(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0040687
(43) 공개일자 2020년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/04 (2006.01) *B01J 27/057* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 27/04 (2013.01)
B01J 27/0573 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0125329
(22) 출원일자 2019년10월10일
심사청구일자 2019년10월10일
(30) 우선권주장
1020180120368 2018년10월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
한병찬
서울특별시 서대문구 연희로32길 48, 108동 203호(연희동, 연희동성원아파트)
황지민
서울특별시 송파구 올림픽로 99, 148동 603호(잠실동, 잠실엘스)
강준희
서울특별시 양천구 목동중앙서로7다길 38, 102호(목동)
(74) 대리인
특허법인다나

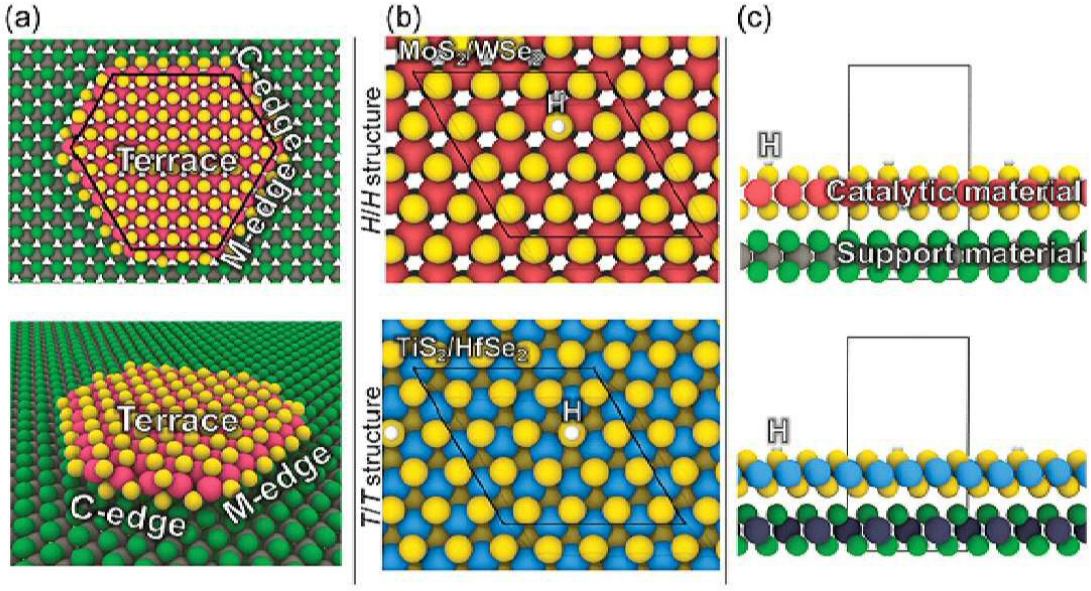
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **수소 발생 촉매 구조체 및 그 설계방법**

(57) 요 약

본 발명은 백금의 사용량을 극소화하면서도 종래의 촉매와 동등하거나 개선된 전기화학적 성능을 구현할 수 있는 촉매 구조체 및 그 설계방법을 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013M3A6B1078882
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어사업
연구과제명 Materials Computation
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20173010032080
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 3상분리형 촉매층 기반 연료전지 성능 및 내구성 향상
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며,

상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응용 촉매 구조체:

[화학식 1]

AB_2

상기 화학식 1에서 A는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, B는 S 및 Se로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

촉매 구조체의 접착 에너지는 0.4 eV 이하이며,

수소 흡착 전후의 촉매 구조체의 접착 에너지의 차이(ΔE_{adh})는 -100 meV/M atom 내지 20 meV/ Matom인 것인 수소발생반응용 촉매 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

촉매 구조체의 평면부(terrace) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H*})의 절대값은 0.11 eV 이하인 것인 수소발생반응용 촉매 구조체.

청구항 4

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며, 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응용 촉매 구조체를 설계하는 단계; 및

(b) 상기 촉매 구조체의 수소발생반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계;를 포함하는 수소발생반응용 촉매 구조체의 설계방법:

[화학식 1]

AB_2

상기 화학식 1에서 A는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, B는 S 및 Se로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

단계 (b)는, (b1) 촉매 구조체를 평면부(terrace), 금속 에지(M-edge) 및 칼코게나이드 에지(C-edge)로 구분하

는 단계; 및

(b2) 상기 평면부, 금속 에지 및 칼코게나이드 에지에서 수소발생반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계;를 포함하는 수소발생반응용 촉매 구조체의 설계방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소 발생 촉매 구조체 및 그 설계방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수소는 산업 및 기반 시설을 유지하거나 차세대 수소연료전지 자동차를 구동하기 위한 에너지원으로 중요하다. 따라서, 수소에 대한 수요는 향후 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 종래 수소 발생 촉매에서 가장 우수한 성능을 보이는 것은 백금 촉매이나, 비싼 가격으로 인해 많은 용량의 수소를 발생시키고 다양한 분야에 널리 적용하기에는 한계가 있다.

[0004] 종래 백금 촉매의 문제를 해결함과 동시에 최근 증가하고 있는 수요를 충족시키기 위해, 에너지 변환 차원에서 광 촉매를 이용한 물 분해를 통한 수소 발생 반응에 많은 이목이 집중되고 있다.

[0005] 구체적으로, 첫째, 여기자(Exciton)의 생성할 수 있는 능력과, 둘째, 표면에서 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, 이하 'HER') 또는 산소생성반응(Oxygen evolution reaction, 이하'OER')의 촉매 반응성의 두 가지 성질을 포함하는 광촉매를 이용하여 광촉매 반응을 통해 에너지 변환을 진행하고 있다.

[0006] 상기 두 가지 촉매 성질을 만족시키는 광촉매로서 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenides, 이하 'TMDs')를 이용하고 있으며, TMDs의 여러가지 종류가 가지는 특성을 이용한 광촉매 응용 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.

[0007] 단일층을 가진 2차원 디칼코게나이드 물질, 예를 들어, MoS_2와 같은 촉매는 우수한 수소발생 성능을 보여준다. 3차원 구조를 가지는 물질과는 달리 2차원 구조를 가지는 물질의 경우, 동종 및/또는 이종의 층을 적층하여 물질의 성능을 바꾸는 연구가 활발히 이루어졌으며, 그 대표적인 연구 분야는 반도체 분야이다.

[0008] 이러한 적층 시 층 간의 결합은 반데르발스 결합력에 의하므로, 화학적 결합과는 달리 2차원 이종물질(디칼코게나이드-그래핀) 간의 접합이 활발하게 연구되었다. 비특허문헌 1 등에 따르면, 2차원 물질 간의 결합이 다양하게 구성될 수 있다.

[0009] 한편, 종래 금속-디칼코게나이드 물질의 경우 MoS_2가 활발하게 연구되고 있으며, 금속-디칼코게나이드 촉매는 기본적으로 새로운 촉매 또는 그 구조가 제안되기 보다는 MoS_2로부터 파생된 촉매가 주류를 이루는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) 1. A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature, 2013, 499, 419.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 종래 백금 촉매를 대체하면서도 그와 동등하거나 개선된 수소발생 활성을 가지는 촉매 구조체 및 그 설계방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며,

[0015] 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응용 촉매 구조체를 제공한다.

[0017] [화학식 1]

[0018] AB_2

[0019] 상기 화학식 1에서 A는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, B는 S 및 Se로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0021] 또한, 본 발명은 NbS_2 또는 TaS_2로 구성된 제1층; 및

[0022] $HfSe_2$ 또는 $ZrSe_2$로 구성된 제2층을 포함하는 수소발생반응용 촉매 구조체를 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며, 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응용 촉매 구조체를 설계하는 단계; 및

[0025] (b) 상기 촉매 구조체의 수소발생반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계;를 포함하는 수소발생촉매용 구조체의 설계방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에서는 제일원리 전산모사 계산을 이용하여 이종(heterogeneous) 금속 디칼코게나이드의 최적화된 적층 구조를 설계할 수 있다. 이를 통해 설계된 촉매 구조체는 수소발생반응, 즉 HER에 대한 활성이 현저히 우수하다.

[0028] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1에서 (a)는 M-에지, C-에지 및 테라스 사이트를 갖는 단일층 2D-MoS_2 나노 플레이크의 개략도를 나타내고,

(b) 및 (c)는 M-에지 및 C-에지에서 활성화된 다양한 2D-TMD의 HER에 대한 깁스 자유 에너지 다이어그램을 나타내며, (d)는 테라스 사이트에서 깁스 자유 에너지 다이어그램을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 H/H 및 T/T 구조(촉매층/지지체 구성)에 대한 2D-TMD의 이종 설계에 대한 대표적인 모델을 보여준다.

도 3은 2D-TMD로 HER에 대한 깁스 자유 에너지 다이어그램을 계산하기 위해, DFT 계산을 사용하여 열역학적으로 가장 안정적인 스태킹을 식별한 결과를 나타낸다.

(a) 내지 (c)와 같이, H/H, T/T 및 H/T에 대한 AA, AA', AB 및 AB'의 네 가지 유형의 스택이 고려되었으며, T/H 구조는 2D 벌크 모델이므로 구조적 안정성을 위해 H/T 구조와 대칭적으로 동등하다. TiS_2/TiS_2, TiS_2/ZrS_2 및 HfS_2/ZrS_2와 같은 T/T 구조는 AA 타입 구성을 가지며, H/H 구조는 AB 타입으로 안정화된다. 한편, T/H(H/T)

구조는 AA, AA', AB, AB'와 같은 다양한 유형을 나타낸다. 또한, (d)는 이종 TMD의 가장 안정적인 적층 구조를 나타낸다.

도 4는 0.0625 ML 범위의 테라스 사이트에서 수소 흡착의 깁스 자유 에너지를 나타낸다.

도 5에서 (a) 및 (b)는 각각 유망한 2D-TMD의 HER에 대한 자유 에너지 다이어그램을 나타내고, (c)는 깁스 자유 에너지와 접착 에너지 사이의 상관 관계를 나타내며(다양한 지지체 TMD는 촉매 TMD의 유형별로 그룹화됨), (d)는 수소 흡착으로 이종 2D-NbS_2/$HfSe_2$의 형성 전후의 전하 밀도 차이를 나타낸다.

