



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월26일
(11) 등록번호 10-2317510
(24) 등록일자 2021년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/06 (2006.01) B01J 19/00 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/06 (2013.01)
B01J 19/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0169044
(22) 출원일자 2019년12월17일
심사청구일자 2019년12월17일
(65) 공개번호 10-2021-0077422
(43) 공개일자 2021년06월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180133430 A
KR1020190074627 A*
KR1020190092277 A
KR1020190011363 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
주영창
서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호
김지용
서울특별시 영등포구 당산로12길 15, 303호
(74) 대리인
이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 3 항

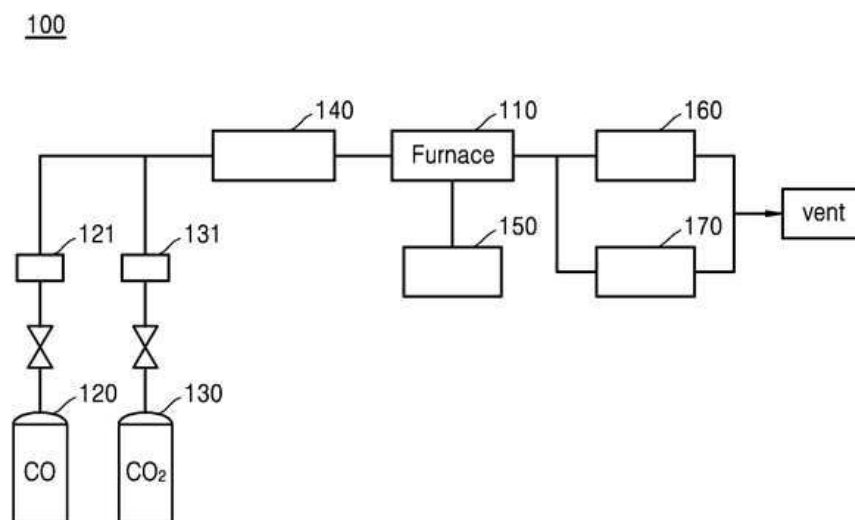
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 이차원 구조의 전이금속 디칼코겐화합물(TMD)이 내부에 충전되고 가열되는 공간을 제공하는 반응로; 상기 반응로와 배관연결되고 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)를 혼합하여 반응로 내부로 주입하는 기체 혼합부; 상기 기체 혼합부로 일산화탄소(CO) 가스를 공급하는 제 1 기체공급부 및 이산화탄소(CO₂) 가스를 공급하는 제 2 기체공급부; 상기 반응로의 외부 일측에 구비되어 상기 반응로 내부로 칼코겐 음이온을 공급하는 음이온 공급부; 상기 반응로 후단에 구비되어 상기 반응로로부터 배출되는 생성 기체를 감지하는 생성물 감지부; 및 상기 반응로 후단에 구비되어 산소 분압을 감지하는 산소 센서;를 포함하는 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치가 제공된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093162
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

이차원 구조의 전이금속 디칼코겐화합물(TMD)이 내부에 충전되고 가열되는 공간을 제공하는 반응로;
 상기 반응로와 배관연결되고 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)를 혼합하여 반응로 내부로 주입하는 기체 혼합부;
 상기 기체 혼합부로 일산화탄소(CO) 가스를 공급하는 제 1 기체공급부 및 이산화탄소(CO₂) 가스를 공급하는 제 2 기체공급부;
 상기 반응로의 외부 일측에 구비되어 상기 반응로 내부로 칼코겐 음이온을 공급하는 음이온 공급부;
 상기 반응로 후단에 구비되어 상기 반응로로부터 배출되는 생성 기체를 감지하는 생성물 감지부; 및
 상기 반응로 후단에 구비되어 산소 분압을 감지하는 산소 센서;를 포함하되,
 상기 생성물 감지부는,
 COX(X=칼코겐 원소)의 농도를 감지함으로써 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함의 양을 제어하는,
 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 산소 센서에 의해 감지된 산소 분압에 따라 일산화탄소 및 이산화탄소의 공급량을 조절하는 유량 제어부를 더 포함하는,
 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 반응로는,
 내부중공이 마련된 본체;
 상기 내부중공을 둘러싸도록 형성된 단열부재;
 상기 본체에 설치되어 설정온도로 가열되는 히팅부; 및
 상기 내부중공의 내측에서 환원가스 분위기가 형성되는 소정의 밀폐공간을 제공하는 내부 하우징과, 상기 내부 하우징의 밀폐공간을 통해 전이금속 디칼코겐화합물을 이송시키는 통기형 컨베이어;를 포함하는,
 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치로서, 보다 상세하게는, 전이금속 디칼코겐화합물의 음이온 빈자리결함을 생성시키거나 소멸시켜 준안정상으로서의 상 전이를 정밀하게 유도할 수 있는 제어 장치에

[0001]

