub>2</sub> 가스를 포함하는 분위기에서 열처 리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub>는 벌크(bulk) 형태, 분말(powder) 형태, 피막(film) 형태, 와이어 (wire) 형태, 섬유(fiber) 형태 중 어느 하나의 형태를 가질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 다른 방법의 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 제조방법이 제공된다. 상기 제조방법은, MoS<sub>2</sub> 전구체-유기물질 복합체를 CO 가스와 반응시켜 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체를 형성하는 단계를 포함한다. 이때 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체 내에 포함되는 MoS<sub>2</sub> 중 적어도 일부는 1T 결정구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub> 전구체-유기물질 복합체는 섬유(fiber) 형태를 가질 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub> 전구체-유기물질 복합체는 전기방사법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체 내에 포함되는 MoS<sub>2</sub> 는 단층 또는 복층으로 적충된 구조 를 가질 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체를 형성하는 단계는, CO 가스를 포함하는 분위기에서 열 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체를 형성하는 단계는, CO 가스 및 CO<sub>2</sub> 가스를 포함하는 분 위기에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS₂-탄소 복합체를 형성하는 단계는, 700℃ 내지 1000℃ 범위에서 열처리 될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 상술한 방법에 의해 제조된 수소발생용 촉매가 제공될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체가 제공된다.
- [0022] 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체는 섬유 형태의 탄소 구조체 및 상기 탄소 구조체 내부에 분산된 MoS<sub>2</sub>를 포함한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 복합체에 포함되는 MoS<sub>2</sub> 는 단층 또는 복층으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 MoS<sub>2</sub> 중 적어도 일부는 1T 결정구조를 가질 수 있다.

#### 발명의 효과

- [0025] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, MoS<sub>2</sub>형상에 무관하게 빠르고 균일하게 1T-MoS<sub>2</sub> 구조 로 변환하는 효과가 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 MoS₂가 카본 나노섬유 등 다른 물질과 복합화 된 구조에서도 빠르고 균일하게 1T-MoS₂ 구조로 변환하는 효과가 있다.

[0027] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 DFT 계산을 통하여 계산된, CO 가스와의 반응으로 생성된 MoS<sub>2</sub>내 S 공공의 생성자유에너지와 S 공공의 농도 및 MoS<sub>2</sub> 입자의 크기에 따른 1T상 안정 효과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 CO:CO<sub>2</sub> 유량비에 따른 평형산소분압을 도시한 그래프이다.

도 3은 800°C, 1기압 하에서 MoS<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 3성분계 상태도 상에서 MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoC의 생성량을 도시한 그래 프이다.

도 4 및 도 5는 각각 본 발명의 실험예에 따른, MoS<sub>2</sub> 분말 및 MoS<sub>2</sub> 전구체의 1T상 생성여부를 측정한 X선 광전자 분광법(XPS)결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 MoS<sub>2</sub> 분말에서 1T상 생성 여부를 확인하기 위해 관찰된 고해상도투과전자현미경 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실험예에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 X선 광전자 분광법(XPS)측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8는 본 발명의 실험예에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 라만 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실험예에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 Mo에서의 X선 흡수 광역 미세구조 분석 결과를 나타낸 그 래프이다.

도 10은 본 발명의 실험예에 따른 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

도 11은 본 발명의 실험예에 따른, 산소 분위기 열처리에서의 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 X선 광전자 분광법(XPS)측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 수소발생촉매 특성 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도 면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예 로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로 서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0030] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하 기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 본 발명은 MoS<sub>2</sub>또는 MoS<sub>2</sub> 전구체를 CO(일산화탄소) 가스와 반응시켜 MoS<sub>2</sub>의 결정구조를 변화시키는 방법을 제공 한다. CO는 대표적인 환원성 기체 중의 하나로, 본 발명자들은 CO는 MoS<sub>2</sub> 내의 S와 반응하여 하기 화학반응식1 을 통해 S-공공(S Vacancy)를 유도하며, 이렇게 형성된 S-공공에 의한 원자 확산 및 재배열을 통해 1T 구조를 가지는 MoS<sub>2</sub>가 형성되는 것을 발견하였다. S-공공은 MoS<sub>2</sub> 결정격자 내에서 S 원자가 차지하는 격자점에 S가 빠져 나간 빈 격자점을 의미한다.
- [0032] <u>화학반응식 1</u>
- $[0033] \qquad MoS_2 + \delta \cdot CO(g) = MoS_{2-\delta} + \delta \cdot COS(g)$