도 6은 NbS_2/$HfSe_2$ 촉매의 테라스 영역에서 298K의 물 용매화 환경(water solvation environment)에서 (a) 수소 흡착 및 (b) 탈착의 Ab 초기 분자 역학 시뮬레이션(Ab initio molecular dynamics(AIMD) simulation)을 나타낸다.

도 7은 NbS_2, MoS_2, WS_2 등과 같은 H-구조 및 T-구조용 리본 모델을 나탄낸다. 대표적인 (a) H-구조 및 (b) T-구조는 각각 MoS_2/WSe_2 및 TiS_2/$HfSe_2$이다. 주기적인 경계 조건(boundary conditions)이 고려되었으며(top view), 0.5 및 0.25 ML에서 M-에지 및 C-에지의 수소 흡착 구조(side view) 및 촉매 물질만 시각화된다.

도 8 및 도 9는 각각 M-에지 및 C-에지에서 2D-TMD에 대한 깁스 자유 에너지 다이어그램을 나타낸다. 0.25 및 0.5 ML 농도의 수소가 계산되었다.

도 10은 (a) M-에지 및 (b) C-에지에서 깁스 자유 에너지와 접착 에너지 차이의 상관관계를 타나내고, (c)는 0.25 및 0.5 ML에서 M-에지 및 C-에지 사이의 수소 결합 에너지의 상관 관계를 나타내며, (d)는 두 종류의 에지, 즉, M-에지 및 C-에지 사이의 수소 흡착의 깁스 자유 에너지의 상관 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며,

[0032] 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응 촉매 구조체를 제공한다.

[0033] 본 발명의 실시예에서는 DFT 계산 및 AIMD 시뮬레이션을 사용하여 HER 촉매 작용에 대한 유망한 후보 물질을 찾기 위해, 이중층 촉매층/지지체 구성의 이종(heterogeneous) 2D-TMD 물질 256 가지를 선별하였다. 본 발명에서는 통상적으로 사용되지 않았던, 촉매 작용으로 테라스 사이트를 활용하는 방법을 제안하였다. 또한, 수소 흡착을 위한 깁스 자유 에너지는 이종 2D-TMD에 의해 최적의 값인 0 eV로 조절될 수 있었다. 본 발명에서는 가장 유망한 HER 촉매 후보로 TaS_2/$HfSe_2$를 발견했으며, 상기 촉매는 두 종류의 에지 및 테라스가 거의 동일하게 반응하였다. 예상된 HER 활성은 Pt/C 촉매의 활성과 유사하거나 훨씬 우수하였다.

[0035] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0036] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0037] 본 발명에서 용어 "칼코게나이드(이하, D로 표기)"는 최소한 하나의 16족(칼코겐) 원소와 하나 이상의 양전성 원소로 구성된 화합물을 의미한다. 16족 원소는 모두 칼코겐이지만 산화물은 산소 외에 다른 16족 원소가 있지 않다면 칼코게나이드라고 하지 않는다.

[0038] 본 발명에서 용어 "금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide, 이하 TMD로 표기)"는 금속(TM) 하나와 칼코겐 원소 둘이 결합한 2차원 층상 구조를 가지는 화합물을 의미한다. 이러한 금속 디칼코게나이드는 칼코겐 두 원소층 사이에 금속 단일 원소층이 샌드위치 되어 있는 구조를 가지며, 3개의 원자층이 하나의 층 1TL(Trilayer)을 이룬다. 가운데 금속 원자는 아래 및 위에 존재하는 칼코겐 원소와 강한 공유결합을 이루고 있어, 물리적 화학적으로 안정적이다.

[0039] 본 발명의 촉매 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며,

상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가진다.

[0040] 일 구체예에서, 금속 디칼코게나이드(TMD)는 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가질 수 있다.

[0042] [화학식 1]

[0043] AB_2

[0044] 상기 화학식 1에서 A는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, B는 S 및 Se로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0045] 일 구체예에서, 금속 디칼코게나이드(AB_2, 즉, TMD)는 칼코겐 두 원소층 사이에 금속 단일 원소층이 샌드위치 되어 있는 구조를 가지며, 가운데 금속 원자는 아래 및 위에 존재하는 칼코겐 원소와 강한 공유결합을 형성할 수 있다. 상기 금속 디칼코게나이드는 3개의 원자층이 하나의 층 1TL(Trilayer)을 이루며, 이를 단일층이라 할 수 있다.

[0046] 일 구체예에서, 촉매 구조체는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며, 구체적으로 금속 디칼코게나이드 단일층인 제1층 및 제2층이 적층된 이중층(bilayer) 구조를 가진다. 상기 제1층 및 제2층은 서로 상이한 원소 구성을 가지며, 본 발명에서는 이를 이종(heterogeneous) 금속 디칼코게나이드, 이종 TMD 또는 이종 2D-TMD로 표현할 수 있다. 단일층 TMD의 경우 수소 흡착 에너지가 약하므로, HER 촉매에 바람직하지 않다. 본 발명에서는 이종 TMD를 사용하여 3 가지의 사이트, 즉, 테라스, C-에지 및 M-에지 사이트에서 반응이 이루어지므로 HER 촉매로 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 이종 TMD는 종래 무시되었던 테라스 사이트에서도 촉매 반응이 활성화되므로, 우수한 HER 촉매 활성을 가질 수 있다.

[0047] 일 구체예에서, 촉매 구조체에서 제1층 및 제2층은 적층된 구조를 가지며, 상기 촉매 구조체를 촉매로 사용시 상기 제1층에 대상 물질, 즉 수소가 접촉할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 제1층을 촉매층이라 표현할 수 있으며, 제2층을 지지체로 표현할 수 있다. 이하, "$TiS_2/HfSe_2$"의 기재는 TiS_2가 촉매층으로 $HfSe_2$가 기지체로 사용되었음을 의미한다.

[0048] 일 구체예에서, 제1층 및 제2층은 금속과 결합하고 있는 칼코겐 원소의 위치에 따라 2H(trigonal prismatic), 1T(octahedral), 1T', Td, 3R 및 4H의 구조를 가질 수 있으며, 본 발명의 촉매 구조체의 제1층 및 제2층 각각은 금속의 유형에 따라 프리즘(trigonal prismatic, 2H) 및 팔면체(octahedral, 1T) 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 금속의 종류에 따라, Ti, Zr 및 Hf는 T-구조 TMD를 형성하는 반면, V, Nb, Ta, Mo 및 W는 H-구조 TMD를 형성할 수 있다.

[0049] 일 구체예에서, 제1층 및 제2층의 이중층 TMD, 즉 이종 TMD 구조를 가지는 촉매 구조체는, 이들 각각의 단일층 구조 및 그 단일층들의 조합에 따라 열역학적 안정성이 결정될 수 있다. 본 발명에서 층 구조는 H/H, T/T 또는 H/T(또는 T/H)일 수 있으며, 밀도범함수 이론에 기초하여 가장 안정한 구조를 제시할 수 있다. 예를들어, MoS_2/WSe_2 및 $TiS_2/HfSe_2$는 각각 H/H 및 T/T 구조를 나타내며, 안정한 촉매 구조를 나타낼 수 있다.

[0050] 일 구체예어서, 촉매 구조체의 접착 에너지는 0.4 eV 이하이며, 수소 흡착 전후의 촉매 구조체의 접착 에너지의 차이(ΔE_{adh})는 -100meV/M atom 내지 20meV/ Matom일 수 있다. 이때, 접착 에너지는 이종 TMD을 촉매층과 지지체로 분리하기 위해 필요한 에너지를 의미하며, 상기 에너지는 테라스 사이트에서의 측정 결과를 나타낸다. 하기 표 1은 (수소 흡착이 없는) 테라스 사이트에서 이종 TMD의 접착 에너지를 나타낸다.

표 1

Catalytic materials

Support materials	TiS_2	ZrS_2	HfS_2	VS_2	NbS_2	TaS_2	MoS_2	WS_2	$TiSe_2$	$ZrSe_2$	$HfSe_2$	VSe_2	$NbSe_2$	$TaSe_2$	$MoSe_2$	WSe_2
TiS_2	-0.14	-0.10	-0.16	0.04	-0.19	-0.22	0.05	0.00	-0.11	-0.04	-0.15	-0.15	-0.27	-0.35	-0.10	-0.17
ZrS_2	-0.10	-0.41	-0.48	0.49	-0.06	-0.07	0.51	0.46	-0.27	-0.51	-0.61	-0.01	-0.35	-0.46	0.06	-0.06
HfS_2	-0.16	-0.48	-0.57	0.40	-0.14	-0.20	0.43	0.32	-0.35	-0.58	-0.72	-0.10	-0.46	-0.58	-0.04	-0.18
VS_2	0.03	0.49	0.40	-0.13	-0.06	-0.07	-0.05	-0.09	0.28	0.71	0.59	-0.02	0.11	0.06	0.08	0.03
NbS_2	-0.19	-0.06	-0.13	-0.06	-0.24	-0.28	-0.02	-0.08	-0.13	0.07	-0.06	-0.19	-0.28	-0.34	-0.14	-0.23
TaS_2	-0.22	-0.07	-0.20	-0.07	-0.28	-0.35	-0.08	-0.14	-0.17	0.01	-0.13	-0.25	-0.35	-0.42	-0.23	-0.30
MoS_2	0.05	0.51	0.43	-0.05	-0.02	-0.08	0.02	-0.02	0.31	0.81	0.69	0.01	0.14	0.09	0.13	0.07
WS_2	0.00	0.46	0.33	-0.09	-0.08	-0.14	-0.02	-0.09	0.23	0.69	0.56	-0.04	0.05	-0.02	0.04	-0.02
$TiSe_2$	-0.12	-0.27	-0.36	0.28	-0.13	-0.17	0.31	0.23	-0.19	-0.28	-0.40	-0.03	-0.31	-0.39	0.05	-0.07
$ZrSe_2$	-0.07	-0.51	-0.59	0.70	0.07	0.02	0.82	0.69	-0.28	-0.65	-0.76	0.12	-0.31	-0.40	0.27	0.10
$HfSe_2$	-0.19	-0.61	-0.72	0.58	-0.06	-0.13	0.69	0.56	-0.40	-0.76	-0.89	0.00	-0.48	-0.57	0.11	-0.05
VSe_2	-0.15	-0.01	-0.10	-0.02	-0.19	-0.25	0.01	-0.05	-0.03	0.13	0.00	-0.12	-0.19	-0.26	-0.07	-0.14
$NbSe_2$	-0.27	-0.35	-0.46	0.11	-0.28	-0.34	0.13	0.05	-0.31	-0.31	-0.48	-0.19	-0.44	-0.52	-0.14	-0.24
$TaSe_2$	-0.35	-0.46	-0.58	0.07	-0.34	-0.42	0.09	-0.02	-0.39	-0.40	-0.57	-0.26	-0.52	-0.62	-0.21	-0.34
$MoSe_2$	-0.10	0.06	-0.04	0.08	-0.14	-0.23	0.13	0.04	0.04	0.27	0.10	-0.07	-0.13	-0.21	0.01	-0.07
WSe_2	-0.17	-0.06	-0.18	0.03	-0.22	-0.31	0.07	-0.02	-0.07	0.10	-0.06	-0.13	-0.24	-0.34	-0.07	-0.17

