creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:48009-200000372248

이학석사 학위논문

고효율 수소발생반응 촉매를 위한 전자빔으로 조사된 단일층 MoS_2에 대한 연구

Electron beam engineered monolayer MoS_2 for an efficient hydrogen evolution reaction electrocatalyst

울산대학교 대학원

물 리 학 과

박 종 우

고효율 수소발생반응 촉매를 위한 전자빔으로 조사된 단일층 MoS_2에 대한 연구

지 도 교 수 : 김 용 수

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

2020년 12월

울 산 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

박 종 우

박 종 우 의 이학석사학위 논문을 인준함

심사 위원 : 김 태 헌 (인)

심사 위원 : 김 용 수 (인)

심사 위원 : 조 신 욱 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2020년 12월

국문 요약

고효율 수소발생반응 촉매를 위한 전자빔으로 조사된 단일층 MoS_2에 대한 연구

울산대학교 대학원

물 리 학 과

박 종 우

본 연구에서는 금속-유기 화학기상증착법 (Metal organic chemical vapor deposition; MOCVD)을 이용하여 SiO_2 기판에 대면적, 연속적인 단일층 (Monolayer; ML) MoS_2 박막을 증착하고, 이를 전자빔 (Electron beam)에 노출하여 수소발생반응에 필요한 반응점(Active site) 밀도를 증가시킬 수 있는지 조사하였다. 냉광(Photoluminescence)과 라만 분광법 (Raman spectrum)을 통하여 전자빔 조사에 따른 결함 생성 여부를 조사하였고, 수소발생반응 측정을 위해 단일층 MoS_2 박막을 그래파이트 포일(graphite foil)에 전사하여 전극을 만들었다. 전기화학적 워크스테이션(Electrochemical workstation)으로 선형 I-V 측정을 통하여 Tafel 기울기를 구하였다. 성장된 시료는 기울기가 146 mV/dec 이었고, 8분 20초동안 전자빔을 조사된 시료는 55 mV/dec로 감소하여, 수소발생반응이 향상되었다. 이러한 결과는 전자 빔 조사에 의한 단면적 당 반응점(Active site) 밀도가 증가한 것에 의한 것이다.