- [0034] (여기서, MoS<sub>2-6</sub>는 MoS<sub>2</sub> 내에 δ 만큼의 S-공공이 존재하여, S의 양이 화학양론적인 값인 2에서 δ 만큼 줄어든 상태를 뜻한다.)
- [0035] 도 1의 (a)에는 대표적인 실시 조건에서의 S 공공의 생성자유에너지 (ΔE<sub>f</sub>)를 밀도범함수 이론(Density Function Theory, DFT)에 따라 계산하여, S 공공의 농도를 변수로 하여 도시한 결과가 나타나 있다. 대표적인 실시 조건은 실험에서 측정한 결과를 바탕으로 하여 800°C, CO 분압 0.5atm, CO<sub>2</sub> 분압 0.5atm, COS 분압 10<sup>-5</sup>atm 으로 설정하였다. 한편, 도 1의 (b)는 S 공공의 농도에 따른 1T'-MoS<sub>2</sub>의 결정구조 에너지(E<sub>1T'</sub>)와 2H-MoS<sub>2</sub>의 결 정구조 에너지(E<sub>2H</sub>)의 차이를 계산한 결과이다. 여기서 1T'구조는 1T 구조에서 뒤틀림이 발생한 경우로, 계산 결 과상에서 1T 구조보다 안정한 것으로 나타났다. 일반적으로 1T'구조와 1T 구조는 비슷한 성질을 가지며 실험적 으로는 서로 구별하기가 어렵기 때문에 1T 로 통칭되기도 한다. 도 1의 (c)는 E<sub>1T'</sub>-E<sub>2H</sub>를 MoS<sub>2</sub> 입자 크기에 따라 계산한 것으로, S 공공이 없는 경우(C<sub>V</sub>=0%)와 S 공공이 평형 농도일 때(C<sub>V</sub>=17%)의 두 가지에 대해 나타내었다.
- [0036] 도 1의 (a)를 참조하면, 대표적인 실시 조건에서 S 공공의 생성자유에너지 (ΔE<sub>f</sub>)는 S 공공의 농도가 9% 이하로 작을 때에는 약 -1eV로 거의 일정하다. 여기서 ΔE<sub>f</sub>가 0보다 작은 것은 S 공공의 생성 반응이 자발적으로 일어 남을 의미한다. S 공공의 농도가 9%를 넘어가게 되면 ΔE<sub>f</sub>가 증가하기 시작하여, 약 17%의 농도에 도달하면 Δ E<sub>f</sub>=0을 보이고, 17%보다 클 때에는 ΔE<sub>f</sub>가 0보다 커지게 된다. 이는 S공공의 평형 농도가 약 17%임을 의미하며, 따라서 대표적인 실시 조건에서 MoS<sub>2</sub> 내의 S 공공의 농도는 약 17%일 것으로 기대할 수 있다.
- [0037] 한편 도 1의 (b)를 참조하면, MoS<sub>2</sub> 내에 S 공공의 농도가 증가할수록 안정상인 2H-MoS<sub>2</sub>의 결정구조 에너지와 1T'-MoS<sub>2</sub>의 결정구조 에너지 차이가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 MoS<sub>2</sub>의 경우에는 격자 내에 S 공공의 농도가 증가할수록 상대적으로 1T'-MoS<sub>2</sub> 결정구조의 열역학적 안정성이 증가하는 것을 의미한다.