[0052]

[0054] 상기 표는 256 가지의 서로 다른 계산에 의해 디자인된 구조의 접착 에너지를 보여주고, 음수 값은 자발적으로 형성된 구조임을 의미하며, catalytic materials은 촉매층을 support materials는 지지체를 나타낸다. 상기 표에 나타난 바와 같이, $MoS_2/ZrSe_2$, $MoS_2/HfSe_2$ 및 $HfSe_2/MoS_2$의 이중층 이종 구조는 열역학적으로 불안정함을 확인할 수 있다.

[0055] 일 구체예에서, 촉매 구조체의 평면부(terrace) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.11 eV 이하일 수 있다. 상기 측정시 사용된 수소의 농도는 0.0625 ML이다. 상기 수치 범위에서 HER 촉매로 용이하게 사용할 수 있으며, 기존 백금을 사용한 촉매보다 우수한 활성을 가질 수 있다.

[0056] 본 발명의 실시예에서, VS_2/TiS_2 (0.029 eV), VS_2/ZrS_2 (0.049 eV), VS_2/HfS_2 (0.107 eV), $VS_2/TiSe_2$ (-0.046 eV), $VS_2/ZrSe_2$ (-0.073 eV), $VS_2/HfSe_2$ (-0.075 eV), VS_2/WSe_2 (0.033 eV), NbS_2/ZrS_2 (0.090 eV), NbS_2/HfS_2 (0.092 eV), $NbS_2/TiSe_2$ (0.062 eV), $NbS_2/ZrSe_2$ (-0.003 eV), $NbS_2/HfSe_2$ (0.001 eV), $NbS_2/NbSe_2$ (0.047 eV), $NbS_2/TaSe_2$ (0.094 eV), NbS_2/WSe_2 (0.062 eV), TaS_2/TiS_2 (0.102 eV), $TaS_2/ZrSe_2$ (0.102 eV) 및 $TaS_2/HfSe_2$ (0.086 eV)가 0.11 eV의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})를 가지는 것으로 측정되었다.

[0057] 일 구체예에서, 촉매 구조체의 금속-에지(M-edge) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.11 eV 이하일 수 있으며, 칼코게나이드-에지(C-edge) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.21 eV일 수 있다. 상기 측정시 사용된 수소의 농도는 0.5 ML이다. 상기 수치 범위에서 HER 촉매로 용이하게 사용할 수 있으며, 우수한 활성을 가질 수 있다.

[0058] 또한, 일 구체예에서, 촉매 구조체의 평면부(terrace) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.11 eV 이하이고, 촉매 구조체의 금속-에지(M-edge) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.11 eV 이하이며, 칼코게나이드-에지(C-edge) 사이트에서 수소 발생 반응의 깁스 프리 에너지(ΔG_{H^*})의 절대값은 0.21 eV일 수 있다. 상기 측정시 사용된 수소의 농도는 평면부 사이트에서 0.0625 ML이고 에지 사이트에서 0.5 ML이다. $NbS_2/HfSe_2$, $NbS_2/ZrSe_2$, $TaS_2/HfSe_2$ 또는 $TaS_2/ZrSe_2$가 상기 조건을 모두 만족하며, HER용 촉매로서 매우 우수한 활성을 가진다.

[0059] 따라서, 본 발명의 일 구체예에서, 촉매층인 제1층은 NbS_2 또는 TaS_2일 수 있으며, 지지체인 제2층은 $HfSe_2$ 또는 $ZrSe_2$일 수 있다.

[0060] 또한, 일 구체예에서, 본 발명의 촉매 구조체는 수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)용 촉매로 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 촉매 구조체는 2차원 구조 상 에지(단부, edge) 뿐만 아니라, 평면부(테라스)에서도 수소발생 활성을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 촉매 구조체는 기존의 촉매보다 보다 우수한 HER 활성을 부여할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 NbS_2 또는 TaS_2로 구성된 제1층; 및

[0063] $HfSe_2$ 또는 $ZrSe_2$로 구성된 제2층을 포함하는 수소발생반응(HER)용 촉매 구조체에 관한 것이다.

[0065] 또한, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며, 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가지는 수소발생반응용 촉매 구조체를 설계하는 단계; 및

[0066] (b) 상기 촉매 구조체의 수소발생반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계;를 포함하는 수소발생촉매용 구조체의 설계방법에 관한 것이다.

[0067] 제일원리 계산(first principles study)은 양자역학의 가장 기본적인 원리(제일원리)를 사용하여 이루어지는 계산법이다. 어떠한 실험적인 사실에 의존하지 않고, 원자핵-전자 및 전자-전자 간의 상호 작용을 바탕으로 물질의 구조적, 전자기적, 광학적 특성 등을 얻을 수 있다. 다양한 계산 방법이 있으며 그 중 고체의 전자구조는 밀도함수이론(DFT: Density Functional Theory)이 이용되는 경우가 많다.

[0068] 본 발명에서는 밀도함수이론(DFT)을 사용하여 촉매 구조체를 설계하였다.

[0069] 일 구체예에서, 단계 (a)는 전술한 촉매 구조체를 설계하는 단계이다. 상기 촉매 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 디칼코게나이드로 구성된 제1층 및 제2층을 포함하며, 상기 제1층 및 제2층의 금속 디칼코게나이드는 서로 상이한 원소 구성을 가질 수 있다.

[0070] [화학식 1]

[0071] AB_2

[0072] 상기 화학식 1에서 A는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo 및 W로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, B는 S 및 Se로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0073] 상기 단계 (a)에서는 밀도범함수를 이용하여 촉매 구조체가 열역학적으로 가장 안정한 구조를 가지도록 이종 TMD 구조를 설계할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 16 가지의 금속 디칼코게나이드를 모집단으로, 이들 중 이종의 선택 및 조합을 통해 256 가지의 촉매 구조체를 스크리닝함으로써, 수소발생 반응에 최적화된 촉매 구조체를 설계하였다.

[0074] 일 구체예에서, 단계 (b)는 상기 촉매 구조체의 수소 발생 반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계이다.

[0075] 상기 단계는 (b1) 촉매 구조체를 평면부(terrace), 금속 에지(M-edge) 및 칼코게나이드 에지(C-edge)로 구분하는 단계; 및

[0076] (b2) 상기 평면부(테라스), 금속 에지(M-edge) 및 칼코게나이드 에지(c-edge)에서 수소발생반응에 대한 활성을 제일원리 계산으로 모사하는 단계를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 제일원리 계산을 통해 테라스, M-에지 및 C-에지 사이트에서 발생하는 수소발생반응 활성을 평가 및 예측하고, 특히, 이를 사이트의 종류에 따라 체계적으로 분류하여 목적하는 용도의 촉매 구조체를 설계할 수 있다. 그리고, 이를 통하여 촉매 구조체를 합성할 수 있다. 특히, 본 발명에서는 종래의 백금 촉매의 성능을 초과하는 신규한 촉매 구조체를 설계할 수 있다.

[0079] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0081] **실시예**

[0082] **1 단일층 2D-TMDs의 HER 활성**

[0083] 일반적으로 단일층 TMD는 IV 족 금속(Ti, Zr 또는 Hf), V 족 금속(V, Nb 또는 Ta), VI 족 금속(Mo 또는 W)과 칼코게나이드(S, Se 또는 Te)의 조합으로 구성된다. HER 촉매 작용을 위해, M-에지(edge), C-에지 및 테라스 사이트의 세 가지 사이트를 고려할 수 있다.

[0084] MoS_2 또는 $MoSe_2$ 또는 WS_2 또는 WSe_2와 같은 HER에 대한 TMD 촉매에 대한 이전의 연구가 거의 없기 때문에, 본 발명에서는 가격이 높은 Te, Re 및 Tc의 디칼코게나이드는 제외하고 다양한 단일층 TMD를 추가로 계산하였다.

[0085] 도 1a는 M-에지, C-에지 및 테라스 사이트를 갖는 단일층 2D-MoS_2 나노 플레이크의 개략도를 나타낸다. 금속의 유형에 따라 2D-TMD는 삼각 프리즘(trigonal prismatic, 2H) 및 팔면체(octahedral, 1T) 구조로 분류된다. Ti, Zr 및 Hf는 T-구조 TMD를 형성하는 반면, V, Nb, Ta, Mo 및 W는 H-구조 TM를 형성한다(하기 표 2).

