전기 방사를 이용한 1D / 2D 하이브리드 구조 고활성 MoS₂ / CNF 수소 발생 촉매의 합성 및 특성 분석

이정훈^{1,2} · 박유세^{1,2} · 장명제^{1,3} · 박성민^{1,2} · 이규환^{1,3} · 최우성¹ · 최승묵^{1,*} · 김양도^{2,*}

¹한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부

²부산대학교 재료공학과

³한국과학기술연합대학원대학교 신소재공학부

MoS₂/CNFs derived from Electrospinning and Heat treatment as the Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Solution

Jeong Hun Lee^{1,2}, Yoo Sei Park^{1,2}, Myeong Je Jang^{1,3}, Sung Min Park^{1,2},
Kyu Hwan Lee^{1,3}, Woo Sung Choi¹, Sung Mook Choi^{1,*}, and Yang Do Kim^{2,*}

¹Surface Technology Division, Korea Institute of Material Science(KIMS), Changwon 51508, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University(PNU), Busan 46241, Republic of Korea

³Advanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology(UST), Daejeon 34113, Republic of Korea

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) based electrocatalysts have been proposed as substitutes for platinum group metal (PGM) based electrocatalyst to hydrogen evolution reaction (HER) in water electrolysis. Here, we studied MoS₂/CNFs hybrid catalyst prepared by electrospinning method with heat treatment for polymer electrolyte membrane(PEM) water electrolysis to improve the HER activity. The physicochemical and electrochemical properties such as average diameter, crystalline properties, electrocatalytic activity for HER of synthesized MoS₂/CNFs were investigated by the Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Raman Spectroscopy (Raman) and Linear Sweep Voltammetry (LSV). The as spun ATTM/PVP nanofibers were prepared by sol-gel and electrospinning method. Subsequently, the MoS₂/CNFs was derived from reduction heat treatment of ATTM at the ATTM/PVP nanofibers and carbonization heat treatment. Synthesized MoS₂/CNFs electrocatalyst had an average diameter of 179±30 nm. We confirmed that the MoS₂ layers in MoS₂/CNF electrocatalyst consist of 3~4 layers from the Raman results. In addition, We confirmed that the MoS₂ layers in MoS₂/CNF catalyst consist of 7.47% octahedral 1T phase MoS₂, 63.77% trigonal prismatic 2H phase MoS₂ with 28.75% MoO₃ through the XRD, Raman and XPS results. It was shown that MoS₂/CNFs had the overpotential of 0.278 V at 10 mA/cm² and tafel slope of 74.8 mV/dec in 0.5 M sulfuric acid (H₂SO₄) electrolyte.

(Received September 3, 2018; Accepted October 17, 2018)

Keywords: hydrogen evolution reaction(HER), water electrolysis, electrospinning, MoS₂/CNF.

1. 서 론

전 세계 인구 증가와 과학 기술의 발달로 전 세계 에너

지 수요는 지속적으로 증가하는 추세이며, 이에 따른 화석
연료 소비량도 지속적으로 증가하고 있다. 하지만 전세계
화석 연료의 매장량은 유한하며, 화석 연료의 사용으로 발
생된 CO₂에 의한 지구 온난화 가속화 및 그에 따른 많은
환경 문제가 심각해지면서 파리 협약과 같은 온실 가스 감
축을 위한 신 기후체제가 등장하게 되었다. 따라서 이에
따른 온실 가스 감축 및 화석 연료를 대체할 수 있는 태
양열, 태양광, 풍력, 지열, 조력, 바이오 가스 등을 이용한
새로운 청정 에너지에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다

- 이정훈·박성민: 석사과정, 박유세·장명제: 박사과정, 이규환·최우성·최승묵: 연구원,
김양도: 교수

*Corresponding Author: Sung Mook Choi

[Tel: +82-55-280-3504, E-mail: akyzaky@kims.re.kr]

*Corresponding Author: Yang Do Kim

[Tel: +82-51-510-2478, E-mail: yangdo@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

[1,2]. 그 중 수소는 높은 에너지 변환 효율을 가지며 연소 시 온실 가스 및 SO_x , NO_x 가 발생하지 않는 친환경 에너지이고 지구에서 가장 풍부한 원소이기 때문에 많은 연구자들이 주목하고 있다. 전 세계에서 생산되는 수소 중 95%가 화석 연료(메탄) 개질을 이용하여 생산하며, 4%가 물의 전기 분해를 이용하여 생산하고 나머지 1%는 바이오매스나 광촉매를 이용하여 생산하고 있다. 현재 가장 널리 사용하는 수소 생산 방법인 화석 연료 개질법은 기존의 화석 연료를 원료로 하며, 개질 시 CO_2 가 발생한다는 단점을 가지고 있기 때문에 이를 대체하기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며, 그 중 고 순도의 수소를 온실 가스 발생 없이 신재생 에너지와 연계하여 대량으로 생산할 수 있는 물의 전기 분해에 관한 연구가 지속적으로 증가하는 추세이다 [3,4]. 물의 전기 분해를 이용한 수소 생산 방법은 크게 알칼라인 수전해(alkaline electrolysis)와 고분자 수전해(PEM electrolysis)로 나뉜다. 알칼라인 수전해는 상대적으로 가격이 저렴한 Fe, Co, Ni, Cu 등과 같은 비 귀금속을 이용한 촉매를 사용하기 때문에 상업적으로 널리 이용되고 있지만, 비교적 낮은 에너지 밀도와 낮은 수소 발생 효율을 보여주며 고 농도 알칼리 용액의 사용으로 인한 부식 문제로 유지 보수 비용이 많이 발생하는 단점이 있다 [5]. 고분자 수전해는 산성 조건에서 수소를 생산하며 상대적으로 가격이 비싼 Pt, Ir, Ru 등의 귀금속 촉매를 사용하는 단점이 있지만 수소 발생 효율과 에너지 밀도가 alkaline 법에 비해 월등히 높아 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 촉매에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 산성 용액에서 물의 전기 분해 반응이 진행되는 동안, 산화 전극(anode)과 환원 전극(cathode)에서 발생하는 반응은 다음과 같다.

