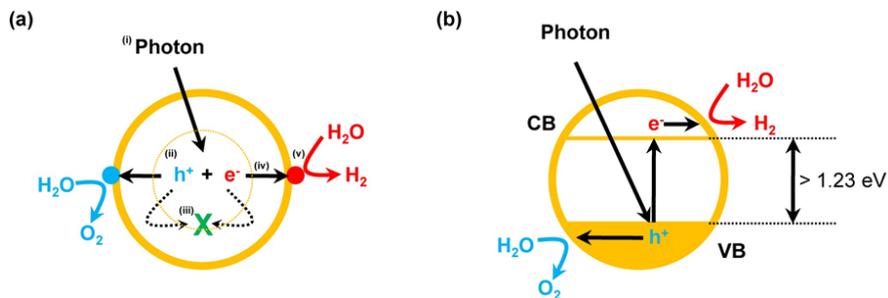


# WS<sub>2</sub>의 소자 적용 최신 연구 동향 - 2

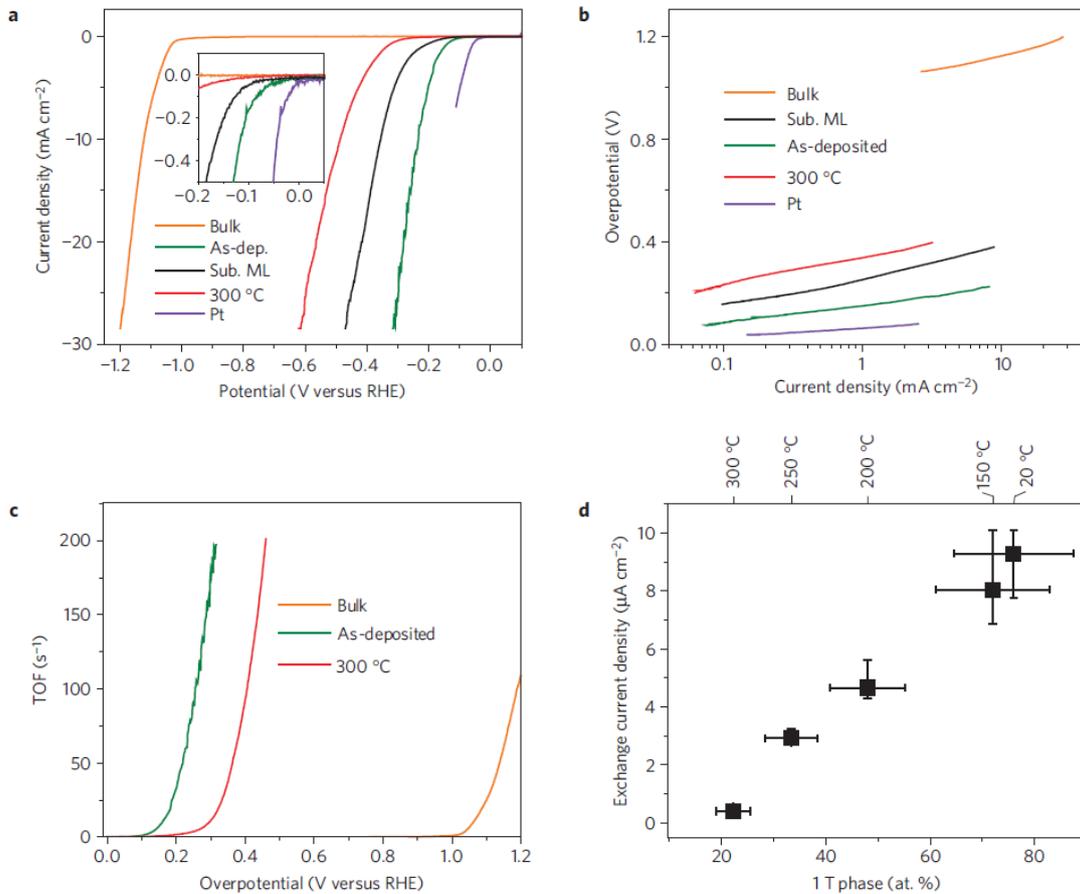
중앙대학교 화학신소재공학부  
권기창, 김수영

오늘날 지구의 주 에너지원인 화석 연료의 고갈 및 환경오염 문제들의 심각성이 대두되면서, 전 세계적으로 이를 대체할 친환경적인 에너지원 개발 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 대체 에너지원들 중 태양 에너지는 그 가능성이 무궁무진한 천연 에너지원으로 해마다 세계 인구 에너지 소비량의 약 10000배에 해당하는  $3 \times 10^{24}$ J의 에너지를 지구에 제공하고 있다. 이 에너지량은 지구면적의 0.1%에 해당하는 지역에 10%의 효율을 가진 태양전지를 설치하였을 때 연간 전 세계 에너지 소비량을 충족시킬 수 있는 광대한 에너지량이라고 할 수 있다. 이러한 이유로 태양 에너지를 우리 실생활에 알맞게 사용할 수 있도록 전환, 보존, 분배에 있어 친환경적이며 일정한 에너지를 안정적으로 공급할 수 있는 기술개발의 필요성이 대두되어왔다. 