표 2

		Lattice constant		
Materials	Structure	Cal.	Exp.	Cal.-Exp. (%)
TiS_2	1*T*	3.424	3.400	0.69
ZrS_2	1*T*	3.666	3.661	0.13
HfS_2	1*T*	3.648	3.631	0.48
VS_2	2*H*	3.197	3.221	-0.75
NbS_2	2*H*	3.379	3.330	1.46
TaS_2	2*H*	3.379	3.310	2.09
MoS_2	2*H*	3.219	3.160	1.87
WS_2	2*H*	3.213	3.153	1.92
$TiSe_2$	1*T*	3.561	3.540	0.58
$ZrSe_2$	1*T*	3.772	3.773	-0.03
$HfSe_2$	1*T*	3.749	3.746	0.08
VSe_2	2*H*	3.355	3.359	-0.10
$NbSe_2$	2*H*	3.493	3.445	1.40
$TaSe_2$	2*H*	3.504	3.436	1.98
$MoSe_2$	2*H*	3.340	3.320	0.61
WSe_2	2*H*	3.393	3.286	3.26

[0087]

[0089] Li 또는 유기 리튬 화합물의 삽입에 의해 T-MoS_2가 H-MoS_2의 박리를 통해 합성될 수 있지만, 열역학적 불안정성으로 인해 물질을 고려하지 않았다. Lauritsen과 Lu 등은 스캐닝 터널링 현미경(STM)을 MoS_2 및 $MoSe_2$ 나노 플레이크에 적용하여 M-에지, 즉 Mo-에지의 구성을 밝히고, 에지가 S 또는 Se가 50%로 구성되어 있음을 발견하였다. 본 발명에서는 2H 구조의 M-에지는 상기에서 관찰된 바와 같이 S의 50%에 의해 종결된 구성을 제시한다. 또한 H-구조의 C-에지는 이전 이론 및 실험 연구에서 제안한대로 설계되었다.

[0090] M-에지에서 활성화된 다양한 2D-TMD의 HER에 대한 깁스 자유 에너지 다이어그램을 도 1(b)-(c)에 나타냈다. 거의 모든 단일층 TMD는 Pt (111) 표면 (-0.09 eV)에 비해 수소 흡착 에너지가 약하며, 실제로 거동은 HER 촉매에 바람직하지 않다. M이 Ta, Mo 및 Ti인 MS_2 물질은 흡착 에너지가 각각 -0.04, 0.07 및 0.13 eV 인 것을 고려할 때 탁월한 2D-TMD 촉매이다. 본 발명의 계산은 이전의 이론 및 실험 연구와 잘 일치한다. 예를 들어, Tsai와 Xiao는 2D-MoS_2에서 0.5 ML 적용 범위에 대한 M-에지의 흡착 에너지는 각각 0.06 및 0.07 eV라고 보고하였다.

[0092] **2. 이종(heterogeneous) 2D-TMD의 테라스 사이트에서 HER 활성**

[0093] 2D-TMD 촉매의 활성 부위는 M-에지이며, 테라스는 흡착 및 탈착 모두에 대한 수소 결합 에너지를 기초로 HER에 불활성인 것으로 예측된다. 도 1(d)에 나타난 바와 같이, DFT 계산은 0.0625 ML 수소 적용 범위의 테라스 사이트에서 흡착 깁스 자유 에너지가 Pt (111) 표면에 비해 너무 약하다는 것을 나타내었다. 테라스의 넓은 면적과 많은 원자 위치를 고려했을 때, HER 촉매 작용을 위해 활성화될 수 있다면 매우 매력적이다. 이를 위해 인위적 결함 생성, 이종원자의 화학적 도핑, 및 본래의 2D-TMD의 테라스에 스트레인 적용 등이 시도되었다. 그러나, 이러한 처리는 HER 촉매 물질의 안정성을 저하시킬 수 있다.

[0094] 본 발명은 서로 다른 2D-TMD 물질의 이종 적층에 의해 촉매 활성을 조정하는 것이, 장기적인 안정성을 유지할 뿐만 아니라 테라스를 활용하기 위한 더 나은 접근법이라고 제안한다.

[0095] 도 2는 H/H 및 T/T 구조(촉매층/지지체 구성)에 대한 2D-TMD의 이종 설계에 대한 대표적인 모델을 보여준다. 예를들어, MoS_2/WSe_2 및 $TiS_2/HfSe_2$는 각각 H/H 및 T/T 구조이다. 0.0625 ML 범위의 테라스에서 수소 흡착의 깁스 자유 에너지를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 수치가 양수일수록 흡착 강도가 약하다는 것을 의미한다. 도 4에 나타난 바와 같이, 흡착 에너지는 이종 구조로서 2D-TMD의 특정 조합에 매우 민감함을 확인할 수 있다. 특히, 상부 촉매 물질은 수소 흡착의 강도를 민감하게 결정할 수 있다. H-구조의 VS_2, NbS_2 및 TaS_2는 매우 강한 수소 흡착 에너지를 나타내고, TiS_2, ZrS_2, HfS_2, MoS_2 및 WS_2는 금속 이황화물(MS_2) 중에서 가장 약한 결합 에너지를 나타낸다. 금속-다이셀레나이드(MSe_2)는 동일한 지지체 TMD에 대해 금속 이황화물(MS_2)보다 훨씬 약한 수소 흡착 에너지를 나타낸다. 예를 들어, NbS_2/TiS_2의 흡착 깁스 자유 에너지는 0.177 eV이고 $NbSe_2/TiS_2$의 경우 0.444 eV이다. 2D-MSe_2의 약한 결합 강도는 S (2.58)보다 Se (2.55)의 전기 음성도가 낮기 때문이다. 촉매 특성, 즉 수소 원자에 대한 2D-TMD의 흡착 에너지는 지지체 TMD 물질에 민감하다. 특히, NbS_2/MoS_2는 Pt (111) 촉매 (-0.09 eV)보다 수소 원자 (ΔG = 0.215 eV)를 훨씬 더 약하게 흡착한다. 따라서, NbS_2/MoS_2의 HER 촉매 활성은 TiS_2, ZrS_2, HfS_2 및 MoS_2의 흡착보다 상대적으로 더 강하더라도, MoS_2의 동일한 지지체로 사용할 경우 우수하지 않을 수 있다. $HbSe_2$, $ZrSe_2$, $NbSe_2$ 및 WSe_2의 다양한 지지체를 사용함으로써 NbS_2의 효과를 명확하게 나타낼 수 있다. 즉, NbS_2에서 수소 원자의 흡착 에너지는 0.218 eV만큼 튜닝될 수 있다(NbS_2/MoS_2 (0.215 eV)과 $NbS_2/ZrSe_2$ (-0.003 eV) 비교). 이는 2D-TMD에 대한 HER 활동의 조정에서 지지체 물질이 중요한 역할을 한다는 것을 강력하게 암시한다. 즉, 단순히 2D-TMD에서 지지체의 물질을 변경함으로써 촉매 특성이 크게 변할 수 있다.

[0096] 본 발명에서는 $NbS_2/HfSe_2$ 및 $NbS_2/ZrSe_2$가 수소 원자(각각 0.001 및 -0.003 eV)에 대한 흡착 깁스 자유 에너지 측면에서 HER 촉매에 최적임을 확인하였다. 테라스 사이트에서 활성화된 HER에 대한 가장 유망한 후보는 VS_2, NbS_2 및 TaS_2와 같은 V족 TMD이다. 도 1(d)에 표시된 바와 같이, 단일층 NbS_2 및 TaS_2는 각각 0.31 및 0.33의 흡착 깁스 자유 에너지를 갖는다. Liu가 보고한 논문에서는 NbS_2 및 TaS_2의 테라스는 Pt/C 촉매와 비슷한 HER 활성을 보이거나 훨씬 더 우수한 활성을 보이는 것으로 나타났다. 상기 논문에서는 두 TMD의 전자가 채워지지 않은 가장 낮은 상태(ε LUS)가 다른 것보다 더 강한 수소 흡착을 보이는 이유라고 설명했다. 20 wt% Pt/C(0.11 V vs. RHE)와 비교하여, H-TaS_2는 30 mA cm-2의 동일한 전류 밀도에서 낮은 과전압 (0.08 V)를 나타낸다. 그럼에도 불구하고, H-TaS_2의 개시 전위는 Pt/C의 개시 전위만큼 높지 않다. V족 TMD 촉매의 이러한 탁월한 활성은 테라스 내의 많은 활성 부위에 기인 할 수 있다. 지지체 TMD를 사용한 수소 흡착 에너지의 향상은 도 4에 나타난 바와 같이 모든 이종 H-구조 및 부분 T-구조 TMD에 나타난다. NbS_2 및 TaS_2는 금속 성질(밴드 갭 없음)이기 때문에, 특히 전기 촉매로서 매력적이다. 촉매층/지지체 구성으로서 이종 TMD의 적절한 설계는 넓은 테라스를 활성 사이트로 사용하는 고활성 HER 촉매에 매우 유용한 설계 원리가 될 수 있다.