목차

제 1장 서론 ····· 1

1. 연구배경 ····· 1

2. 연구목적 ····· 2

제 2장 본론 ····· 3

1. 이론

1. 1 HER (Hydrogen Evolution Reaction)의 원리 ····· 3

1. 2 HER의 매개변수 ····· 5

1. 3 HER 반응을 위한 전기촉매, 2차원 단일층 MoS_2 ····· 6

2. 실험과정 ····· 8

3. 실험결과 ····· 12

3.1 Photoluminescence, 라만 분광기 측정 분석 ····· 12

3.2 Linear sweep 측정 및 Tafel slope 분석 ····· 14

3.3 C-V (Cyclic Voltammetry) curve 측정 및 분석 ····· 16

3.4 TOF(Turning Of Frequency) 측정 및 분석 ····· 18

3.5 임피던스 (Impedance) 측정 및 접촉저항 분석 ····· 19

제 3장 결론 ····· 20

Abstract ····· 21

제 4장 참고문헌 ····· 22

그림 차례

그림 1. 수소발생반응 ····· 4

그림 2. MoS_2의 결정구조 ····· 6

그림 3. DFT 기법을 이용한 MoS_2의 ΔG_H ····· 7

그림 4. MOCVD 장비 구조 및 증착조건 ····· 8

그림 5. e-beam을 처리하기 위한 ion gun 내부 모식도 ····· 9

그림 6. HER 반응 전극 연결 모식도 ····· 10

그림 7. 광학분광계측기의 구조 ····· 11

그림 8. MoS_2의 Photoluminescence ····· 12

그림 9. MoS_2의 Raman spectrum ····· 13

그림 10. e-beam 조사에 따른 MoS_2의 Linear sweep ····· 14

그림 11. e-beam을 조사함에 따른 MoS_2의 Tafel slope ····· 15

그림 12. E-beam으로 8 min 20s 처리한 MoS_2 C_{DL} ····· 16

그림 13. 모든 MoS_2에 대한 C_{DL} 특성 분석 그래프 ····· 17

그림 14. E-beam을 처리한 MoS_2의 TOF 분석 그래프 ····· 18

그림 15. e-beam을 처리한 MoS_2의 EIS 그래프 ····· 19

제 1장 서론

1. 연구배경

최근 화석에너지 고갈로 인한 유가상승이 야기되면서 세계 경제에 큰 파동을 일으킨다. 또한 심각한 지구 온난화문제로 인해 온실가스가 많이 발생되므로 새로운 에너지에 기반한 시스템 구축이 큰 과제로 대두되고 있다. 특히 수소에너지는 에너지 밀도가 높으며 연소 시 공해물질이 생성되지 않기 때문에 환경 오염문제를 해결할 수 있다. [1] 하지만 수소 기반 에너지 시스템 구현의 가장 큰 어려움은 대규모의 고순도 수소 생산이다. 수소 생산 방법에는 부생 수소, 천연가스 개질, 전기분해가 있는데 위와 같은 조건을 만족하고 그린 수소를 얻을 수 있는 방법은 “물 전기 분해”이다. 이때 필요한 전기는 태양전지 혹은 풍력과 같은 신재생 에너지를 이용한다. 전기분해란 물에 전기에너지를 가해 수소와 산소로 분해하는 것이다. 하지만 물 전기분해시 매우 높은 과전압(1.23V)를 필요로 하게 되어 물 분해에 필요한 에너지를 낮춰주는 전극 촉매에 초점을 두어야한다. 그 중 산성 용액에서 수소발생반응에 가장 우수한 촉매로 꼽히는 물질은 바로 백금(Pt)이다. 백금은 전극 촉매로 과전압을 감소시키고 반응 속도를 향상시킨다. 이러한 특성으로 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고 전류밀도와 출력밀도가 크다. 그러나 백금은 공급이 어렵고 단가가 높아 공정이 불가능하다. 이에 따라 백금을 대체할 새로운 물질에 대한 연구가 절실하다. 그 중 MoS_2 전극 촉매가 가장 주목받고 있으며 백금에 비해 가공성도 좋고 저렴하다. 또한 반응성이 높아 수소 발생 효율이 높다. 따라서 본 연구는 MoS_2를 이용한 수소 발생 반응에 대해 초점을 두었다.

2. 연구목적

최근 화석연료에 따른 지구 온난화로 기후 변화 등 많은 문제점을 야기하고 있다. 이에 태양전지 등의 신재생에너지로 에너지 패러다임이 전환되고 있다. 특히 연료전지의 에너지원인 수소는 에너지 밀도가 높아 주목받고 있다. 이에 자연계에 희귀한 수소를 다량으로 확보할 수 있는 수전해 반응의 음극물질로 사용되는 고가의 백금을 대체할 고효율의 촉매 연구는 절실하다. 그 중에서 MoS_2는 반응성과 안정성이 높으며, 백금에 비해 저렴하여 전기화학적 수소 생산을 위한 대표적인 촉매이다. 이와 같이 수소 발생 반응을 높이려면 MoS_2의 active site를 늘려야 한다. MoS_2 flake의 S-vacancy의 가장자리는 수소 흡착을 위한 Gibbs free energy를 가지며, 이는 본질적으로 수소 발생 반응의 교환 전류와 관련이 있다. 그러나 원시 상태의 MoS_2는 active site가 부족하다. 따라서 본 연구에서는 HER 성능을 높이기 위해 최대 활성 부위를 다음과 같이 활성화시켰다.[2] MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)을 통해 증착이 된 연속적인 단층 MoS_2에 E-beam을 조사하였다. e-beam 처리 시간을 최적화하여 최대 활성 부위를 가진 샘플을 획득하였다. 새롭게 유도된 S-vacancy는 Photoluminescence와 라만 분광기 측정 분석으로 파악하였다. 그리고 HER 측정은 electrochemical workstation을 이용하여 e-beam 조사에 따른 Linear sweep, Cyclic Voltammetry를 측정하였고, electrochemical Impedance spectroscopy을 측정하여 Tafel slope, contact resistance, Double-layer capacitance, active site에 대한 turnover frequency 변화를 분석하였다.