수소 발생 반응 중 산성 용액 내부의 H^+ 이온이 전자를 얻어 수소 원자 형태를 띠고 전극 표면에 흡착하는 volmer 반응 후, 환원 전극에 흡착된 두 개의 수소 원자가 결합하는 tafel 반응 또는 환원 전극에 흡착된 수소 원자와 환원 전극 주변의 H^+ 이온이 만나 결합하는 heyrovsky 반응에 의해 수소가 발생한다 [6,7].

물의 전기 분해 과정에서 발생하는 과전압(overpotential) 중 수소와 산소 발생에 관한 과전압이 가장 크며, 수소 및 산소 발생 과전압을 최소화 하는 것이 물의 전기 분해의 효율을 높이기 위한 가장 큰 과제이다. Pt와 같은 귀금속 촉매는 산성 용액에서 용해되지 않으며 높은 촉매 활성을 보이지만 가격이 비싸고 매장량이 한정적이므로 귀금속 대비 가격이 비교할 수 없을 정도로 저렴한 Co, Ni, Cu와 같은 전이 금속을 이용한 metal sulfide, metal phosphate, metal selenide 등과 같은 촉매에 대한 연구가 지속적으로 보고되고 있다 [8-11]. 특히, Mo와 W이 S와 Se 등과 결합한 2D transition-metal dichalcogenides(TMDs)는 산성 용액에서 안정성을 가지며, 귀금속 촉매에 준하는 높은 활성을 나타내기 때문에 이에 대한 연구가 꾸준히 증가하고 있는 추세이다 [12-15]. 그 중 MoS_2 는 Pt를 대체할 수 있는 높은 활성을 가지는 촉매로써, MoS_2 층상 가장자리(edge site)의 Mo가 수소 발생 반응의 활성점(active site)이므로 bulk 상태일 때 보다 수 개의 층으로 구성된 나노 구조로 되어있을 때 보다 많은 활성점이 노출되어 높은 활성을 가지는 것으로 알려져 있다. 그리고 Xiaobin Fan *et al.*(2015)은 n-butylolithium intercalation 등을 이용한 구조 변형을 통해 2H 구조의 MoS_2 를 보다 많은 활성점이 노출된 형태의 1T 구조 MoS_2 로 합성하여 보다 높은 촉매 활성을 얻을 수 있다고 보고하였으며, 이와 연관된 연구 결과가 지속적으로 보고되고 있다 [16-19].

나노 섬유는 나노 미터 직경의 실 형태로써 단일 나노 섬유의 직경은 수 나노 미터에서 수 백 나노 미터 범위에 해당하며 나노 섬유를 구성하는 물질의 입자 크기에 의존한다. 이러한 나노 섬유는 사람의 머리카락의 1000배에 달하는 표면적을 갖고 있어 나노 촉매, 여과 필터, 인공 장기 지지체 등의 적용 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다 [20-23]. 나노 섬유를 합성하는 방법에는 자기 조립법(self-assembly), 주형 합성법(template synthesis), 상 분리법(phase separation), 수열 합성법(hydrothermal processing), 전기 방사법(electrospinning) 등이 있다 [24-27]. 그 중 전기 방사(electrospinning)는 고분자 용액 및 고분자 용융물에 전기장을 가하여 원하는 형태와 조성의 나노 섬유를 쉽고 간단하게 대량 생산 할 수 있는 방법이며, 전기 방사를 이용하여 합성한 나노 섬유는 큰 표면적과 균일한 내부 구조를 가지기 때문에 전극 재료와 에너지 저장 재료, 분리막, 인공 장기 지지체 등에 적용하기 위한 연구가 지속적으로 보고되고 있다. 전기 방사 장치는 분사 펌프(injection pump)와 노즐(nozzle), 접지된 집진판(grounded collector), 고전압 전원 공급 장치(high-voltage power supply)로 구

성된다. 일정한 속도로 노즐 끝에 공급된 전구체 용액은 반구형 방울을 형성하며 매달리게 되는데, 이 때 전기장을 부여하면 방울 표면에 전기적 척력과 외부 공기층의 전기력이 배향되어 원추형의 테일러 콘(Taylor cone)이 형성된다. 그리고 임계 강도의 전기장에서 테일러 콘(Taylor cone) 내의 반발 전기력이 표면 장력을 극복하게 되면 하전된 고분자 용액의 제트가 테일러 콘 끝에서 방출되어 접지된 집진판에 수집된다. 전기 방사는 손쉽게 원하는 형태의 균일한 나노 섬유를 대량으로 얻을 수 있지만 이를 위해서는 전구체 용액의 농도와 점도, 표면장력, 전기 전도도와 같은 특성과 전구체 용액의 공급 속도, 전구체 용액에 가하는 전압의 세기, 노즐과 집진판과의 거리(tip to collector distance), 온도와 습도와 같은 방사 환경을 제어할 필요가 있다 [28-30].