[0097] 도 5(a) 및 (b)는 각각 유망한 2D-TMD의 HER에 대한 자유 에너지 다이어그램을 나타낸다. 자유 에너지는 -0.003에서 2.142 eV의 범위에 있으며, 최적의 값(0 eV)으로부터 큰 편차를 나타내는 TMD는 HER 촉매로서 적합하지 않다. 그러나 다른 촉매 응용 분야에는 유용할 수 있다. 예를 들어, 수소 흡착 에너지는 스케일링 관계를 통한 산소 흡착 에너지의 예측에 이용될 수 있다. HER에 대한 계산으로부터 확립된 데이터베이스를 분석함으로써, 수소

흡착 에너지는 수소 흡착 전후의 접착 에너지 차이(ΔE_{adh})와 선형 상관 관계에 의해 기술될 수 있음을 확인할 수 있다. 접착 에너지는 이종 2D-TMD 재료를 촉매와 지지체로 분리하기 위해 필요한 에너지를 의미한다. 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 수소 원자 흡착이 강할수록 접착 에너지 차이는 더 강해진다. 이는 지지체로 사용된 TMD가 실질적으로 상부 촉매층에서 수소 흡착에 기여한다는 것을 의미한다. Tang et al.은 1단계 수열 합성법을 사용하여 실제(6.2 Å)보다 큰 내부 층간 거리를 갖는 MoS_2를 제작했고(9.5 Å), DFT 계산을 통해 원래의 것(-0.201 eV)보다 훨씬 약하게 (-0.052 eV) 수소를 흡착한다고 주장했다. 또한, 종래의 연구에서, N이 도핑된 그래핀에 의해 지지되는 금속 촉매인 M@N-C에서 수소의 흡착을 강화하기 위해 실질적인 전자 전하가 M에서 N-C로 이동한다는 것을 발견했다. 수소 흡착으로 이종 2D-NbS_2/$HfSe_2$의 형성 전후의 전하 밀도 차이를 도 5(d)에 나타냈다. 지지체로 사용된 $HfSe_2$뿐만 아니라 흡착된 수소 원자는 전자를 NbS_2에 공여한다는 것을 보여준다. DFT 계산을 통해 얻은 수소 흡착 에너지가 실제로 수소 흡착/탈착 타당성을 설명할 수 있는지 확인하기 위해 T = 298 K에서 물분자로 용매화된 분자와 이종 접합된 TMD에 대한 AIMD를 진행했다. 두 가지 다른 2D-TMD 모델, NbS_2/$HfSe_2$와 WSe_2/WSe_2를 설정하였다. AIMD 시뮬레이션은 도 6(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, NbS_2/$HfSe_2$에서는 수소원자가 자발적으로 흡착하는 반면 WSe_2/WSe_2에서는 흡착되지 않음을 확인할 수 있으며, 이는 DFT 계산과 일치한다.

[0099] **3 2D-TMDs 의 에지에서 HER 촉매 활성의 튜닝**

[0100] 최근, M-에지 외에, C-에지 또한 TMD 촉매에서 HER의 활성 위치로서 제안되었다. 예를 들어, Huang et al.은 2D-MoS_2의 C-에지, 즉 S-에지는 P- 도펀트에 의해 활성화될 수 있음을 밝혔다. 그러나 이중층 구성으로서 이종 2D-TMD의 경우, 지지체 물질과 실질적인 상호 작용이 있기 때문에 가장자리가 여전히 활성화되어 있는지 명확하지 않다. 따라서, 에지에서의 HER 촉매 활성을 정확하게 이해하고, 2D-TMD에 적합한 물질을 찾는 것이 필수적이다. 본 발명에서는 도 7과 같이 높은 표면 커버러지(0.5 ML)와 낮은 표면 커버러지(0.25 ML) 두 가지 다른 값에서 nanoribbon-type 2D-TMD의 가장자리에서 활성화된 HER에 대한 깁스 자유 에너지를 계산하였다. 방법은 ESI에서 사용할 수 있다. C-에지는 S 또는 Se에 의해 종단되도록 설계되었다. 흥미롭게도, H- 및 T-구조 TMD에는 M-에지 및 C-에지가 모두 있지만 HER에 대한 촉매 능력은 놀라울 정도로 다른 것으로 계산되었다. 0.25 및 0.5 ML의 두 표면 커버리지의 경우, 256 개의 서로 다른 2D-TMD에 대한 수소 흡착의 깁스 프리 에너지가 M-에지(도 8) 및 C-에지(도 9)에 대해 표시되었다. 수소는 TMD 촉매에 관계없이 테라스보다 M-에지 및 C-에지에서 우선적으로 흡착하였다. 이것은 흡착 부위의 배위 수(CN)에 의해 설명될 수 있다. CN이 낮을수록 흡착은 더 강하다. 도 6에 나타난 모서리 부위(CN = 2)는 CN보다 낮다. 또 다른 흥미로운 사실은 V 족(VS_2, NbS_2, TaS_2)의 지지체 물질이 수소 흡착 강도를 향상시킨다는 것이다. 도 8과 9에 표시된 데이터를 분석하면 도 10(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 두 가지 에지에서 수소 흡착의 깁스 자유 에너지(ΔG_{H*})와 촉매와 지지체 사이의 접착 에너지 차이(ΔE_{adh})는 강한 관계가 있다. 촉매층/지지체 두 레이어에서의 ΔG_{H*}의 값은 ΔE_{adh} 및 단일층 ΔG_{H*}의 두 가지 기여로 깔끔하게 분리되었다. 상관 관계는 ΔG_{H*}가 ΔE_{adh}에 의해 조정될 수 있음을 나타낸다. 흡착 에너지가 높을수록 ΔE_{adh}가 더 강하다.

[0101] ΔE_{adh}가 HER에 대한 이종 TMD의 촉매 활성에 대한 핵심 지표가 될 수 있음을 이해하는 것이 중요하다. 테라스에서도 동일한 상관 관계가 관찰되었으므로(도 5(c)), 본 발명은 디스크립터가 HER에 대한 2D-TMD의 촉매 특성 예측에 보편적으로 적용가능하다고 제안한다. 이는 고기능성 HER 촉매 개발을 위한 설계 원칙으로 활용될 수 있다.

[0102] 도 10(c)는 두 커버리지(0.25, 0.5 ML) 사이의 수소 흡착 자유 에너지를 나타낸다. 이는 두 커버리지가 선형 관계와 상관 관계가 있으며, 흡착된 수소는 0.5 ML의 높은 커버리지보다 0.25 ML의 낮은 커버리지에서 더 안정적이라는 것을 보여준다. HER 촉매의 시작에서, 가장자리에서 수소 흡착이 시작되고(더 낮은 CN) 후속 흡착이 초기 단계만큼 강하게 구동되지 않을 수 있다. 도 10(d)는 두 종류의 에지, 즉, M-에지 및 C-에지 사이의 수소 흡착 자유 에너지의 상관 관계를 나타낸다. 상기 도는 수소가 열역학적으로 C-에지 사이트를 M-에지 사이트보다 선호함을 의미한다. 유망한 HER 촉매의 경우, 2D-TMD의 수소 흡착 자유 에너지는 Pt의 경우와 같이 0에 가까워야 한다. 실제로, 구조적 이질성(테라스 및 에지)으로 인해 흡착 에너지의 균일한 제어가 쉽지 않다.

[0103] 대안으로, 본 발명에서는 두 가지 합리적인 설계 원칙을 제안할 수 있다:

[0104] (1) 높은 처리량 계산을 사용하여 최적의 값(0 eV)에 가까운 수소 흡착 에너지를 나타내는 촉매를 스크리닝하고,

[0105] (2) 두 종류의 가장자리에서 수소 흡착 에너지가 0 eV의 최적값에서 대칭적으로 벗어나는 촉매를 선택한다(같은 양으로 긍정적으로 그리고 부정적으로).

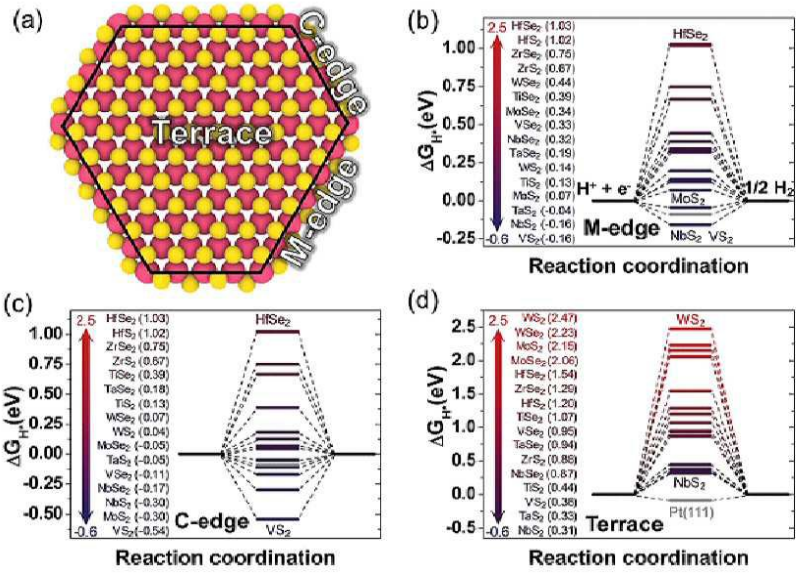
[0106] 첫 번째 원칙의 예시는 WS_2/VS_2 촉매이다.

[0107] 두 번째 원칙은 C-에지가 M-에지보다 수소를 더 강력하게 흡착했다는 사실에 기초한다. 예를 들어, WS_2/NbS_2는 M-에지와 C-에지에서 각각 0.44 및 -0.44 eV의 수소 흡착 에너지를 갖는다. 수소 원자는 두 부위를 선호하지만 메커니즘은 다르다. 흡착 에너지가 약한 M-에지는 MoS_2의 메커니즘을 따르고 다른 하나인 C-에지는 Pt/C의 메커니즘을 따른다.

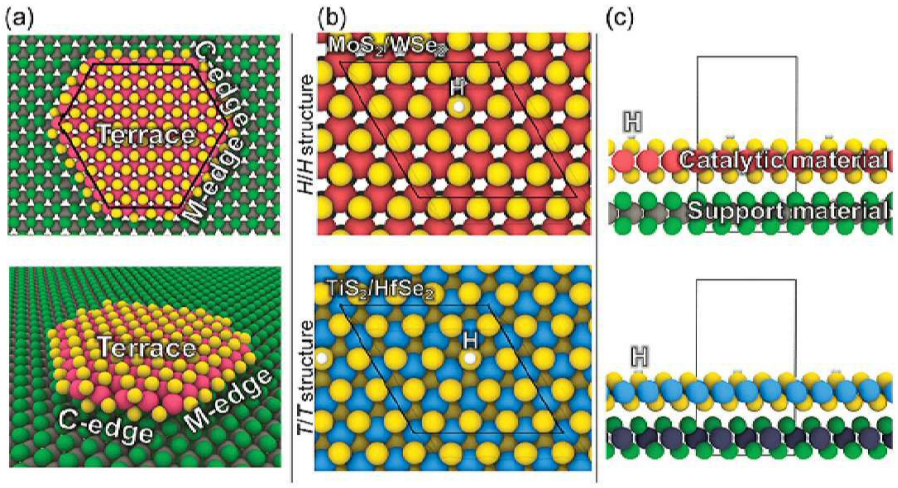
[0108] 본 발명에서 가장 유망한 HER 후보는 수소 흡착에 이용할 수 있는 풍부하고 다양한 활성 부위로 인해 $TaS_2/HfSe_2$이다(테라스 (0.086 eV), C-에지(0.03 eV) 및 M-에지(- 0.043 eV)). 그럼에도 불구하고, 여전히 테라스에서 $NbS_2/HfSe_2$(0.001 eV)와 같은 단일 활성 부위를 갖는 촉매와 비교하여 전기 화학적 전위가 손실된다. 따라서, 이종 구조로서 TMD의 추가 조합을 통해 더 나은 촉매 성능을 위한 여지가 있다.