제 2장 본론

1. 이론

1.1. HER(Hydrogen Evolution Reaction)의 원리

그림 1과 같이 HER 실험구조는 전해질(H_2O)과 음극(cathode), 양극(anode) 세가지로 구성되어 있다. 이 때 전극에 인가된 외부 전압에 의해 구동되면 물 분자는 수소와 산소로 분해된다. 수소는 연료를 위해 저장될 수 있고 산소는 대기중으로 방출된다. 따라서 HER 반응은 산화반응, 환원반응에 의해 이루어진다. 이러한 반응을 식 1와 같이 표현할 수 있다.

$$\text{cathode} : 2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_2$$

$$\text{Anode} : H_2O \rightarrow 2H^{+} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \qquad (1)$$

먼저 음극에서 전자를 얻음으로써 환원반응이 일어나 수소가 발생하게 되고, 양극에서는 반작용에 의해 전자를 잃어 산화반응이 일어나 산소가 발생하게 되는 것이다. 이때 물을 수소와 산소로 분해하기 위한 열역학적 전압은 1.23V이다. 즉 열역학적 전위값보다 높은 전압을 가해야 전기화학적인 물 전기분해가 가능하다. 과전위는 주로 양극 음극 모두에 존재하는 내적 활성화 장벽과 전해질의 저항 및 접촉저항을 극복하기 위해 사용된다. 따라서 HER 반응을 위한 실제 작동 전압은 다음의 식 2과 같이 설명 할 수 있다.

$$E_{OP} = 1.23\ V + \eta_c + \eta_{other} \qquad (2)$$

이 방정식을 보면 HER 반응의 효율을 높이기 위해서는 적절한 방법에 의한 과전위 감소가 주된 요인으로 파악할 수 있다. η_{other} 값은 전해질의 최적화함으로써 줄일 수 있는 반면 η_c 값은 고효율의 전극촉매에 의해 최소화되어야 한다.[3] 따라서 전극촉매는 HER 반응에 있어서 가장 중요한 요인이 된다. HER 반응은 이와 같은 과정을 거친다. 첫번째는 흡착단계인 Volmer step ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$)이며 양성자와 전자의 반응을 통해 전극 표면에서 흡착된 수소 원자를 생성한다. H_{ads} 생성 후 수소 발생 반응은 탈착단계인 Tafel step($2H_{ads} \rightarrow H_2$) 또는 Heyrovsky step($H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$)을 거치게 된다. 이와 같이 H_{ads}는 HER 반응이 일어나는 동안 항상 관여한다. 이때 ΔG_H는 active site에 대한 원자 수소 흡착 에너지로써 수소 발생 반응에 큰 영향을 끼친다. [4] 예를 들면 백금(Pt)의 경우 ΔG_H가 0에 가깝고 전류밀도가 높아 최고의 전기 촉매이다. 하지만 가격이 매우 비싸고 가공성이 떨어져 실질적으로 공정에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.

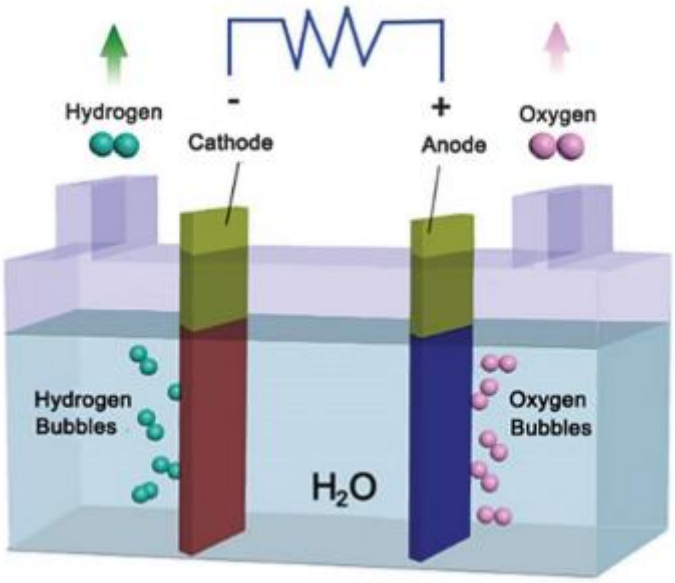

그림 1. 수소발생반응[4]

1.2. HER의 매개변수

HER 전기 촉매의 활성도를 증명하기위해 측정해야할 중요한 매개변수가 있다. 첫번째로 CV(cyclic voltammetry)와 LSV(linear sweep voltammetry)가 있는데 CV의 경우 일정한 시간에 다양한 인가 전압에서 안정 상태에서의 전류를 측정하여 촉매의 활성도를 통해 active site의 밀도를 파악할 수 있다. [5] LSV의 경우는 전극영역에서 측정되는 overpotential의 값을 통해 촉매의 활성도를 파악 할 수 있다. 두번째 식 3의 Tafel 방정식은 과전위에서의 전류-전위 관계를 나타낸다. 여기서 j는 전류밀도, j_0는 교환전류밀도, b는 Tafel 기울기를 의미한다. 이상적인 전기촉매는 낮은 Tafel 기울기와 높은 교환전류밀도를 가진다. [6]

$$\eta = b \log (j / j_0) \qquad (3)$$

마지막으로는 TOF(Turning Of frequency)이다. TOF는 단위시간당 촉매 active site에서 수소로 변환되는 반응제 수로 정의가 된다. 이는 실질적으로 전극촉매에 대한 성능을 나타낸다.