본 연구에서는 전기 방사를 이용하여 층상 구조의 MoS_2 가 탄소 나노 섬유(carbon nanofiber, CNF)의 표면 및 내부에 결합된 형태로 층상 구조 MoS_2 의 활성점 노출을 극대화하여 높은 활성을 가지는 HER 촉매를 합성하고자 하며 구조적, 물리화학적, 전기화학적 특성을 분석하여 HER 촉매로서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

MoS_2/CNF 와 MoS_2/C 를 합성하기 위해 Ammonium tetrathiomolybdate(ATTM, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$), 99.97%, Sigma Aldrich)를 전구체로 사용하였다. 고분자는 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw ~1,300,000, Sigma Aldrich)을, 카본 파우더는 Vulcan XC-72R(Carbot Corporation)을 사용하였으며 용매는 N,N-Dimethylformamide(DMF, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, JUNSEI Chemical)를 사용하였다. MoS_2/CNF 와 MoS_2/C 의 구조적, 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 Molybdenum(IV) sulfide Nanopowder(MoS_2 NP, 90 nm diameter, 99%, Sigma Aldrich), Pt/C(40 wt%, Alfa Aesar) 상용 촉매와 비교하였다.

본 연구에서는 그림 1의 (a)에서 도식화 한 것과 같이 전기 방사와 열처리를 통하여 MoS_2/CNF 를 합성하였다. 전기 방사에 사용된 전구체 용액은 DMF 5 ml에 ATTM 0.948 g을 넣고 24 시간 동안 교반하여 완전히 용해한 후, PVP 0.6555 g을 넣고 12 시간 동안 교반하여 완전히 용해하여 제조하였다. 제조한 전구체 용액을 17 gage tip이 연결된 5 ml 주사기에 넣은 후 전기 방사 장치에 연결하였다. 주사기의 tip과 드럼 콜렉터(drum collector)의 거리는 10 cm이며, 드럼 콜렉터의 회전 속도는 800 rpm이다. 용액

Fig. 1. Schematic illustration of synthesis methods : (a) MoS_2/CNF , (b) MoS_2/C .

의 공급 속도는 $10.5 \mu\text{L}/\text{min}$ 이며, 용액에 인가된 전압은 16.5 kV이다. 위의 조건으로 온도와 습도가 25°C , 18%로 유지되는 항온-항습실에서 3 시간 동안 알루미늄 호일 위에 전기 방사하여 ATTM/PVP NF를 합성하였다. 합성한 ATTM/PVP NF를 두 단계의 열처리 과정을 통해 MoS_2/CNF 로 합성하였다. 첫 번째 단계로 15% H_2 + 85% Ar 분위기에서 승온 속도를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 450°C 로 2 시간 동안 열처리하여 아래의 식에 표현한 S 환원 과정을 통해 ATTM을 MoS_2 로 변환하였다 [31].

첫 번째 열처리가 끝난 후, 400°C 까지 냉각하고 Ar 분위기에서 승온 속도를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 800°C 로 6 시간 동안 열처리 함으로써 PVP를 흑연화(carbonization)하여 CNF로 변환하였다.

MoS_2/C 는 그림 1의 (b)에서 도식화 한 것과 같이 ATTM 0.948 g을 5 ml DMF에 넣고 24 시간 동안 교반하여 완전히 용해 한 후, 카본 파우더 0.4343 g을 넣고 24 시간 동안 교반하여 완전히 분산하였다. 제조한 전구체 용액을 오븐에 넣고 공기 중에서 100°C 로 36 시간 이상 충분히 건조하여 ATTM/C를 합성하였다. 합성한 ATTM/C를 15% H_2 + 85% Ar 분위기에서 450°C 로 2 시간 동안 열처리하여 MoS_2/C 를 합성하였다.

합성한 MoS_2/CNF , MoS_2/C 와 MoS_2 NP의 형상을 주사 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JEOL-7001F)를 이용하여 확인하였다. 그리고 MoS_2/CNF , MoS_2/C , MoS_2 NP의 결정성 분석을 위해 X-ray 회절 분석(X-ray diffractometer, XRD)과 라만 분광 분석(Raman spectroscopy, Raman), X-ray 광전자분광분석(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS)을 수행하였다. X-ray 회절 분석(D/MAX 2500, Rigaku)은 Cu 타겟을 사용하여 40 kV, 250 mA로 $10 \sim 90^\circ(2\theta)$ 에서 0.05 $^\circ/\text{s}$ 의 스캔

속도로 측정하였고, 라만 분광 분석(NRS-3300, JASCO)은 여기 파장을 532.24 nm로 하여 300 ~ 2000 cm^{-1} 영역에서 측정하였다. XPS(K-alpha, Thermo VG Scientific)는 Al K($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) x-ray 광원을 이용하여 측정하였다.