태양광에너지의 활용에 대한 연구가 점점 진행되면서 이러한 노력의 일환으로 태양광 에너지를 이용한 물 분해 반응을 통하여 수소를 생산하는 기술에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 물의 전기분해를 통하여 화학 에너지인 수소를 생산하는 기술들이 보고되어 왔으나, 반응과정에서 많은 에너지 손실이 발생하고 이는 에너지 변환 효율을 감소시키는 결과를 가져왔다. 따라서, 에너지 손실을 최소화하기 위하여 전력을 사용하지 않고 태양광을 이용하여 물을 분해하고 수소와 산소를 생산하는 시스템이 제안되었으며, 이를 일반적으로 광 전기화학적 물 분해 시스템이라 한다.[1,2]

광 전기화학적 물분해 시스템은 반도체 광전극인 작동전극과 상대전극, 수 전해질로 구성되어 있는 수소 내에서 태양광에 의해서 광 전극이 여기 되고, 생성된 전자/정공쌍이 전기 화학적인 반응을 통해서 물을 분해하는 것이다. 물 분해 반응을 진행하기 위해서는 1.23 eV에 해당하는 전위가 필요하고, 최근 연구가 활발히 진행 중인 몰리브덴/텅스텐 이황화물의 밴드 갭은 물질의 두께에 따라 1.3 ~ 1.9 eV로 알려져 있어 이를 이용한 물 분해 광촉매 연구가 활발하게 이루어지고 있다.[3] 이 장에서는 텅스텐 이황화물을 이용한 물 분해를 통한 수소발생 반응에 대해서 알아보도록 하자.



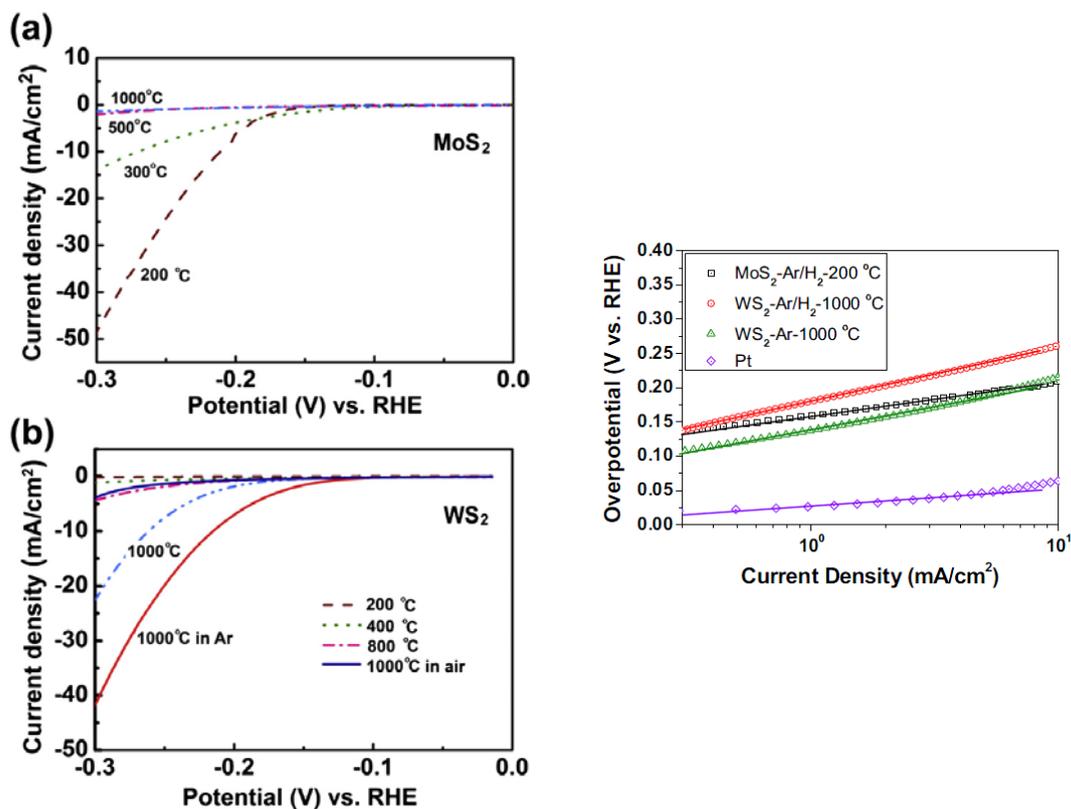
[그림 1]