- [0038] 한편 도 1의 (c)를 참조하면, 2H-MoS<sub>2</sub>의 결정구조 에너지와 1T'-MoS<sub>2</sub>의 결정구조 에너지 차이는 MoS<sub>2</sub> 입자의 크 기에도 영향을 받으며, 입자 크기가 작아질수록 1T'구조가 안정해지며, S 공공의 농도가 0%인 경우에는 약 2nm 이하에서는 1T'구조가 2H 구조보다도 안정해짐을 확인할 수 있다. S공공의 농도가 본 발명의 실시 조건에서의 평형 농도에 이르면 (C<sub>v</sub>=17%) 7nm 이하에서 1T'구조가 더 안정해진다.
- [0039] 이로부터 CO 가스로 인해 화학식 1의 반응을 통해 MoS<sub>2</sub> 내에 S-공공이 생성되면 CO 가스와의 반응에 기인한 S-공공의 농도가 증가할수록 1T' 결정구조의 열역학적 안정성이 증가하는 경향을 가짐을 유추할 수 있다. 2H 및 1T' 결정구조간의 열역학적 에너지의 차이가 감소됨은 2H 결정구조에서 1T' 결정구조로의 상천이 될 확률이 그 만큼 증가되는 것으로 해석될 수 있다. 또한 MoS<sub>2</sub> 입자 크기가 작아짐에 따라서도 1T'결정구조가 안정해지는 경 향이 나타나며, 이 경우에는 특히 S-공공이 없는 경우에는 2nm 이하 크기의 입자에서는 1T' 결정구조가 2H 보다 도 안정해지며, CO 가스와의 반응에 의해 S 공공의 농도가 평형농도(17%)에 이른 경우에는 7nm 이하 크기의 입 자에서 1T'결정구조가 더 안정해져서 자발적인 상천이가 일어날 수 있다.
- [0040] CO와 MoS<sub>2</sub>의 반응을 위해 MoS<sub>2</sub>를 CO 분위기 하에서 열처리하는 단계가 수행될 수 있다. 예를 들어, MoS<sub>2</sub>는 열처 리로에 장입된 후 소정의 온도로 가열하면서 상기 열처리로에 CO 가스를 투입하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 열처리로는 대기 중에서 사용되는 것일 수 있으며, 진공이 가능한 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, CO와 반응의 대상이 되는 MoS<sub>2</sub>가 존재하는 형태는 예를 들어, 벌크(bulk) 형태, 분말 (powder) 형태, 피막(film) 형태, 와이어(wire) 형태, 섬유(fiber) 형태 등 다양한 형태를 가질 수 있으며 특별 히 특정한 형태로 한정되지 않는다. 또는 순수한 MoS<sub>2</sub>가 단독으로 존재하거나 혹은 다른 물질과 혼합되거나 복합 화되어 존재할 수 있다. 이는 MoS2와 반응하여 1T 결정구조를 유도하는 반응물질이 기체 상태인 CO이기 때문에 가능한 것이다.
- [0042] 또는 MoS<sub>2</sub>를 화학적으로 합성하기 위하여 사용되는 MoS<sub>2</sub> 전구체도 CO와의 반응 대상이 될 수 있다. 예를 들어, 상기 MoS<sub>2</sub>전구체는, 암모늄 테트라티오몰리브데이트(ammonium tetrathiomolybdate; ATTM)를 포함할 수 있다.
- [0043] 또 다른 예로서, MoS<sub>2</sub>전구체와 유기물의 복합체도 CO와의 반응대상이 될 수 있다. 예를 들어, 상기 MoS<sub>2</sub> 전구체