1.3. HER 반응을 위한 전기촉매 2D MoS_2

그림 2와 같이 MoS_2의 monolayer는 두께가 약 0.7nm이다. TMDc(Transition metal dichalcogenide)의 특징처럼 전이금속 Mo와 칼코겐 원자 S로 구성되어 있다. MoS_2의 2D 결정층은 전자쌍을 공유하는 상호작용에 의해 Mo 원자의 육각면과 2개의 S원자로 이루어져 있다. 프리즘 형태의 원자는 약한 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있으며 Mo 원자와 S 원자의 거리는 각각 2.4, 3.2, 3.1Å이다. MoS_2에는 2H 및 3R, 1T 위상이 존재한다. 2H는 삼각 프리즘의 조율을 가진 2개의 층으로 이루어져 있으며 반도체의 성질을 가진다. 3R은 3개의 층으로 이루어져있으며 이때 2H위상은 3R위상보다 더 안정적이다. [7] 또한 2H 위상에 대하여 화학적인 방법과 물리적인 방법을 통해 1T 위상으로 변위시킬 수 있다. [8] 위상 변위가 된 MoS_2 1T는 전도성이 좋은 금속성을 띈다.

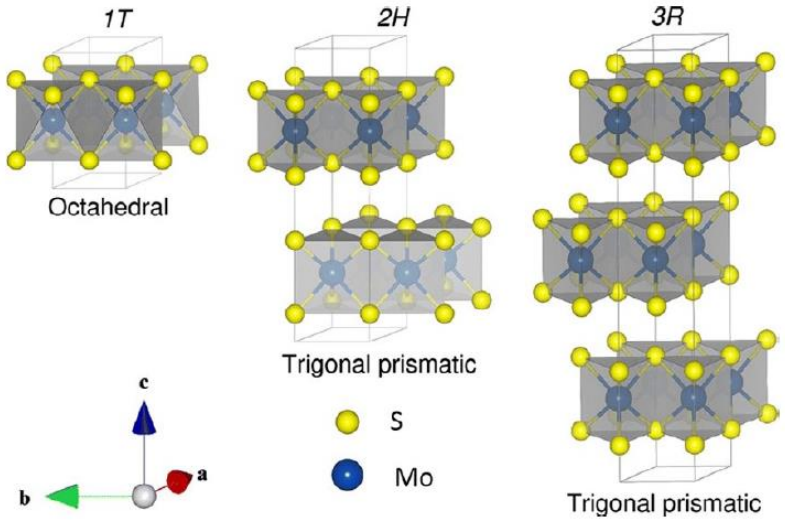

그림 2. MoS_2의 결정구조[7]

HER 촉매 활성도는 ΔG_H와 상관관계가 있다. ΔG_H가 크다면 흡착단계(Volmer step)는 쉽게 이루어지지만 H_{ads}가 전극표면과 강하게 결합되기 때문에 탈착단계인 Tafel step 또는 Heyrovsky step에 도달하기 어렵다. 즉 촉매와 반응제 사이의 상호작용 반응이 효과적이기 위해서는 ΔG_H가 너무 강하지도 약하지도 않아야 가장 이상적인 전기촉매의 조건을 충족한다. 2005년 Hinnemann이 ΔG_H 값을 추정하기 위해 DFT(Density Functional Theory) 계산을 사용하였다. 그림 3와 같이 MoS_2의 ΔG_H 값이 0에 가깝고 안정성도 준수하여 HER 전기 촉매로써 유망함을 보여줬다. 또한 Bonde가 MoS_2의 active site에 대한 ΔG_H 값을 계산했다. 그 결과에 따르면 MoS_2 active site가 100%인 ΔG_H은 0.06eV이고 50%인 ΔG_H은 -0.45eV로 HER 반응에서 active site가 중요한 역할을 한다는 것을 증명하였다.[9]