[From ref. 4]

현재까지 수소발생 반응에서는 백금이 가장 전기적으로 활발하고 안정한 촉매로 사용되어져 왔으며 널리 알려져 있으나, 그 매장량이 적어 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 전이금속 디칼코게나이드를 이용한 실험적인 연구가 진행되어왔다. 그 중에서도 실험적으로 2H phase를 가지는 전이금속 디칼코게나이드의 금속성을 가지는 모서리 부분이 전기화학적으로 촉매가 될 가능성이 크다는 연구결과가 발표되었다. 이 연구결과를 통해서 얼마나 금속성을 가지는 모서리 부분을 많이 포함하고 있는 전이금속 디칼코게나이드를 합성하는 점이 중요해졌으며 그래핀과 같은 다른 물질과의 복합구조를 만들어 효율 향상을 이루어냈다. 그러나 최근 연구결과에서는 1T phase의 metastable한 구조가 반도체적 특성을 가지는 2H phase에 비해서 광촉매로서의 역할에 더 부합하는 것으로 발견되었으며, 위 그림은 텅스텐 이황화물을 이용하여 백금을 대체할 수 있는 광촉매 효과를 보여주는 실험결과이다. 그림(a)에서 백금촉매는 기준 수소 전극과의 차이가 거의 나지 않는 것으로 보아 매우 효과적인 촉매로 생각되며, 1T phase인 as-dep. 상태에서 차이가 0.2V로 매우 높은 성능을 보여주며, 300도로 열처리 후에는 2H phase로 변하면서 광촉매로서의 효과가 현저하게 감소하는 것을 보여주고 bulk 상태에서는 거의 촉매로서 사용하기 힘든 수준