는, 암모늄 테트라티오몰리브데이트(ammonium tetrathiomolybdate; ATTM, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>)를 포함할 수 있으며, 상 기 유기물은 상기 암모늄 테트라티오몰리브데이트와 수소 결합을 형성하는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile; PAN)을 포함할 수 있다. 상기 복합체는 섬유상을 가질 수 있으며, 예를 들어 정전기적 반 발력을 가해 섬유를 제조하는 전기 방사에 의해 제조된 것일 수 있다. 전기방사에서는 용액에 가하는 수십 kV에 달하는 전압의 크기에 따라 생성되는 나노섬유의 두께를 간단히 조절할 수 있고 길이 또한 100µm 이상을 구현할 수 있다.

- [0044] 이러한 나노섬유 형태의 MoS2전구체와 유기물의 복합체는 CO 가스와 반응을 통해 MoS<sub>2</sub>-탄소 나노섬유로 전환될 수 있으며, 상기 MoS<sub>2</sub>-탄소 나노섬유 내 MoS<sub>2</sub>의 적어도 일부는 1T 결정구조를 가질 수 있다.
- [0045] MoS₂와 CO 가스를 반응시키기 위한 열처리 온도는 열처리로 내 CO 가스의 분압에 따라 적절하에 조절 될 수 있으며, 예를 들어 700℃ 내지 1000℃ 범위를 가질 수 있다.
- [0046] 열처리로에 투입되는 CO 가스는 CO를 단독으로 투입하거나 CO를 N<sub>2</sub> 혹은 Ar과 같은 비활성가스에 희석하여 투입 할 수 있다. 혹은 CO 가스와 CO<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 투입할 수 있다. CO 및 CO<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 투입할 경우, 열 처리 중에 하기 화학반응식 2에 의한 반응의 평형압력에 해당되는 미량의 산소가 발생할 수 있으며, 이러한 미 량의 산소분압을 산소 센서를 통해 정밀히 측정하고 제어함으로써 열처리로 내부에서의 CO 가스의 분압을 정확 하게 제어할 수 있다.
- [0047] 또한 이렇게 조성되는 미량의 산소 분압을 이용함으로써 MoS2를 포함하는 복합체의 미세 구조를 제어할 수 있다. 예를 들어, 전기방사법에 의해 제조된 나노섬유 형태의 MoS<sub>2</sub> 복합체의 연소 반응을 제어함으로써 나노섬유 의 구조 및 나노섬유 내 MoS<sub>2</sub> 입자의 크기와 구조를 제어할 수 있다.
- [0048] <u>화학반응식 2</u>
- [0049]  $CO(g) + 1/2 O_2(g)=CO_2(g)$
- [0050] 화학반응식 2의 평형상수는 온도에 따라서 잘 알려져 있으며, 이를 기반하여 온도와 CO:CO<sub>2</sub> 유량비에 따른 평형 산소분압을 도시하면 도 2에 나타낸 바와 같다. 여기서 각 선은 10<sup>-4</sup>atm에서 10<sup>-25</sup>atm까지 산소분압을 10배 단위 로 하여 등압선을 나타낸 것이다.
- [0051] CO와 CO<sub>2</sub> 혼합가스가 MoS<sub>2</sub>와 800°C 1기압 조건에서 반응하는 경우, 각 성분의 농도에 따른 반응생성물의 양을 CO-CO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> 3성분계 상태도로 도시하면 도 3에 나타낸 바와 같다. 도 3의 (a)는 MoS<sub>2</sub>의 양을 나타낸 것이며, 도 3의 (b)는 MoO<sub>2</sub>를, 도 3의 (c)는 Mo<sub>2</sub>C와 MoC의 합을 나타낸 것이다. 이를 참고하면 CO:CO<sub>2</sub> 비율에 관계없이 MoS<sub>2</sub> 상이 유지되기는 하나, CO<sub>2</sub> 분율이 87.5% 이상으로 높아질 경우에는 화학반응식 2가 역반응으로 진행되어 산소 분압이 높아지면서 MoO<sub>2</sub> 상이 생성되기 시작하고, 반대로, CO 분율이 75% 이상으로 높아질 경우에는 화학반응식 3가 역반응으로 진행되며 C 농도가 높아지면서 탄화물의 생성이 촉진되어 Mo<sub>2</sub>C와 MoC가 생성되기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 열역학적 고려를 바탕으로 CO:CO<sub>2</sub> 분율을 MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoC와 같은 불순물 상이 없는 상 태로 적절하게 결정할 수 있다.
- [0052] <u>화학반응식 3</u>
- [0053] C + CO<sub>2</sub>(g) = 2CO(g)
- [0054] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예를 제시한다. 본 실험예는 단지 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이며, 본 발명이 이하 기술되는 실험예에 한정되지 않음은 물론이다.

[0055] <u>실험예 1</u>

[0056] 2H 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 분말을 준비하였다. 상기 MoS<sub>2</sub> 분말을 상압의 열처리로에 장착 한 후 80sccm 유량의 CO 가스와 120sccm 유량의 CO<sub>2</sub> 가스를 같이 열처리로에 투입하면서 800℃의 온도로 가열하였다.

#### [0057] <u>실험예 2</u>

# [0058] CO 가스와 반응 대상으로 MoS<sub>2</sub>의 전구체인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (ATTM)를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일하게 수 행되었다.