도면

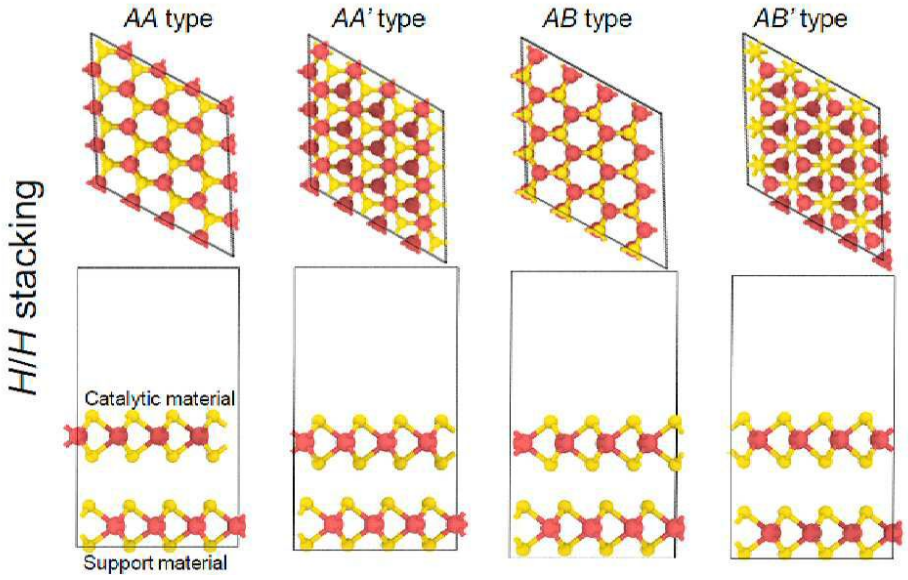
도면1



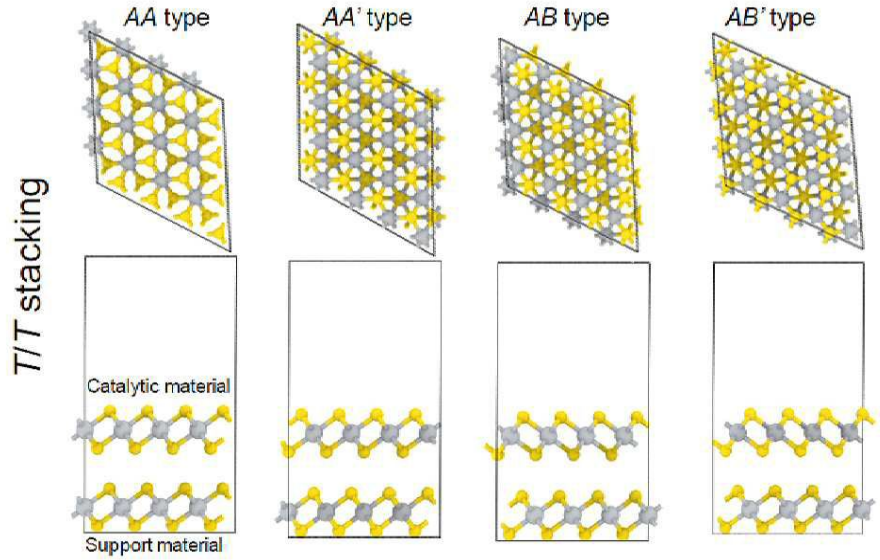
도면2


(a)
(b)
(c)
C-edge
Terrace
M-edge
H/H structure
MoS2/WSe2
H
H
Catalytic material
Support material
Terrace
C-edge
M-edge
T/T structure
TiS2/HfSe2
H
H

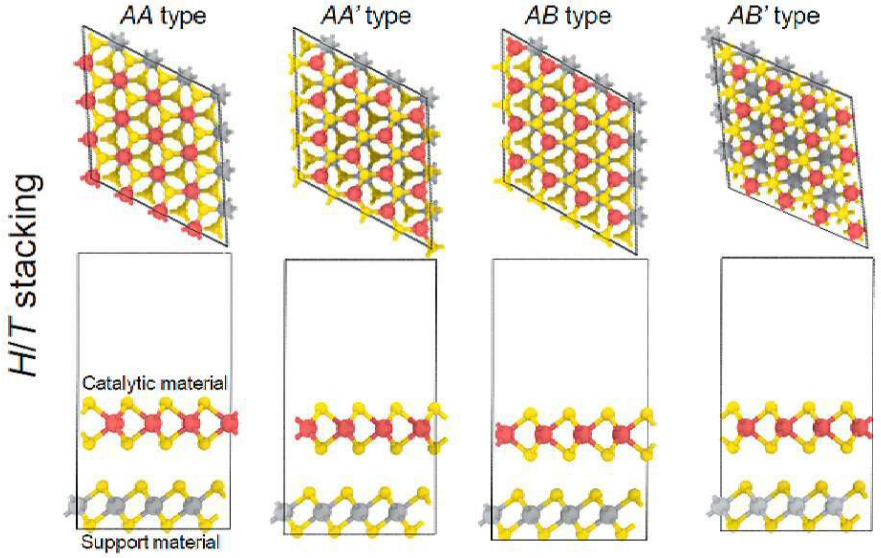
도면3a


AA type
AA' type
AB type
AB' type
H/H stacking
Catalytic material
Support material

도면3b



도면3c

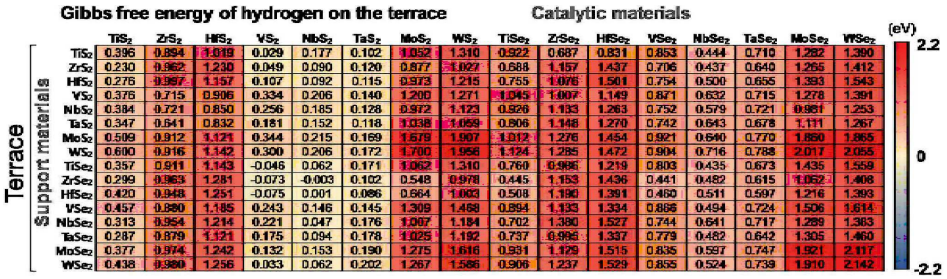


도면3d

	TiS_2	ZrS_2	HfS_2	VS_2	NbS_2	TaS_2	MoS_2	WS_2	$TiSe_2$	$ZrSe_2$	$HfSe_2$	VSe_2	$NbSe_2$	$TaSe_2$	$MoSe_2$	WSe_2
TiS_2	AA	AA	AA	AA	AB'	AA'	AA	AB'	AA	AA	AA	AA	AB'	AA	AA	AB'
ZrS_2		AA	AA	AA'	AA	AA'	AA	AA'	AA	AA	AA	AB'	AB	AA	AA	AB'
HfS_2			AA	AB'	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AB	AA	AA	AB'
VS_2				AB	AB	AB	AB	AB	AB'	AA	AA	AB	AB	AB	AB	AB
NbS_2					AB	AB	AB	AB	AA	AA	AA	AB	AB	AB	AB	AB
TaS_2						AB	AB	AB	AB'	AA	AA	AB	AB	AB	AB	AB
MoS_2							AB	AB	AA	AB'	AA	AB	AB	AB	AB	AB
WS_2								AB	AA	AA	AA	AB	AB	AB	AB	AB
$TiSe_2$									AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AB'
$ZrSe_2$										AA	AA	AA	AB'	AB'	AB'	AA
$HfSe_2$											AA	AB'	AB'	AA	AA	AB'
VSe_2												AB	AB	AB	AB	AB
$NbSe_2$													AB	AB	AB	AB
$TaSe_2$														AB	AB	AB
$MoSe_2$															AB	AB
WSe_2																AB