MoS_2/CNF , MoS_2/C 와 MoS_2 NP의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 3전극 셀을 구성하여 electrochemical workstation(VSP, Biologic, France)에서 선형 주사 전압-전류법(linear sweep voltammetry, LSV)을 수행하여 Pt/C와 비교하였다. 13.5 mg의 MoS_2/CNF , MoS_2/C , MoS_2 NP와 Pt/C를 각각 1 mL의 EtOH에 넣고 5 wt% Nafion / EtOH solution 16.62 μL 를 추가하여 촉매 잉크를 제조하였다. 기준 전극은 Ag/AgCl 전극(saturated KCl), 상대 전극은 graphite rod를 사용하였고 작업 전극은 glassy carbon 전극(Rotating Disk Electrode, RDE)위에 단위 면적당 0.332 mg/cm^2 의 촉매를 담지하여 사용하였으며 회전 속도를 2500 rpm으로 N_2 퍼지하여 용존 산소를 제거한 0.5 M H_2SO_4 용액에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전기 방사와 두 번의 열처리 과정을 통해 합성한 MoS_2/CNF , 전구체 용액을 건조한 후 얻은 파우더를 열처리하여 얻은 MoS_2/C 와 전기 화학적 특성 비교를 위한 상용 MoS_2 NP의 X-ray 회절 패턴 결과이다. MoS_2 NP의 결과에서 육방정 구조를 갖는 2H- MoS_2 의 피크와 동일한 피크들을 확인하였다(JCPDS # 75-1539). MoS_2/CNF 의 회절 패턴에서 2H- MoS_2 의 (002)면 피크가 14.45°에서 주도적으로 나타나며 (101)면과 (110)면 피크가 33.40°와 59.05°에서 나타나는 것을 확인하였고 Graphite의 (110)면 피크를 26.2°에서 관찰할 수 있었다(JCPDS # 08-8812). MoS_2/C 의 회절 패턴에서 2H- MoS_2 의 (002)면 피크가 14.02°에서 주도적으로 나타나며 (101), (103), (110), (108)면 피크가 14.02°, 33.38°, 39.44°, 58.78°, 70.12°에서 나타남을 관찰할 수 있었고, Graphite의 (110)면 피크를 24.88°에서 확인할 수 있었다. MoS_2/CNF 와 MoS_2/C 의 2H- MoS_2 피크 강도를 비교하였을 때, MoS_2/C 의 피크 강도가 MoS_2/CNF 의 피크 강도 보다 강한 것은 MoS_2/CNF 의 MoS_2 가 MoS_2/C 의 MoS_2 보다 더 작고 얇은 층상 구조로 형성되어있기 때문으로 사료된다 [32].

그림 3의 (a)와 (b)는 MoS_2/CNF , MoS_2/C 와 MoS_2 NP의 라만 분광 분석을 통해 얻은 스펙트럼을 나타낸 것이다. (a)에서 MoS_2/CNF 와 MoS_2/C 의 스펙트럼에서 amorphous carbon에 관한 D band와 crystalline graphitic

Fig. 2. XRD patterns of MoS_2/CNF , MoS_2/C , MoS_2 NP.

Fig. 3. Raman spectra of MoS_2/CNF , MoS_2/C , MoS_2 NP. (a) Full scan spectra in 250 to 2000 cm^{-1} , (b) high resolution in 300 to 500 cm^{-1}

carbon에 관한 G band를 각각 1359.8 cm^{-1} 와 1590.0 cm^{-1} , 1338.3 cm^{-1} 와 1579.3 cm^{-1} 에서 확인하였다 [33,34]. D. Mattia *et al.*의 연구에 따르면 CNF의 흑연화 정도가 증가함에 따라 CNF의 전기 전도도가 증가한다고 보고하였으며, Beibei Wang *et al.*은 MoS_2 sheet의 담지체로 이용된 carbon sheet의 D band와 G band의 강도 비(I_D/I_G)를 통해 carbon의 흑연화 정도를 비교하여 그에 따른 촉매의 활성의 정도를 비교하였다. MoS_2/CNF 의 I_D/I_G 값은 1.03이고 MoS_2/C 의 I_D/I_G 값은 1.02로 이전에 보고된 MoS_2 와 carbon이 결합된 수소 발생 반응 촉매보다 높은 전하 이동 속도를 가지는 것을 확인하였다 [35,36]. (a)의 MoS_2 NP 라만 스펙트럼의 372.7 cm^{-1} , 399.0 cm^{-1} 에서 2H- MoS_2 의 Mo-S-Mo 결합 진동으로 인한 A_{1g} peak와 E'_{2g} 피크를 관찰하였고, 라만 분광 분석 시 laser 조사로 형성된 MoO_3 의 O=Mo=O 결합 진동으로 인한 B_{3g} , $\text{Mo}_2\text{-O}$ 결합 진동으로 인한 B_{1g} , $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ 결합 진동으로 인한 A_{1g} 와 B_{1g} 에 관한 피크를 각각 278 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 898 cm^{-1} 에서 확인하였다 [37,38]. 그리고 (a)와 (b)의