#### [0059] <u>XPS 분석</u>

- [0060] 실험예 1 및 실험예 2에 대해서 CO가스로 열처리한 전후의 결정구조의 차이를 관찰하기 위하여 X선 광전자 분광 법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 수행하였으며, 도 4 및 도 5에 도시하였다. XPS 분석은 2H 및 1T 결정구조를 가지는 MoS<sub>2</sub> 내의 Mo 3d<sub>3/2</sub> 및 Mo 3d<sub>5/2</sub> 오비탈 준위에 해당되는 피크의 크기를 이용하여 분 석하였다.
- [0061] 도 4의 (a) 및 도5의 (a)를 참조하면, MoS<sub>2</sub> 분말 및 ATTM 모두 열처리 전에는 1T 결정구조에 해당되는 피크는 관찰되지 않았다. 이에 반해 도 4의 (b) 및 도 5의 (b)를 참조하면, CO 가스 열처리를 거친 후에는 1T결정구조 에 해당되는 피크가 관찰되었다. 이로부터 CO 열처리를 이용하여 2H 결정구조의 MoS<sub>2</sub>를 1T 구조의 MoS<sub>2</sub>로 변화시 켰음을 확인할 수 있었다.

#### [0062] <u>HRTEM 분석</u>

[0063] IT 결정구조의 발생을 직접적으로 관찰하기 위하여 실험예 1을 초음파 분해 (sonication)하여 MoS<sub>2</sub> 분말로부터 MoS<sub>2</sub> 단일층을 분리해내고, 이에 대해 고해상도투과전자현미경(High resolution transmission electron microscope, HRTEM) 분석을 통하여 결정구조를 확인하였다. 도 6의 (a) 및 (b)를 참조하면, MoS<sub>2</sub> 분말의 결정구 조가 CO 가스 열처리 전에는 2H 구조만을 가진다. 그러나 CO가스 열처리 후에는 1T 구조와 2T 구조의 혼합상으로 나타나는데, 여기서 2T 구조는 1T 구조 2층이 단위체를 이루는 것으로 물리적, 화학적 성질 면에서 1T 구조 와 거의 비슷한 것으로 알려져 있다. 또한 CO가스 열처리 후의 MoS<sub>2</sub> 분말에서는 도 6의 (c)에서 볼 수 있듯이 단일층 내에 2H 구조인 부분과 1T+2T구조인 부분이 동시에 나타나기도 하는데, 이는 해당 샘플이 2H구조에서 1T+2T 구조로 변해가는 과정에 있는 것임을 나타낸다.

## [0064] <u>실험예 3 내지 10</u>

- [0065] 전기방사 및 하소를 통하여 MoS<sub>2</sub>-탄소 나노섬유(이하 "MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유"라 함)를 제조하였다. 먼저, 테트라티오 몰리브덴산암모늄(ammonium tetrathiomolybdate, ATTM) 1.4g을 디메틸포름아마이드(N, Ndimethylformamide,DMF)5g에 120℃에서 2시간 교반하여 용해하고, 폴리아크릴로니크릴(polyacrylonitrile, PAN, Mw=150,000g/mol) 0.7855g을 디메틸포름아마이드(DMF)5g에 120℃에서 2시간 교반하여 용해하였다.
- [0066] 그 후, 두 용액을 서로 섞어 10시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 이를 전기방사 장치의 실린지에 넣고 실린지의 금속 팁과 컬렉터 사이에 15kV의 전위를 조성한 뒤, 실린지 펌프를 이용하여 0.3ml/h의 속도로 용액을 분사하여 ATTM-PAN 나노섬유를 제조하였다. 이렇게 만들어진 ATTM+PAN 나노섬유는 CO 열처리를 거치며 구성물의 열분해, 산화 등의 화학반응을 통해 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유로 전환된다.
- [0067] 구체적으로, 튜브 퍼니스를 이용하여 CO 가스 열처리를 하였다. 800℃에서 1시간 내지 5시간동안 CO/CO<sub>2</sub> 혼합가 스를 흘려 열처리를 하였다. 이때 CO/CO<sub>2</sub> 혼합가스는 순도99.9%의 CO, CO<sub>2</sub> 가스를 질량 유량제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 CO:CO<sub>2</sub>의 혼합비를 조절하여 조성하였다. 상세한 실험예 3 내지 실험예 10은 하기 표 1에 나타내었다.