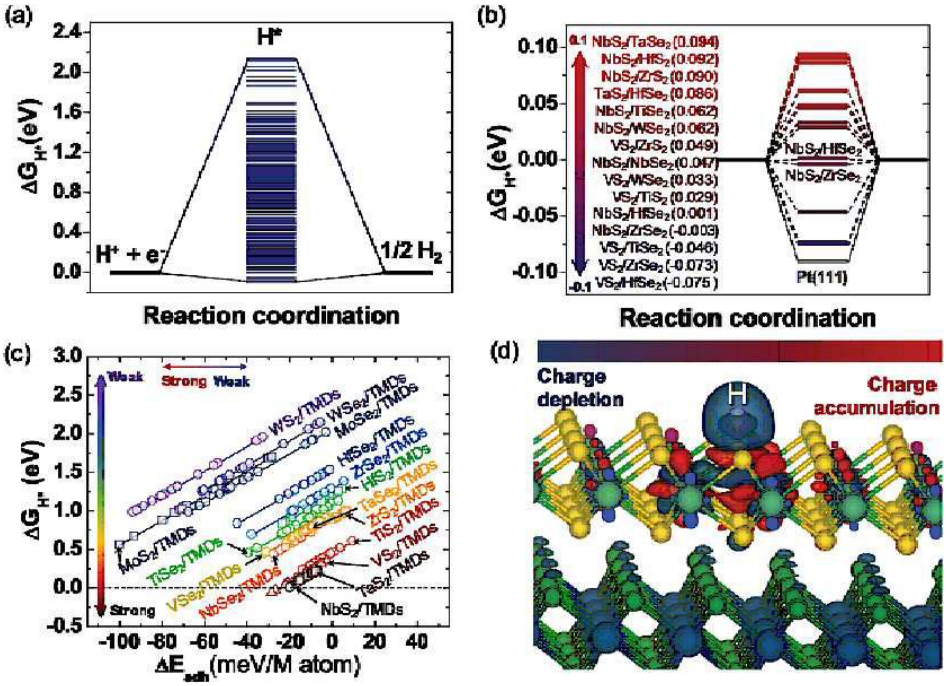
T/T stacking
H/H staking
T/H stacking

도면4

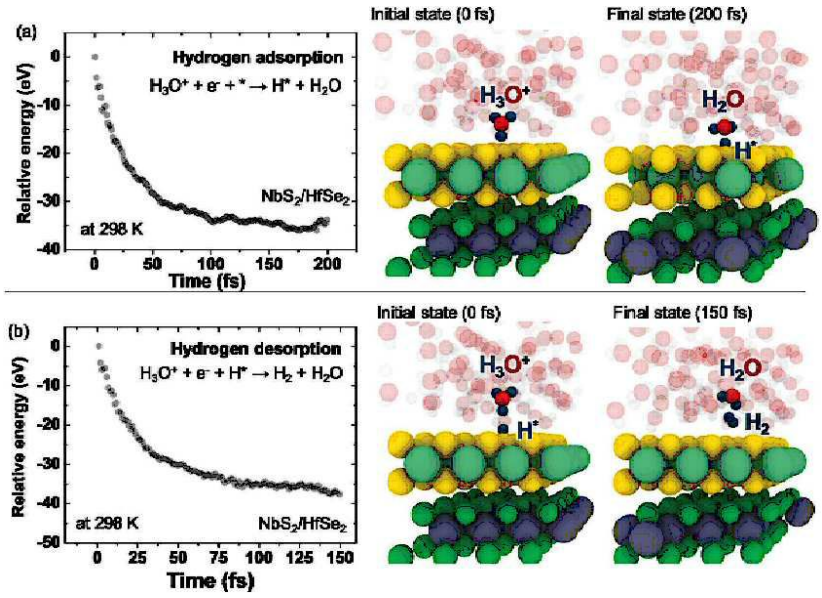


	TiS_2	ZrS_2	HfS_2	VS_2	NbS_2	TaS_2	MoS_2	WS_2	$TiSe_2$	$ZrSe_2$	$HfSe_2$	VSe_2	$NbSe_2$	$TaSe_2$	$MoSe_2$	WSe_2
TiS_2	0.396	0.894	1.019	0.029	0.177	0.102	1.052	1.310	0.922	0.687	0.831	0.853	0.444	0.710	1.282	1.390
ZrS_2	0.230	0.962	1.230	0.049	0.090	0.120	0.877	1.022	0.688	1.157	1.437	0.706	0.437	0.640	1.265	1.412
HfS_2	0.276	0.997	1.157	0.107	0.092	0.115	0.973	1.215	0.755	1.076	1.501	0.754	0.500	0.695	1.393	1.543
VS_2	0.376	0.715	0.906	0.334	0.206	0.140	1.200	1.271	1.049	1.007	1.149	0.871	0.632	0.715	1.278	1.391
NbS_2	0.384	0.721	0.850	0.256	0.185	0.128	0.972	1.123	0.926	1.133	1.263	0.752	0.579	0.721	0.981	1.253
TaS_2	0.347	0.641	0.832	0.181	0.152	0.118	1.038	1.059	0.806	1.148	1.270	0.742	0.643	0.678	1.111	1.267
MoS_2	0.509	0.912	1.121	0.344	0.215	0.169	1.579	1.907	1.012	1.276	1.464	0.921	0.690	0.770	1.850	1.865
WS_2	0.600	0.916	1.142	0.300	0.206	0.172	1.700	1.956	1.124	1.285	1.472	0.904	0.716	0.788	2.017	2.055
$TiSe_2$	0.357	0.911	1.143	-0.046	0.062	0.171	1.062	1.310	0.760	0.986	1.219	0.803	0.435	0.673	1.435	1.559
$ZrSe_2$	0.299	0.963	1.281	-0.073	-0.003	0.102	0.548	0.978	0.445	1.153	1.436	0.441	0.482	0.615	1.052	1.408
$HfSe_2$	0.420	0.948	1.251	-0.075	0.001	0.086	0.664	1.003	0.508	1.190	1.391	0.460	0.511	0.597	1.216	1.393
VSe_2	0.457	0.880	1.185	0.243	0.146	0.145	1.309	1.468	0.894	1.133	1.334	0.886	0.494	0.724	1.508	1.614
$NbSe_2$	0.313	0.864	1.214	0.221	0.047	0.176	1.007	1.184	0.702	1.380	1.527	0.744	0.641	0.717	1.289	1.383
$TaSe_2$	0.287	0.879	1.121	0.175	0.094	0.178	1.025	1.192	0.737	0.986	1.337	0.779	0.482	0.642	1.305	1.460
$MoSe_2$	0.377	0.974	1.242	0.132	0.153	0.190	1.275	1.616	0.931	1.129	1.515	0.835	0.597	0.747	1.621	2.117
WSe_2	0.438	0.980	1.256	0.033	0.062	0.202	1.267	1.586	0.906	1.237	1.529	0.855	0.524	0.739	1.910	2.142

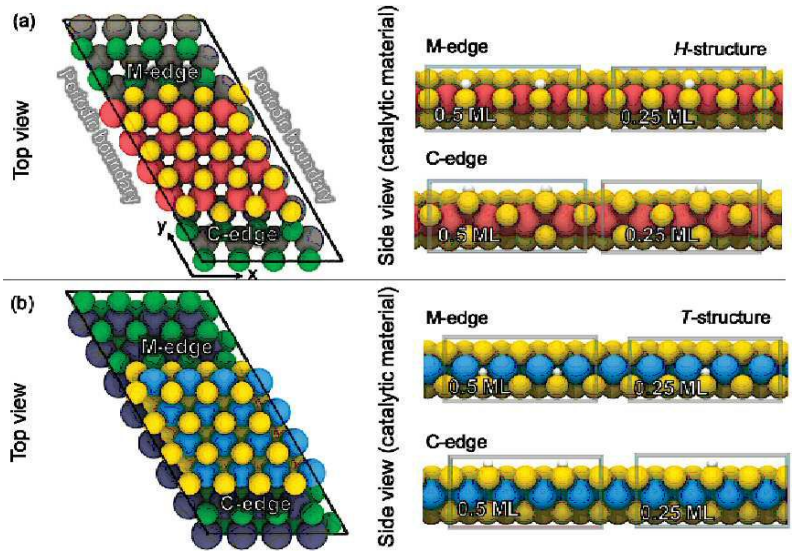
도면5



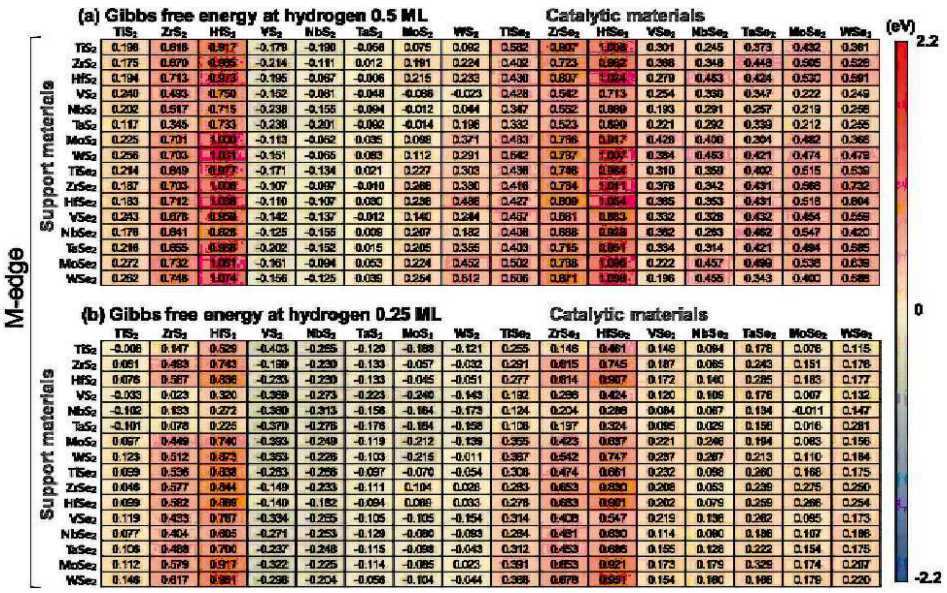
도면6



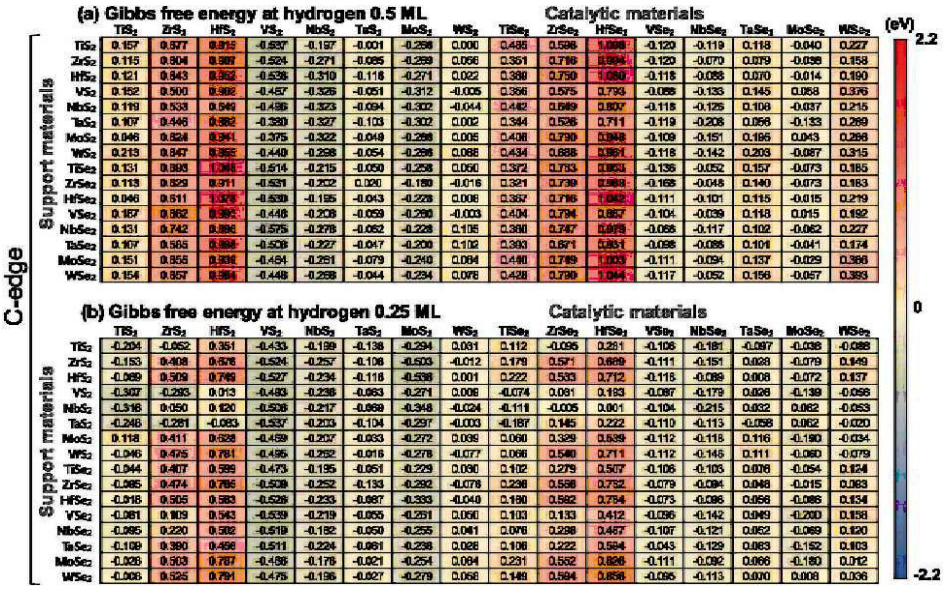
도면7


(a)
Top view
M-edge
Periodic boundary
Periodic boundary
C-edge
y
x
Side view (catalytic material)
M-edge
H-structure
0.5 ML
0.25 ML
C-edge
0.5 ML
0.25 ML
(b)
Top view
M-edge
C-edge
Side view (catalytic material)
M-edge
T-structure
0.5 ML
0.25 ML
C-edge
0.5 ML
0.25 ML