MoS₂/CNF 라만 스펙트럼에서 2H-MoS₂의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크를 각각 374.0 cm⁻¹, 396.7 cm⁻¹에서 확인하였고, MoS₂/C의 라만 스펙트럼에서 2H-MoS₂의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크를 각각 375.4 cm⁻¹, 400.0 cm⁻¹에서 관찰하였다. MoS₂ NP와 MoS₂/CNF, MoS₂/C의 라만 스펙트럼에서 2H-MoS₂의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크의 강도를 비교하였을 때, MoS₂ NP에 비해 MoS₂/CNF와 MoS₂/C의 피크 강도가 매우 약함을 관찰 할 수 있다. 이는 MoS₂/CNF와 MoS₂/C를 15 % H₂ + 85 % Ar 분위기에서 450 °C로 2 시간 동안 열처리하는 과정에서 ATTМ이 MoS₂로 환원될 때, MoS₂/CNF와 MoS₂/C의 CNF와 Carbon이 MoS₂ 층상의 응집을 방지하여 보다 더 얇고 작은 MoS₂ 층상 구조를 형성할 수 있었기 때문으로 사료된다 [39]. MoS₂의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크 간의 wavenumber 차이를 이용하여 MoS₂를 구성하고 있는 층상의 수를 계산할 수 있다. MoS₂/CNF의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크 간의 차이는 22.7 cm⁻¹ 이므로 2~3개의 층상으로, MoS₂/C의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크 간의 차이는 24.6 cm⁻¹로 6개의 층상으로 구성되어 있다. 그리고 MoS₂ NP의 A_{1g} 피크와 E_{12g} 피크 간의 차이는 26 cm⁻¹로 벌크 상태의 MoS₂임을 알 수 있었다 [40].

MoS₂/CNF와 MoS₂/C의 열처리 전·후 형상과 MoS₂ NP의 형상을 주사 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. (a)는 열처리 전 ATTМ/PVP의 SEM 이미지이고 (b)는 MoS₂/CNF의 SEM 이미지이다. ATTМ/PVP는 길고 비드(bead)가 없는 완벽한 나노 섬유의 형태를 보이지만 직경이 다소 균일하지 않다. 그리고 ATTМ/PVP를 열처리하여 얻은 MoS₂/CNF는 ATTМ/PVP와 동일하게 완벽한 나노 섬유의 형태를 보이며 ATTМ/PVP보다 균일한 직경을 가짐을 확인 할 수 있었다. 또한 ATTМ/PVP의 평균 직경은 294(±60) nm, MoS₂/CNF의 평균 직경은 179(±30) nm이며 평균 직경이 39% 감소하였다. 이는 ATTМ/PVP를 Ar 분위기에서 400 °C로 6시간 동안 열처리하여, PVP 흑연화를 통해 CNF로 합성하는 과정에서 PVP 내부의 일부 carbon이 oxide와 만나 CO₂로 제거되었기 때문이다 [41]. (c)는 열처리 전 ATTМ/C의 SEM 이미지를 나타내었고 (d)는 MoS₂/C의 SEM 이미지를 나타내었다. ATTМ/C는 수 십에서 수 백 nm의 다양한 입도를 가진 ATTМ 입자가 카본 파우더 위에 충분히 분산되어 담지된 형태를 띄고 있다. MoS₂/C는 열처리를 통해 ATTМ으로부터 환원된 MoS₂ 입자가 carbon 위에 담지되어 있으며, 열처리 후 MoS₂ 입자의 입도는 열처리 전 ATTМ 입자 보다 균일한 것을 확인하였다. (e)는 상용 MoS₂/NP이며, 얇은 판상 형태를 지니고 있고 입도가 매우 균일하지 않음을 확인 관찰하였다.

Fig. 4. SEM image of (a) ATTМ/PVP, (b) MoS₂/CNF, (c) ATTМ/C, (d) MoS₂/C, (e) MoS₂ NP.