대한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차원구조를 갖는 전이금속 디칼코겐화합물(TMDs) 물질 군은 적층수, 길이와 같은 구조적인 인자를 조절하면 밴드갭이 바뀌는 등 물성이 변화하기 때문에 전기화학, 전기, 광학분야에서 널리 응용되고 있다. 게다가 동소체가 존재하여 이를 조절하면 전기적 물성이 바뀌는데 이 또한 물성 제어의 자유도를 높여준다. 이차원 물질 중 특히 주목을 받는 MoS_2 의 경우에 S의 배열에 따라 준안정상인 1T 상과 안정상인 2H 상으로 구분될 수 있다. 2H 구조는 hexagonal 구조이며 반도체 특성을 보이는 반면, 1T 구조는 octahedral 구조로서 금속의 전기적 특성을 갖는다. 이를 제어해 반도체 소자, 전기화학적 촉매, 광학소자 등 다양한 분야에 응용된 바 있다.

[0003] 현재까지 연구된 TMDs 물질에서 상전이를 유도하는 방법으로는 Re, Tc 등과 같은 금속을 치환하여 도핑시켜 전자를 공급하는 방법, Li 과 같은 알칼리 금속을 이차원구조의 층간에 주입시켜 전자를 공급하는 방법, 플라즈몬을 활용하여 뜨거운 전자를 삽입하는 방법, 레이저를 활용한 국소적 가열 방법 등이 있다. 그러나, 위 방법 모두 불안정하거나, 시간이 오래 걸리는 등 문제점이 존재한다. 또한 대량생산에 부적합하여 실제 산업에 응용되기는 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상술한 문제점을 포함하여 다양한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, TMDs 물질에서 음이온을 제거하는 방식으로 상전이를 유도하고 음이온 빈자리결함을 정밀하게 제어할 수 있는 장치의 제공을 목적으로 한다.

[0005] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 이차원 구조의 전이금속 디칼코겐화합물(TMD)이 내부에 충전되고 가열되는 공간을 제공하는 반응로; 상기 반응로와 배관연결되고 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)를 혼합하여 반응로 내부로 주입하는 기체 혼합부; 상기 기체 혼합부로 일산화탄소(CO) 가스를 공급하는 제 1 기체공급부 및 이산화탄소(CO_2) 가스를 공급하는 제 2 기체공급부; 상기 반응로의 외부 일측에 구비되어 상기 반응로 내부로 칼코겐 음이온을 공급하는 음이온 공급부; 상기 반응로 후단에 구비되어 상기 반응로로부터 배출되는 생성 기체를 감지하는 생성물 감지부; 및 상기 반응로 후단에 구비되어 산소 분압을 감지하는 산소 센서;를 포함하는 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치가 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 산소 센서에 의해 감지된 산소 분압에 따라 일산화탄소 및 이산화탄소의 공급량을 조절하는 유량 제어부를 더 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 반응로는 내부중공이 마련된 본체, 상기 내부중공을 둘러싸도록 형성된 단열부재, 상기 본체에 설치되어 설정온도로 가열되는 히팅부 및 상기 내부중공의 내측에서 환원가스 분위기가 형성되는 소정의 밀폐공간을 제공하는 내부 하우징과, 상기 내부 하우징의 밀폐공간을 통해 전이금속 디칼코겐화합물을 이송시키는 통기형 컨베이어를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 생성물 감지부는, COX(X는 칼코겐 원소)의 농도를 감지함으로써 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함의 양을 제어할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 전이금속 디칼코겐화합물에 CO 및 CO_2 혼합 가스를 주입하여 반응을 유도하고 이 때 생성되는 음이온 빈자리 결함의 비율을 정밀하게 제어하는 장치를 제공할 수 있다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예들은 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 실시예로 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 의미로서 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, 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0013] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0014] 본 발명의 기술 사상에 의하면, 이차원 구조의 전이금속 디칼코겐화합물(TMD)이 내부에 충전되고 가열되는 공간을 제공하는 반응로(110); 반응로(110)와 배관연결되고 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)를 혼합하여 반응로(110) 내부로 주입하는 기체 혼합부(140); 기체 혼합부(140)로 일산화탄소(CO) 가스를 공급하는 제 1 기체공급부(120) 및 이산화탄소(CO₂) 가스를 공급하는 제 2 기체공급부(130); 반응로(110)의 외부 일측에 구비되어 반응로(110) 내부로 칼코겐 음이온을 공급하는 음이온 공급부(150); 반응로(110) 후단에 구비되어 반응로(110)로부터 배출되는 생성 기체를 감지하는 생성물 감지부(160); 및 반응로(110) 후단에 구비되어 산소 분압을 감지하는 산소 센서(170);를 포함하는 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치가 제공된다.
- [0015] 반응로(110)는 내부중공이 마련된 본체, 상기 내부중공을 둘러싸도록 형성된 단열부재, 및 상기 본체에 설치되어 설정온도로 가열되는 히팅부를 포함하고, 상기 내부중공의 내측에서 환원가스 분위기가 형성되는 소정의 밀폐공간을 제공하는 내부 하우징과, 전이금속 디칼코겐화합물에 빈자리결함이 형성되도록 상기 내부 하우징의 밀폐공간을 통해 전이금속 디칼코겐화합물을 이송시키는 통기형 컨베이어를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 전이금속 디칼코겐화합물(TMDs)은 MX₂ 형태의 화합물(M: 전이금속, X: 칼코겐 원소)로서, 예를 들어 CoS₂, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, WTe₂ 등일 수 있다. 본 명세서에는 이차원 구조의 전이금속 디칼코겐화합물(TMDs)로 CoS₂를 사용한 경우를 상정하여 설명하기로 한다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치에 반응로(110) 내부에 CoS₂를 충전시키고 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂) 혼합가스와 반응시킬 경우, S가 빠져나가면서 이황화코발트가 환원되고, CO는 황화카르보닐(COS)로 산화되어 반응로(110)에서 배출된다. CoS₂ 결정구조를 구성하는 S는 제거되면서, CoS₂ 내부에 황 원자 공극(S Vacancy)을 형성하게 된다. 황 원자 공극은 CoS₂ 결정격자 내에서 S 원자가 차지하는 격자점에 S가 빠져나간 빈 격자점을 의미한다.
- [0018] [반응식 1]
- [0019]
$$(1) \text{CoS}_2 + x \cdot \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CoS}_{2-x} + x \cdot \text{COS}(\text{g})$$
- [0020]
$$(2) \text{Ss}_x + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{V}_s + 2\text{e}^- + \text{COS}(\text{g})$$
- [0021] 상기 (1)에서, CoS_{2-x}는 CoS₂ 내에 x 만큼의 황 원자 공극이 존재하여, S의 양이 화학양론적인 값인 2에서 x 만큼 줄어든 상태를 뜻한다. 상기 (2)에서, V_s는 황 원자 공극을 의미한다.
- [0022] 제1 기체공급부(120)는 구체적으로 일산화탄소 가스를 반응로(110)로 공급하는 역할을 하며, 가스공급배관을 통해 반응로(110)로 일산화탄소를 이송할 수 있고, 일산화탄소의 유량이 사용자에게 의해 조절될 수 있도록 제 1 유량 제어부(Mass flow control, MFC, 121)가 연결될 수 있다. 또한, 제 2 가스공급부(130)는 기체상태의 이산화탄소(CO₂)를 공급하며, 이산화탄소(CO₂)의 유량이 사용자에게 의해 조절될 수 있도록 제 2 유량 제어부(131)가 연결될 수 있다. 유량 제어부(121, 131)를 통해 산소 센서(170)에 의해 감지되는 산소 분압에 따라 일산화탄소 및