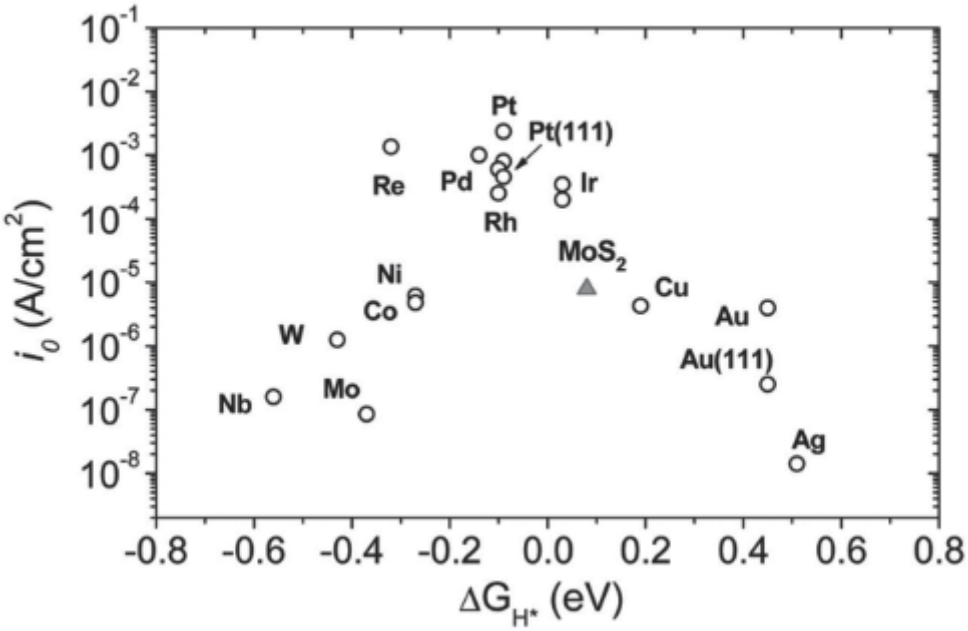

그림 3. DFT 기법을 이용한 MoS_2의 ΔG_H[10]

2. 실험과정

가. Metal Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)법 증착

MOCVD 쿼츠튜브 내부 중앙에 SiO_2 기판을 위치해두고 molybdenum의 금속 유기 화합물 헥사카르보닐(MHC, $Mo(CO)_6$) 및 디에틸황화물(DES, $(C_2H_5)_2S$)을 가스 상태로 반응시켰다. 초기의 진공은 1mTorr로 설정하고 MHC와 DES의 온도는 각각 30℃와 40℃로 유지하였다. 그리고 캐리어 라인 및 반응 영역의 온도는 각각 50℃와 500℃로 설정하였고 쿼츠튜브 내부에 Ar 30sccm, H_2 5sccm을 흘러주었다. 반응 영역의 진공은 60 Torr로 설정하여 진행하였고 DES와 MHC 각각 1sccm을 주입하였다. 그리고 반응시간은 12시간동안 진행하였다. 본 공정에 사용한 MOCVD 장비구조와 증착조건은 그림 4에 나타내었다.

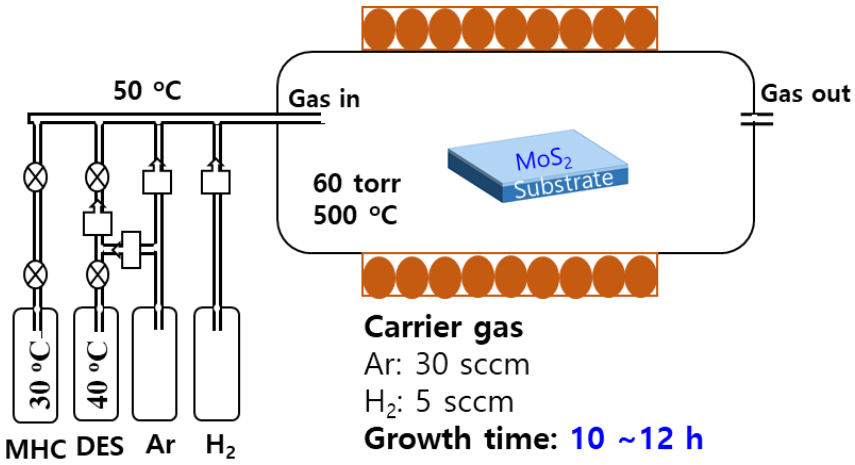

그림 4. MOCVD 장비 구조 및 증착조건

나. electron beam 조사

그림 5와 같이 electron-beam evaporation physical vapor deposition 챔버 내부에 있는 ion gun에 MoS_2 기판을 위치시킨다. 그리고 반응 진공을 4.2 × 10^{-5} Torr으로 설정하고 전압은 100V, 전류는 0.9A를 인가해주어 필라멘트에서 방출되는 열전자에 MoS_2를 노출시켜준다.