[0068]

실험예	CO 유량(sccm)	CO <sub>2</sub> 유량(sccm)	CO 유량비	열처리
				시간(h)
실험예 3	50	150	25%	1
실험예 4	60	140	30%	1
실험예 5	80	120	40%	1
실험예 6	120	80	60%	1
실험예 7	50	150	25%	5
실험예 8	60	140	30%	5

표 1

실험예 9	80	120	40%	5
실험예 10	120	80	60%	5

- [0069] <u>결정구조의 분석</u>
- [0070] 제조된 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유(nanofiber)의 결정구조는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 라만분광법(Raman spectroscopy)을 이용하여 확인하였다.
- [0071] 도 7의 (a) 내지 (h)는 본 발명의 실험예에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 X선 광전자 분광법(XPS)측정 결과를 나타 낸 그래프이다. 도 7의 (a) 내지 (d)는 실험예3 내지 실험예6으로 CO 유량비에 따라 1시간 동안 열처리를 하고 XPS를 측정한 결과이며, 도7의 (e) 내지 (h)는 실시예7 내지 실시예10으로 CO 유량비에 따라 5시간 동안 열처리 를 한 후 XPS를 측정한 결과이다.
- [0072] 도 7을 참조하면, CO 열처리를 통하여 1T-MoS<sub>2</sub>의 피크가 관찰되는 것을 확인 할 수 있다. 또한, CO의 유량 비율 이 높고, 열처리 시간이 길어질수록 1T-MoS<sub>2</sub>의 피크가 커지며 상대적으로 2H-MoS<sub>2</sub>의 에너지 피크가 작아지는 것 을 확인 할 수 있다. 이는 CO의 유량 비율이 높고, 열처리 시간이 길어질수록 2H-MoS<sub>2</sub> 로부터 1T-MoS<sub>2</sub> 으로의 변 환이 잘 이루어지는 것으로 해석할 수 있다. 또한, XPS 결과를 디콘볼루션(deconvolution)하여 정량 분석한 바 에 따르면, CO 유량비가 증가할수록 1T상의 비율은 증가하는 경향을 보이며, 실험에 6에서는 최대 약 70%까지 생성된 것을 확인하였다.
- [0073] 도 8은 본 발명의 실험예4 내지 실험예6 및 실험예8 내지 실험예10에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 라만 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 8을 참고하면, CO 유량비 및 열처리 시간에 상관없이1T상에서만 확인 가능한 J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, J<sub>3</sub> 피크를 확인 할 수 있었으며, 이에 따라 1T-MoS<sub>2</sub>가 생성되었음을 확인하였다.
- [0074] 이러한 1T-MoS<sub>2</sub> 결정구조의 생성과 S 공공 농도의 직접적인 관련성을 검증하기 위하여 X선 흡수 광역 미세구조 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 측정을 통해 Mo의 배위구조 변화를 확인하였다. 도 9의 (a)는 실험예7 내지 실험예10에 대한 EXAFS 측정 결과를 푸리에 변환하여 나타낸 것이다. 도 9의 (a)를 참고하 면, CO 유량비가 증가함에 따라 Mo-S 결합의 수에 해당되는 피크의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이 를 피팅을 통해 Mo-S 결합의 수를 정량분석한 바를 도시한 도 9의 (b)를 참고하면, CO 유량비가25% (실험예 7) 일 때에는 Mo-S 결합의 수가 5.34±0.49로, 완전한 결정구조에서 나타나는 6에 근접한 반면, CO 유량비가 30% (실험예 8), 40%(실험예 9), 60%(실험예 10)로 높아짐에 따라 Mo-S 결합의 수가 각각 4.83±0.49, 4.12±0.37, 3.88±0.64로 점점 작아져 S 공공의 수는 증가하는 경향을 확인할 수 있다.
- [0075] 도 10은 발명의 실험예에 따른 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 도 10의
   (a) 내지 (c)는 실험예 4 내지 실험예 6의 결과이며, (d) 내지 (f)는 실험예 8 내지 10의 결과이다.
- [0076] 도 10의 (a) 내지 (f)를 참조하면, 본 발명의 실험예에 따른 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유는 탄소로 이루어진 섬유 형태의 구조체 내부에 단층 또는 복수의 층이 적층된 MoS<sub>2</sub> 가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이때 CO의 유량비가 감 소할수록, 또 열처리 시간이 증가할수록 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유 내 MoS<sub>2</sub>의 적층 수 및 길이가 증가하는 거동을 나타내 었다. 이러한 이유는 CO 유량비 감소 및 열처리 시간 증가에 따른 C 연소량의 증가로 설명될 수 있다.
- [0077] 우선 CO 유량비 관점에서 보면, CO의 유량비가 감소할수록 화학반응식 2의 평형이 역반응 쪽으로 진행되어 산소 분압이 증가하게 된다. 산소분압의 증가로 인하여 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유를 이루는 탄소의 연소량이 증가하게 되며 따 라서 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유 내부에 빈 공간이 늘어가게 된다. 이러한 빈 공간을 매개로 이동해간 MoS<sub>2</sub> 단위체가 모여 들면, MoS<sub>2</sub>층의 길이방향의 성장이 촉진되며, MoS<sub>2</sub>층의 적층 수가 증가하게 된다. 열처리 측면에서도, 열처리 시 간이 증가할수록 탄소의 연소량이 증가하게 되며, 따라서 같은 이유로 MoS<sub>2</sub>층의 길이 및 적층 수의 증가가 나타 나게 된다.
- [0078] <u>실험예 11 내지 12</u>
- [0079] 본 발명의 효과를 검증하기 위한 대조군으로서, 실험예 3 내지 10과 동일하게 제조된 ATTM-PAN 나노섬유를 CO