그림 5는 MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP의 결정성을 확인하기 위해 TEM 분석한 결과이다. (a)는 MoS₂/CNF의 TEM 이미지이며, CNF 외부에 층상 구조의 MoS₂가 노출되어 있음을 관찰하였고, 노출된 층상 구조 MoS₂의 면간 거리는 0.687 nm로 문헌상에 보고된 2H-MoS₂ (002)면의 면간 거리와 유사함을 확인하였다 [42]. (d)는 MoS₂/CNF의 SAED 패턴 결과이며, 그림 2의 MoS₂/CNF 결과에서 확인하였던 2H-MoS₂의 (002)면, (101)면, (110)면과 graphite의 (110)면을 확인하였다. (b)는 MoS₂/C의 TEM 이미지이며, 카본 파우더 위에 MoS₂ 나노 입자가 담지된 것을 관찰하였고, MoS₂ 나노 입자 내부의 층상 구조 MoS₂의 면간 거리는 0.677 nm로 2H-MoS₂ (002)면의 면간 거리와 유사함을 확인하였다. (e)는 MoS₂/C의 SAED 패턴 결과이며, 그림 2의 MoS₂/C의 XRD 결과와 동일하게 2H-MoS₂의 (002)면, (101)면, (110)면과 graphite의 (110)면을 확인하였다. (c)는 MoS₂ NP의 TEM 이미지이며, 육방정 구조를 형성하고 있는 2H-MoS₂를 관찰하였다. (f)는 MoS₂ NP의 SAED 패턴 결과이며, 2H-MoS₂의 (200)면, (110)면, (100)면을 관찰하였다 [43]. 이와 같이 TEM 이미지, SAED 패턴 분석을 통해서 CNF와 Carbon 담지체 상에 2H-MoS₂가 층상 구조로 균일하게 형성된 것을 확인하였다.

Fig. 5. TEM image of (a) MoS₂/CNF, (b) MoS₂/C, (c) MoS₂ NP and their SAED result. (d) MoS₂/CNF, (e) MoS₂/C, (f) MoS₂ NP.

각각의 합성 방법에 따른 MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP의 MoS₂에 대한 촉매 표면의 정성 및 정량적 분석을 위해 XPS 분석을 실시한 결과를 그림 6에 나타내었다. (a)는 MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP의 Mo 3d 스펙트럼이다. MoS₂/CNF의 Mo 3d 스펙트럼의 229.58 eV와 232.78 eV에서 2H-MoS₂의 Mo⁴⁺ 피크를 관찰하였으며, 229.03 eV와 232.18 eV에서 1T-MoS₂의 Mo⁴⁺ 피크를 확인하였고, 232.98 eV와 235.88 eV에서 MoO₃의 Mo⁶⁺ 피크를 확인하였다 [44,45]. MoS₂/CNF 3d 스펙트럼에서의 2H-MoS₂ 피크, 1T-MoS₂ 피크, MoO₃ 피크의 면적 비를 이용하여 MoS₂/CNF를 구성하는 2H-MoS₂, 1T-MoS₂, MoO₃ 비를 계산하였을 때, 2H-MoS₂는 63.77%, 1T-MoS₂는 7.47%, MoO₃는 28.75%로 확인하였다. 앞선 그림 2, 그림 3, 그림 5의 XRD, Raman, TEM 분석 결과에서 1T-MoS₂의 존재를 확인 할 수 없었지만 XPS 분석 결과에서 1T-MoS₂의 존재를 확인 할 수 있는데, 이는 1T-MoS₂의 양이 2H-MoS₂에 비해 훨씬 적기 때문으로 사료된다. MoS₂/C의 Mo 3d 스펙트럼의 229.63 eV, 232.78 eV에서 2H-MoS₂의 Mo⁴⁺ 피크를 관찰하였고 233.03 eV, 236.18 eV에서 MoO₃의 Mo⁶⁺ 피크를 관찰하였다. MoS₂/C 3d 스펙트럼에서의 2H-MoS₂ 피크, MoO₃ 피크의 면적 비를 이용하여 MoS₂/C를 구성하는 2H-MoS₂, MoO₃ 비를 계산하였을 때, 2H-MoS₂는 75.00%, MoO₃는 25.00%로 확인하였다. MoS₂ NP의 Mo 3d 스펙트럼의 229.63 eV, 232.78 eV에서 2H-

Fig. 6. The XPS spectra of Mo 3d (a) and S 2p (b) on the MoS₂/CNF, MoS₂/C, and MoS₂ NP.

MoS₂의 Mo⁴⁺ 피크를 확인하였고, 232.78 eV, 235.73 eV에서 MoO₃의 Mo⁶⁺ 피크를 관찰하였다. MoS₂ NP 3d 스펙트럼에서의 2H-MoS₂ 피크, MoO₃ 피크의 면적 비를 이용하여 MoS₂/NP를 구성하는 2H-MoS₂, MoO₃ 비를 계산하였을 때, 2H-MoS₂는 81.48%, MoO₃는 18.52%로 확인하였다. (b)는 MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP의 S 2p 스펙트럼이다. MoS₂/CNF의 S 2p 스펙트럼의 162.48 eV, 163.68 eV에서 2H-MoS₂의 S⁻² 피크를 관찰하였고, 162.08 eV, 163.23 eV에서 1T-MoS₂의 S⁻² 피크를 관찰하였

Fig. 7. (a) Linear sweep voltammetry (LSV) polarization curves and (b) Tafel plots for hydrogen evolution reaction (HER) of MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP, and Pt/C.

다 [46,47]. MoS₂/C의 S 2p 스펙트럼의 162.48 eV, 163.68 eV와 MoS₂ NP의 S 2p 스펙트럼의 162.48 eV, 163.68 eV에서 각각 2H-MoS₂의 S²⁻ 피크를 관찰하였다.