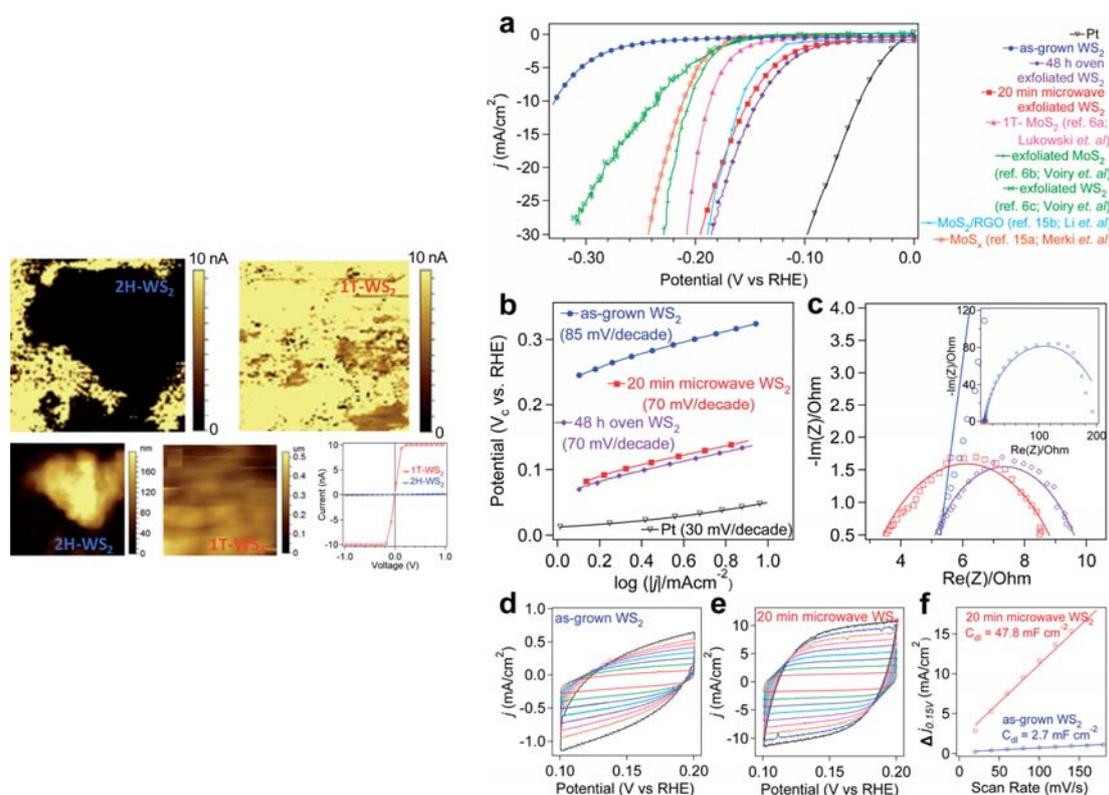
의 결과를 보였다. 이 실험에서는 수소 발생반응에서 발생하는 과전압에 대한 결과에서도 1T phase의 텅스텐 이황화물이 백금 촉매에 거의 범접하는 결과를 보이며 수소 발생반응에서 충분히 광촉매로 쓰일 수 있음을 보여주고 있다.



[From ref. 5]

또한 대면적의 수소 발생반응 응용에서 백금 광촉매전극을 대체하기 위해서는 아직도 많은 연구가 필요하다. 특히 물 분해 반응에서 효율을 향상시키기 위해서는 반응 중에 발생하는 열역학적 overpotential을 줄이는 것이 중요하고 이를 위해서는 효과적으로 반응에 참여할 수 있는 촉매를 개발해야한다. 그래핀이 층상구조에서 박리된 이래로 같은 층상구조를 가지는 전이금속 디칼코게나이드는 volcano plot에서 백금과 가까운 광촉매 효과를 보이는 것으로 밝혀졌다. 이러한 관점에서 많은 선진 연구자들이 몰리브덴 이황화물을 이용하여 수소 발생반응의 광촉매 전극으로 활용하는 연구를 진행하였다. 그러나, 텅스텐 이황화물의 경우에는 수소 발생반응에서 적용한 사례가 극히 드물고 이로 인해서 더 폭넓고 깊은 연구가 필요한 실정이다. 이번에 소개할 연구에서는 전이금속 디칼코게나이드 중에서도 뛰어난 물리적 성질로 인해 많이 연구되고 있는 몰리브덴/텅스텐 이황화물을 이용한 연구이다. 이 연구에서는 암모늄 테트라싸이오몰리브데이트/텅스테이트 물질을 탄소 직물에 흡착시켜서 각각의 물질을 한 번의 열분해를 통해서 제작하였다. 또한 온도를 달리 합성하여 온도에 따른 수소 발생반응이 일어나는 potential을 확인한 결과 몰리브덴 이황화물의 경우 낮은 온