분위기가 아닌 산소 분위기를 사용하여 800°C에서 5시간 열처리하여 실험예 11 및 실험예 12에 해당하는 샘플을 제조하였다. 이때 산소 분압은 실험예 11과 실험예 12에서 각각 0.3 Torr와 0.4 Torr였다. 이에 대해 XPS 분석 한 결과를 도 11에 나타내었다.

[0080] 도 11을 참조하면, CO 가스 열처리와는 다르게 현저히 낮은 1T 구조 비율을 보였으며, 디콘볼루션하여 정량분석 한 결과에 따르면 실험예 11과 실험예 12에서 1T 구조 비율은 각각 약 0%와 25%였다.

#### [0081] <u>수소발생 촉매 성능 측정</u>

- [0082] 실험예에 따라 제조된 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 수소발생용 촉매 성능을 측정하였다. 실험예 9, 실험예 11 및 실험예 12에 따른 MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유 시편 8mg과 탈이온수 800ul, 에탄올 200ul 및 불소계 나피온 레진 용액을 혼합한 후 30분동안 초음파 분해(sonication)처리하여 촉매 측정용 잉크를 제조하였다.
- [0083] 앞서 제조한 잉크5μl를 유리상 탄소 전극에 드롭 캐스팅(drop casting)한 후 건조하여 전극을 제조하여 3전극 H-셀을 이용하여 수소 발생 촉매 특성을 분석하였다. 이때, 전해질로 0.5M황산 수용액을 사용하였으며, 상대 전 극으로 백금, 기준전극으로 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 상온에서 가역 수소 전극(Reversible hydrogen electrode) 기준으로 0 내지 -0.6V까지 2mV/s로 측정하여 수소 발생 반응의 활성도 를 분석하였다. 측정 결과는 전해질의 저항 5Ω을 이용하여 iR-보상하였다.
- [0084] 도 12는 본 발명의 실험예 9, 실험예 11 및 실험예12에 따른, MoS<sub>2</sub>/C 나노섬유의 수소발생 촉매 특성 측정 결과 를 나타낸 그래프이다.
- [0085] 도 12의 (a)를 참조하면, 대조군으로서 산소 분위기에서 열처리하여 1T구조의 비율이 각각 0%와 25%로 매우 낮 은 실험예 11과 실험예 12에 비해CO 가스로 열처리한 실험예 9의 수소발생 촉매성능이 과전압 기준으로 현저히 높은 것을 확인할 수 있었다.
- [0086] 도 12의 (b)는 과전압 및 Tafel slope 기준으로 MoS<sub>2</sub>계 수소발생 촉매 특성을 비교한 그래프이다. 그 결과 양 기준 모두에서 현재까지 보고된 MoS<sub>2</sub>계 수소발생 촉매들 중 가장 우수한 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0087] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하 는 것으로 보아야 한다.





















# After calcination



After calcination



(a)

