MoS₂/CNF와 MoS₂/C의 수소 발생 반응 촉매 성능 평가를 위해 N₂ 퍼징한 0.5 M H₂SO₄에서 전기화학적 특성을 평가하여 그림 7에 나타내었다. (a)는 0.02 V에서 -0.4 V(vs. RHE)까지 선형 주사 전압-전류법을 이용하여 테스트한 결과이다. 전류 밀도가 10 mA/cm²일 때 MoS₂/CNF, MoS₂/C와 Pt/C의 과전압은 각각 -0.278 V, -0.325 V, -0.037 V이며 MoS₂ NP는 촉매 활성이 미미하여 측정 전압 범위 내에서 전류가 10 mA/cm²에 도달하지 못하였다. Pt/C에 준하는 HER 활성을 나타내지 않았지만, 본 연구에서 합성한 MoS₂ 촉매 중 MoS₂/CNF의 HER 성능이 가장 우수함을 확인하였다. (b)는 (a)의 결과로부터 타펠 기울기(tafel slope)를 계산한 결과이다. 타펠 기울기는 아래의 식을 이용하여 계산하였으며 R은 8.314 J/K·mol, α는 0.5, F는 96485 C/mol로 계산하였다.

$$\eta = b \log(i/i_0), \text{ where } b = RT/\alpha nF$$

η : overpotential

b : tafel slope

i : current density

i₀ : exchange current density

R : gas constant

α : symmetry factor

F : Faraday constant

타펠 기울기는 수소 발생 반응 메커니즘과 연관되어 타펠 기울기(b)가 작을수록, 교환 전류 밀도(i₀)가 작을수록 수소 발생 반응에 관한 과전압(η)이 작아져 더 좋은 촉매 성능을 가진다고 평가할 수 있다[48]. MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP

의 타펠 기울기는 각각 -74.8 mV/dec, -82.2 mV/dec, -79.6 mV/dec이며, Pt/C의 타펠 기울기는 -22.2 mV/dec이므로 Pt/C를 제외한 본 연구의 수소 발생 반응 촉매 중 MoS₂/CNF가 가장 높은 활성을 나타내었다. 금속 특성을 보이는 1T 구조의 MoS₂가 반도체 특성을 보이는 2H 구조 MoS₂보다 높은 촉매 활성을 보이기 때문에 표면에 7.47%의 1T 구조 MoS₂를 포함하는 MoS₂/CNF 촉매가 가장 높은 활성을 보였고 합성 방법 최적화를 통해 1T 구조 MoS₂의 함량을 증가시키면 보다 높은 활성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다 [49,50].

4. 결 론

본 연구에서는 MoS₂/CNF 촉매를 전기방사와 두 단계의 열처리를 통하여 합성하였으며, MoS₂/C, MoS₂ NP와 비교하였다. 전기방사를 통하여 직경이 294 nm인 ATT/M/PVP를 합성하였으며, S 환원 열처리와 PVP 탄화 열처리를 통하여 직경이 179 nm인 MoS₂/CNF를 합성하였다. XRD, Raman 분석 결과를 통하여 MoS₂/CNF에 2~3개의 층으로 구성된 층상 구조 MoS₂가 존재함을 확인하였다. 또한, XPS 결과를 통해 MoS₂/CNF가 7.47%의 1T-MoS₂, 63.77%의 2H-MoS₂와 28.75%의 MoO₃로 이루어진 것을 확인하였으며, 이는 2H-MoS₂에 비하여 1T-MoS₂가 미량이라도 XRD 분석과 Raman 분석에서 확인할 수 없었을 것으로 사료된다. 결론적으로 MoS₂/CNF, MoS₂/C, MoS₂ NP의 촉매 성능을 비교하였을 때, MoS₂/CNF가 -10 mA/cm²에서 -0.278 V의 과전압을 나타냄으로써 촉매 성능이 가장 우수함을 확인하였고, 이는 2~3개의 작은 수의 층으로 구성되었으며 다른 촉매와 달리 1T-MoS₂가 포함된 층상 구조의 MoS₂가 결합하여 CNF 표면을 덮어 높은 활성점을 확보하였기 때문이다.

ACKNOWLEDGMENT

논문은 2017년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국 산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 연구임 (10067622, 나노구조 촉매 전극을 이용한 전기화학적 고농도 폐수처리 기술개발)

REFERENCES

1. E. S. Shuba and D. Kifle, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **81**, 743 (2018).
2. I. Dincer and C. A. Car, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 11094 (2015).