도에서 텅스텐 이황화물의 경우 높은 온도에서 더 낮은 potential 특성을 보였다. 텅스텐 이황화물의 경우 낮은 온도에서 합성 후 탄소 직물 표면에 존재하는 텅스텐 옥사이드 나노 입자에 의한 효과보다 결정성을 가지는 텅스텐 이황화물이 더 좋은 결과를 보인다고 연구결과에서 설명하고 있다. 또한 촉매의 성능을 살펴보기 위해서 백금 촉매와 함께 overpotential 실험을 진행한 결과 1000도에서 열분해한 텅스텐 이황화물이 가장 좋은 결과를 보였으나, 아직까지는 백금 보다 더 떨어지는 성능을 보였다. 하지만 이 연구결과에서는 몰리브덴 이황화물은 낮은 온도에서 제작이 가능하여 대량생산에 적합하고 텅스텐 이황화물은 높은 온도에도 잘 견딜 수 있는 열 내구성이 강해서 물 분해 반응에서 촉매로 사용될 수 있는 가능성이 있음을 제시하고 있다.



[From ref. 6]

최근 뛰어난 물리적 성질과 성분원소의 조합에 따라 각기 다른 성질을 보이는 전이금속 디칼코게나이드 중에서 몰리브덴 이황화물은 이전부터 수소 발생반응의 촉매로 전도유망했으나, 최근에는 텅스텐 이황화물을 이용한 연구도 지속적으로 수행되고 있다. 전이금속 디칼코게나이드는 물 분해 반응에서 낮은 반응성과 반응위치 밀도가 작다는 단점과 촉매 지지층과의 약한 전기적 contact로 인한 단점이 있다고 알려져 왔다. 게다가 텅스텐 이황화물은 몰리브덴 이황화물에 비해서 아직은 더 연구가 이루어지지 않고 있어 연구/개발이 시급한 상황이다. 이번에 소개할 연구는 금속성을 가지는 텅스텐 이황화물을 제조하여 수소 발생반응의 촉매로 사용한 실험이다. 이 실험에서는 텅스텐 이황화물의 반응위치 밀도를 늘리기

위해서 꽃 모양으로 결정화시키는 방법으로부터 화학증기 기상법을 이용하여 제작하거나 저온으로 리튬 이온 intercalation 방법을 이용하여 제작하였다. 이렇게 만들어진 텅스텐 이황화물은 낮은 온도에서 합성하여 2H phase보다는 1T phase가 풍부한 상태가 되고 이를 확인해 보기 위해서 I-V 특성을 측정한 결과 금속성을 가진 1T phase가 반도체적 특성을 가진 2H phase에 비해서 저항이 낮은 것을 확인되었으며, 이를 이용하여 수소 발생 반응에 적용한 결과 리튬 이온 intercalation 방법을 이용하여 제작한 텅스텐 이황화물의 경우 지금까지 보고된 전이금속 디칼코게나이드를 이용한 수소 발생반응에서의 결과보다 좋은 결과를 보였다. 수소 기준 전극과 비교했을 때 백금은 거의 차이가 나지 않지만, 지금까지의 결과에서 -0.2V 정도의 potential 차이가 발생했으며, 이 연구결과에서는 약간 향상된 결과를 보였다. 촉매의 효율을 결정하는 척도인 overpotential 측정에서 놀랍게도 기존에 발표된 몰리브덴 이황화물을 이용한 연구결과보다 더 낮은 overpotential 결과를 보여 금속성을 가지는 1T phase의 텅스텐 이황화물이 수소 발생 반응에서 촉매로 사용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

## References

- [1] J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, "Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water.", *Nature* **316**, 495 (1985).
- [2] J. A. Turner, "A realizable renewable energy future" , *Science* **285**, 687 (1999).
- [3] N. S. Lewis, "Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surface" , *Inorg. Chem.* **44**, 6900 (2005).
- [4] D. Voiry et al. "Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS<sub>2</sub> nanosheet for hydrogen evolution." , *Nat. Mater.* **12**, 850 (2013).
- [5] T.-Y. Chen et al. "Comparative study on MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> for electrocatalytic water splitting." , *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12302 (2013).
- [6] M. A. Lukowski, A. S. Daniel, C. R. English, F. Meng, A. Forticaux, R. J. Hamers, and S. Jin, "Highly active hydrogen evolution catalysts from metallic WS<sub>2</sub> nanosheets." , *Energy Environ. Sci.* **7**, 2608 (2014).