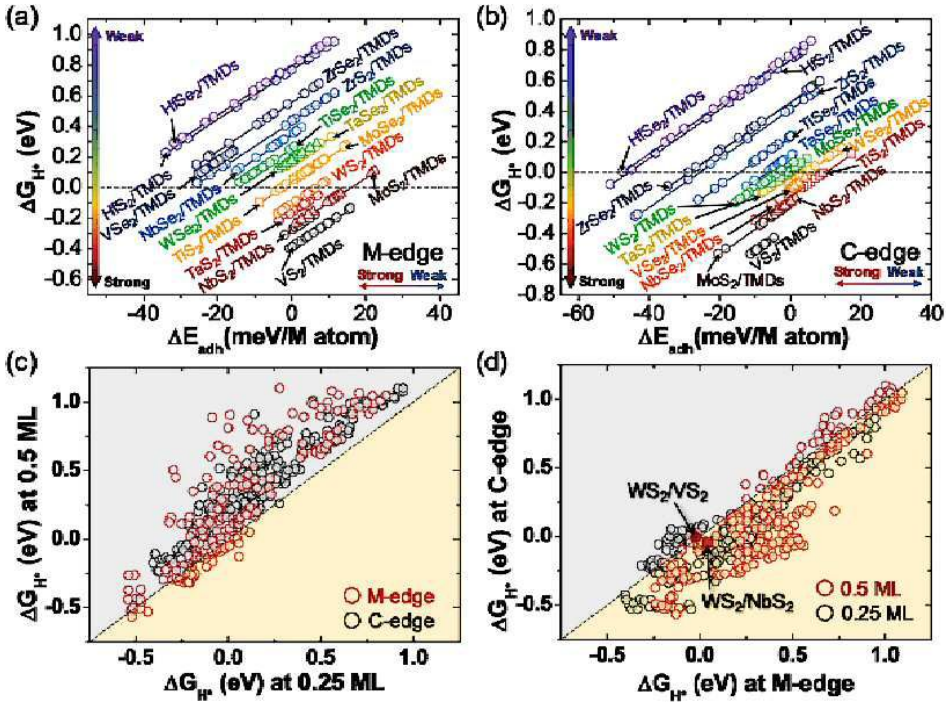
도면8


(a) Gibbs free energy at hydrogen 0.5 ML
Catalytic materials
M-edge
Support materials
TiS2 ZrS2 HfS2 VS2 NbS2 TaS2 MoS2 WS2 TiSe2 ZrSe2 HfSe2 VSe2 NbSe2 TaSe2 MoSe2 WSe2
TiS2 0.198 0.616 0.917 -0.179 -0.198 -0.058 0.075 0.092 0.582 0.887 1.098 0.301 0.245 0.373 0.432 0.361
ZrS2 0.175 0.579 0.855 -0.214 -0.191 0.012 0.191 0.224 0.402 0.723 0.962 0.266 0.348 0.448 0.585 0.525
HfS2 0.194 0.713 0.973 -0.195 -0.057 -0.006 0.215 0.233 0.430 0.807 1.024 0.279 0.483 0.424 0.530 0.561
VS2 0.240 0.493 0.750 -0.152 -0.081 -0.048 -0.088 -0.023 0.428 0.562 0.713 0.254 0.339 0.347 0.222 0.249
NbS2 0.202 0.517 0.715 -0.238 -0.155 -0.094 -0.012 0.044 0.347 0.532 0.889 0.193 0.291 0.257 0.219 0.256
TaS2 0.117 0.345 0.733 -0.238 -0.201 -0.092 -0.014 0.196 0.332 0.523 0.690 0.221 0.292 0.339 0.212 0.255
MoS2 0.225 0.701 1.000 -0.113 -0.052 0.035 0.098 0.371 0.493 0.786 1.017 0.426 0.400 0.304 0.482 0.365
WS2 0.256 0.703 1.031 -0.151 -0.065 0.083 0.112 0.291 0.542 0.797 1.007 0.384 0.453 0.421 0.474 0.479
TiSe2 0.214 0.649 0.977 -0.171 -0.134 0.021 0.227 0.303 0.438 0.746 1.054 0.310 0.359 0.402 0.515 0.539
ZrSe2 0.187 0.703 1.038 -0.107 -0.097 -0.010 0.268 0.330 0.416 0.734 1.041 0.378 0.342 0.431 0.566 0.732
HfSe2 0.183 0.712 1.038 -0.110 -0.107 0.030 0.236 0.486 0.427 0.809 1.054 0.365 0.353 0.431 0.518 0.804
VSe2 0.243 0.676 0.958 -0.142 -0.137 -0.012 0.140 0.284 0.457 0.661 0.883 0.332 0.328 0.432 0.454 0.568
NbSe2 0.178 0.641 0.926 -0.125 -0.155 0.009 0.207 0.182 0.408 0.668 0.868 0.362 0.293 0.462 0.547 0.620
TaSe2 0.216 0.655 0.965 -0.202 -0.152 0.015 0.205 0.355 0.403 0.715 0.957 0.334 0.314 0.421 0.494 0.585
MoSe2 0.272 0.732 1.051 -0.161 -0.094 0.053 0.224 0.452 0.502 0.786 1.066 0.222 0.457 0.499 0.535 0.639
WSe2 0.262 0.748 1.074 -0.156 -0.125 0.039 0.254 0.512 0.606 0.871 1.098 0.196 0.455 0.343 0.400 0.588
(b) Gibbs free energy at hydrogen 0.25 ML
Catalytic materials
M-edge
Support materials
TiS2 ZrS2 HfS2 VS2 NbS2 TaS2 MoS2 WS2 TiSe2 ZrSe2 HfSe2 VSe2 NbSe2 TaSe2 MoSe2 WSe2
TiS2 -0.008 0.147 0.329 -0.403 -0.255 -0.120 -0.188 -0.121 0.255 0.146 0.461 0.149 0.094 0.178 0.076 0.115
ZrS2 0.051 0.463 0.743 -0.199 -0.230 -0.133 -0.057 -0.032 0.291 0.615 0.745 0.187 0.095 0.243 0.151 0.176
HfS2 0.076 0.567 0.836 -0.233 -0.230 -0.133 -0.045 -0.051 0.277 0.614 0.907 0.172 0.140 0.285 0.183 0.177
VS2 -0.033 0.023 0.320 -0.369 -0.273 -0.223 -0.240 -0.143 0.192 0.296 0.424 0.120 0.109 0.176 0.067 0.132
NbS2 -0.102 0.133 0.272 -0.389 -0.313 -0.156 -0.184 -0.173 0.124 0.204 0.288 0.084 0.067 0.194 -0.011 0.147
TaS2 -0.101 0.078 0.225 -0.370 -0.278 -0.176 -0.184 -0.158 0.109 0.197 0.324 0.095 0.029 0.150 0.016 0.281
MoS2 0.097 0.449 0.740 -0.363 -0.249 -0.119 -0.212 -0.139 0.355 0.423 0.637 0.221 0.246 0.194 0.083 0.156
WS2 0.123 0.512 0.873 -0.353 -0.226 -0.103 -0.215 -0.011 0.357 0.542 0.747 0.257 0.287 0.213 0.110 0.184
TiSe2 0.059 0.536 0.838 -0.253 -0.256 -0.097 -0.070 -0.054 0.308 0.474 0.661 0.232 0.098 0.260 0.166 0.175
ZrSe2 0.046 0.577 0.944 -0.149 -0.233 -0.111 0.104 0.026 0.283 0.653 0.830 0.208 0.053 0.239 0.275 0.250
HfSe2 0.099 0.582 0.886 -0.140 -0.182 -0.094 0.089 0.033 0.276 0.653 0.881 0.202 0.079 0.259 0.266 0.254
VSe2 0.119 0.455 0.767 -0.334 -0.255 -0.105 -0.105 -0.154 0.314 0.408 0.547 0.219 0.136 0.262 0.095 0.173
NbSe2 0.077 0.404 0.695 -0.271 -0.253 -0.129 -0.090 -0.093 0.284 0.481 0.630 0.114 0.090 0.186 0.107 0.186
TaSe2 0.106 0.488 0.760 -0.237 -0.248 -0.115 -0.098 -0.043 0.312 0.453 0.686 0.155 0.126 0.222 0.154 0.175
MoSe2 0.112 0.579 0.917 -0.322 -0.225 -0.114 -0.085 0.025 0.391 0.653 0.921 0.173 0.179 0.326 0.174 0.207
WSe2 0.146 0.617 0.981 -0.296 -0.204 -0.056 -0.104 -0.044 0.366 0.678 0.991 0.154 0.160 0.186 0.179 0.220
(eV)
2.2
0
-2.2

도면9


(a) Gibbs free energy at hydrogen 0.5 ML
Catalytic materials
(b) Gibbs free energy at hydrogen 0.25 ML
Catalytic materials
Support materials
C-edge
(eV)
2.2
0
-2.2

도면10


(a)
(b)
(c)
(d)
Weak
Strong
M-edge
C-edge
Strong Weak
ΔE_adh (meV/M atom)
ΔG_H* (eV)
ΔG_H* (eV) at 0.25 ML
ΔG_H* (eV) at 0.5 ML
ΔG_H* (eV) at C-edge
ΔG_H* (eV) at M-edge
WS2/VS2
WS2/NbS2
0.5 ML
0.25 ML