3. S. E. Hosseini and M. A. Wahid, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **57**, 850 (2016).
4. A. Valente, D. Iribarren, and J. Dufour, *Int. J. Cycle. Assess.* **22**, 346 (2017).
5. K. Zeng and D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307 (2010).
6. J. Wang, F. Xu, H. Jin, Y. Chen, and Y. Wang, *Adv. Mater.* **29**, 1605838 (2017).
7. X. Zou and Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5148 (2015).
8. E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, and R. E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5427 (2014).
9. X. Long, G. Li, Z. Wang, H. Zhu, T. Zhang, S. Xiao, and S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11900 (2015).
10. A. Han, H. Zhang, R. Yuan, H. Ji, and P. Du, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9**, 2240 (2017).
11. C. Xia, H. Liang, J. Zhu, U. Schwingenschlögl, and H. N. Alshareef, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602089 (2017).
12. D. Hou, W. Zhou, X. Liu, K. Zhou, J. Xie, G. Li, and S. Chen, *Electrochim. Acta.* **166**, 26 (2015).
13. D. Voiry, J. Yang, and M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **28**, 6197 (2016).
14. Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, and H. Zhang, *Adv. Mater.* **28**, 1917 (2016).
15. M. Zou, J. Chen, L. Xiao, H. Zhu, T. Yang, M. Zhang, and M. Du, *J. Mater. Chem. A.* **3**, 18090 (2015).
16. T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, and I. Chorkendorff, *Science* **317**, 100 (2007).
17. Q. Tang and D. E. Jiang, *Acs Catal.* **6**, 4953 (2016).
18. Y. Yu, S. Y. Huang, Y. Li, S. N. Steinmann, W. Yang, and L. Cao, *Nano lett.* **14**, 553 (2014).
19. X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun, Y. C. Li, M. A. T. Nguyen, and T. E. Mallouk, *Nano lett.* **15**, 5956 (2015).
20. R. Vasita and D. S. Katti, *Int. J. Nanomed.* **1**, 15 (2006).
21. G. Hu, F. Nitze, H. R. Barzegar, T. Sharifi, A. Mikołajczuk, C. W. Tai, and T. Wågberg, *J. Power Sources* **209**, 236 (2012).
22. P. Q. Pham, U. Sharma, and A. G. Mikos, *Tissue Eng.* **12**, 1197 (2006).
23. S. H. Chung, P. Han, R. Singhal, V. Kalra, and A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500738 (2015).
24. Z. Wei, M. Wan, T. Lin, and L. Dai, *Adv. Mater.* **15**, 136 (2003).
25. L. T. Song, Z. Y. Wu, F. Zhou, H. W. Liang, Z. Y. Yu, and S. H. Yu, *Small* **12**, 6398 (2016).
26. S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1140 (2009).
27. T. Ichimori, K. Mizuma, T. Uchida, S. Yamazaki, and K. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 1282 (2013).
28. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223 (2003).
29. A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5670 (2007).
30. A. Rogina, *Appl. Surf. Si.* **296**, 221 (2014).
31. S. Liu, X. Zhang, H. Shao, J. Xu, F. Chen, and Y. Feng, *Mater. Lett.* **73**, 223 (2012).
32. M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, and J. A. Planell, *Biomaterials* **25**, 3453 (2004).
33. W. Li, L. S. Zhang, Q. Wang, Y. Yu, Z. Chen, C. Cao, and W. G. Song, *J. Mater. Chem.* **22**, 15342 (2012).
34. M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9187 (2011).
35. B. Wang, Y. Xia, G. Wang, Y. Zhou, and H. Wang, *Chem. Eng. J. (Amsterdam. Neth.)* **309**, 417 (2017).
36. D. Mattia, M. P. Rossi, B. M. Kim, G. Korneva, H. H. Bau, and Y. Gogotsi, *J. Mater. Chem. B.* **110**, 9850 (2006).
37. J. Y. Wu, M. N. Lin, L. D. Wang, and T. Zhang, *J. Nanomater.* **2014**, 107 (2014).
38. D. E. Diaz-Droguett, R. El Far, V. M. Fuenzalida, and A. L. Cabrera, *Mater. Chem. Phys.* **134**, 631 (2012).
39. H. Dong, C. Liu, H. Ye, L. Hu, B. Fugetsu, W. Dai, and X. Zhang, *Sci. Rep.* **5**, 17542 (2015).
40. S. Patil, A. Harle, S. Sathaye, and K. Patil, *Cryst. Eng. Comm.* **16**, 10845 (2014).
41. S. H. Lee, C. Tekmen, and W. M. Sigmund, *Mater. Sci. Eng. A.* **398**, 77 (2005).
42. Y. Lu, X. Yao, J. Yin, G. Peng, P. Cui, and X. Xu, *RSC Adv.* **5**, 7938 (2015).
43. D. Wang, X. Zhang, S. Bao, Z. Zhang, H. Fei, and Z. Wu, *J. Mater. Chem. A.* **5**, 2681 (2017).
44. S. K. Kim, W. Song, S. Ji, Y. R. Lim, Y. B. Lee, S. Myung, and S. S. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **425**, 241 (2017).
45. A. Ambrosi, Z. Sofer, and M. Pumera, *Chem. Commun.* **51**, 8450 (2015).
46. Y. Pi, Z. Li, D. Xu, J. Liu, Y. Li, F. Zhang, and X. Fan, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 5175 (2017).
47. Y. Xia, B. Wang, X. Zhao, G. Wang, and H. Wang, *Electrochim. Acta.* **187**, 55 (2016).
48. L. Liao, S. Wang, J. Xiao, X. Bian, Y. Zhang, M. D. Scanlon, and H. H. Girault, *Energy Environ. Sci.* **7**, 387 (2014).
49. Y. C. Chen, A. Y. Lu, P. Lu, X. Yang, C. M. Jiang, M. Mariano, and L. J. Li, *Adv. Mater.* **29**, 1703863 (2017).
50. M. Metikoš-Huković, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **249**, 172 (2006).