이산화탄소의 공급량을 조절할 수 있다.

[0023] 음이온 공급부(150)는 칼코겐 음이온(S, Se, Te)을 기체상태로 반응로(110) 내부로 공급하기 위해 반응로(110)와 배관 연결될 수 있다. 음이온 공급부(150)에서 실시간으로 S 음이온을 공급함으로써 생성된 음이온 빈자리결함을 다시 없앨 수 있고, 다른 음이온 물질 (Se, Te 등)을 공급하여 공극을 채울 수도 있다.

[0024] 반응로(110)에서 생성된 반응생성물이 외부로 배출되기 위하여 배출관이 연결될 수 있다. 배출관을 통해 배출된 반응생성물의 농도를 감지하도록 반응로(110) 후단에 생성물 감지부(160)가 구비될 수 있다. 생성물 감지부(160)는 반응생성물의 COS 농도를 감지하여 CO 기체 공급량을 조절하고 코발트 황화물의 조성비를 제어할 수 있다.

[0025] 반응생성물은 기체의 종류에 따른 용해도와 확산도의 차이를 이용하여 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)로부터 COS를 분리하여 수득할 수 있으며, 고분자 소재로 이루어진 필터를 사용하거나, 분리막 필터를 이용하여 분리할 수 있다.

[0026] 산소 센서(170)는 열처리 중에 하기 반응식 2에 의한 반응의 평형압력에 해당되는 미량의 산소를 측정하고 제어함으로써 반응로(110) 내부에서의 CO 가스의 분압을 정확하게 제어할 수 있다.

[0027] [반응식 2]

[0028] $CO(g) + 1/2 O_2(g) = CO_2(g)$

[0029] 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 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

부호의 설명

[0030] 100 : 전이금속 디칼코겐화합물의 빈자리결함 제어 장치

110 : 반응로

120 : 제 1 기체공급부

121 : 제1 유량 제어부

130 : 제 2 기체공급부

131 : 제 2 유량 제어부

140 : 기체 혼합부

150 : 음이온 공급부

160 : 생성물 감지부

170 : 산소 센서

도면

도면1

100