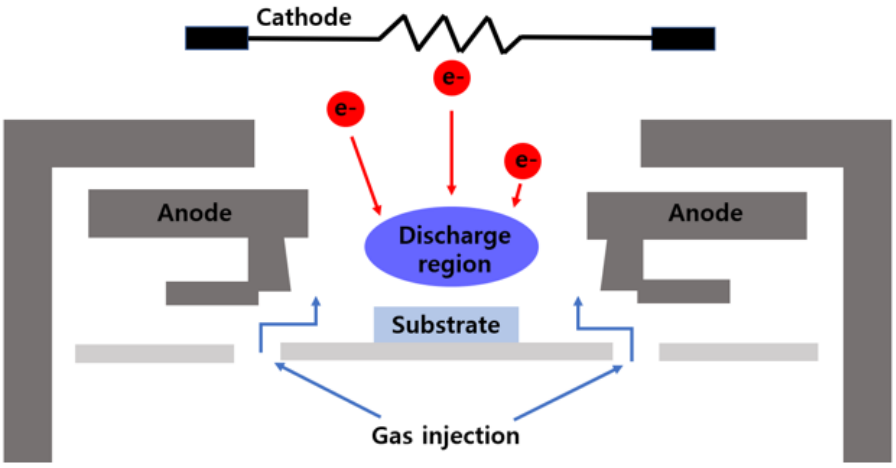

그림 5. e-beam을 처리하기 위한 ion gun 내부 모식도

다. HER 측정

e-beam으로 처리한 샘플표면에 PMMA용액을 소량으로 떨어트려 4000cycle, 30s를 설정하여 Spin-coating을 한다. 그리고 hot plate를 90℃로 설정하고 5분동안 건조 시킨다. 10mL DI water에 KOH powder를 1.2g~1.3g 넣어 융해시킨다. 그리고 Spin-coating이 된 샘플을 KOH용액에 조심스럽게 띄워준 뒤 90℃로 가열시켜준다. MoS_2 film이 완전히 SiO_2 기판과 분리되었을 때 DI water로 깨끗이 정화시켜준다. 그리고 graphite foil 위에 MoS_2 film을 옮겨준 뒤 다시 90℃에 5분동안 건조시키고 아세톤으로 PMMA를 제거한다. 그림 6와 같이 DI water에 H_2SO_4 0.5M을 0.42mL 넣고 전해질의 음극에는 제작된 graphite foil을 연결하고 양극에는 Counter electrode를 연결하여 electrochemical workstation을 통해 Linear sweep, Cyclic Voltammetry, Tafel slope, contact resistance, Double-layer capacitance, active site에 대한 Turning of frequency를 측정한다.

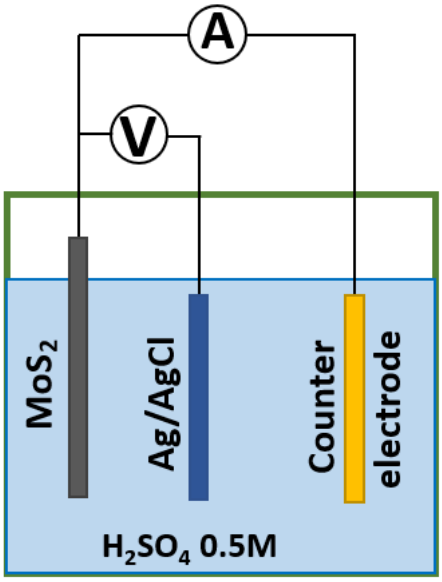

그림 6. HER 반응 전극 연결 모식도

라. Photoluminescence 및 Raman spectrum 측정

외부 에너지원에 의해 여기된 전자와 홀이 결합할 때 광자가 발생하는데 이를 Photoluminescence라고 한다. 이 때 빛이 가지는 에너지를 분석하게 되면 전자와 홀의 에너지 준위에 대한 정보를 얻을 수 있다. Raman의 경우는 샘플에 레이저를 조사하면 레이저와 같은 진동수의 산란광 외에 다른 진동수가 있는 약한 광이 산란되는 현상이다. 이를 통해 샘플을 구성하는 분자의 진동구조를 파악할 수 있다. 따라서 e-beam이 MoS_2의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 그림 7의 광학분광계측기로 파장(400nm-900nm)에서 PL을 측정하였다. 그리고 MoS_2의 고유 진동 구조를 파악하기 위해 파장(200nm-800nm)에서 Raman을 측정하였다.

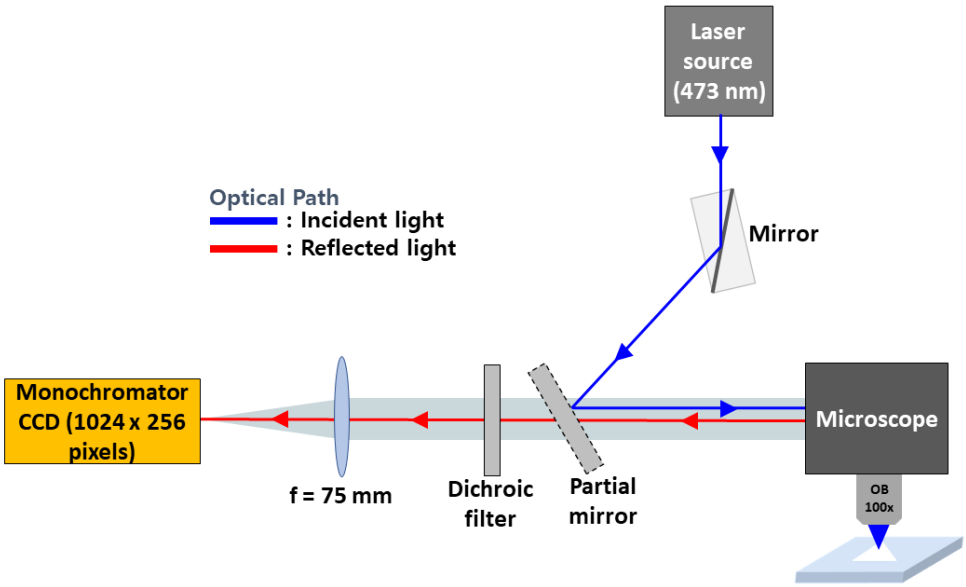

그림 7. 광학분광계측기의 구조

3. 실험결과

3.1 Photoluminescence, 라만 분광기 측정 분석

먼저 그림 8에서 PL 측정했을 때 MoS_2 peak가 667nm에서 측정되었다. e-beam 처리되지 않은 ML MoS_2는 높은 intensity를 가졌고 e-beam에 조사됨에 따라 intensity가 점차 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 대한 원인은 e-beam에 의해 S-vacancy에 결함을 일으켰기 때문이다. 마찬가지로 그림 9 Raman 측정에도 MoS_2의 vibration mode인 E^1_{2g} , A_{1g}의 intensity가 e-beam에 조사됨에 따라 감소되는 것을 알 수 있다.

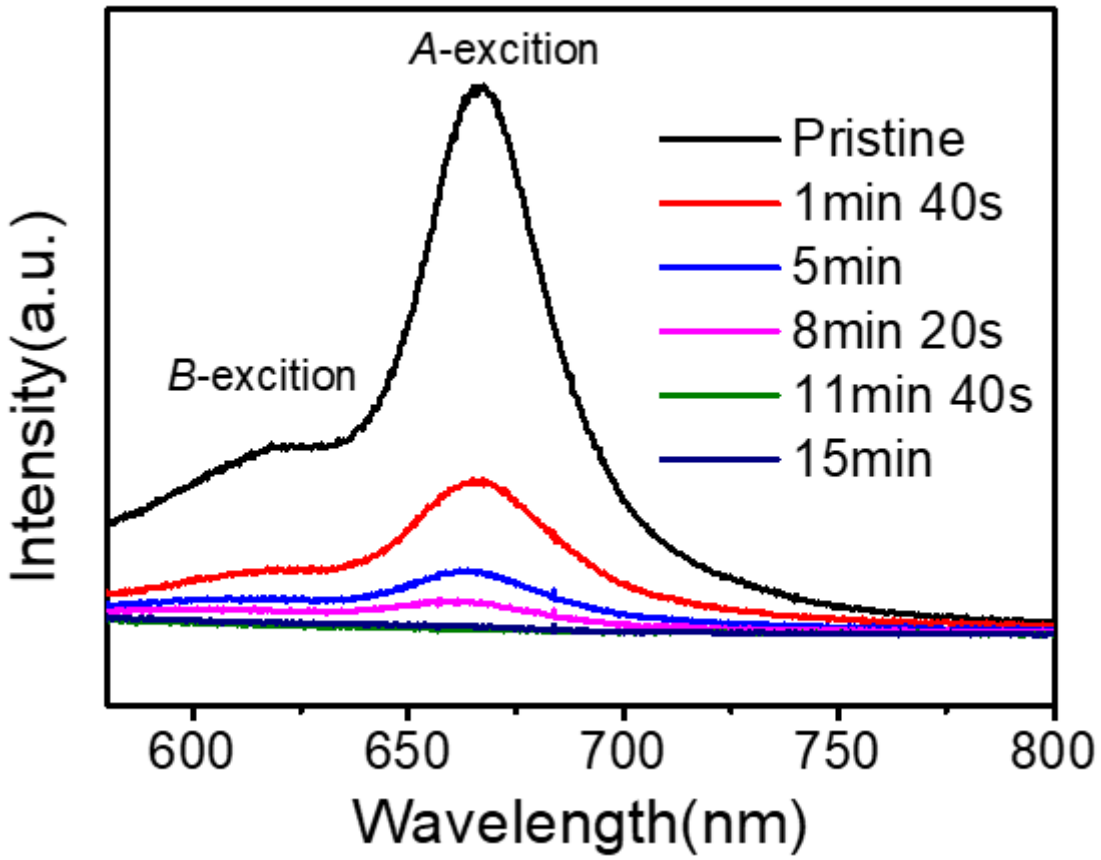

그림 8. MoS_2의 Photoluminescence

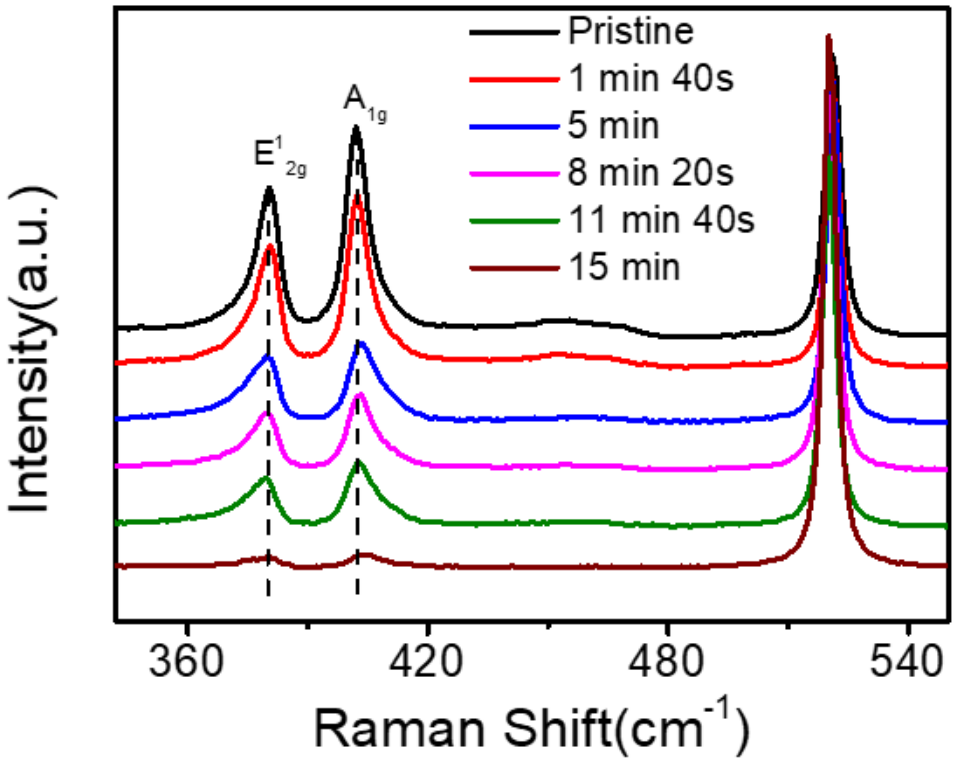

그림 9. MoS_2의 Raman spectrum

3.2 Linear sweep 측정 및 Tafel slope 분석

그림 10과 같이 Linear sweep은 전극영역대의 overpotential 값을 측정하여 전극촉매의 활성도를 파악할 수 있다. 이는 e-beam으로 처리된 MoS_2가 pristine MoS_2보다 HER 반응이 높았다. 표 1과 같이 반응 시작 전위값을 비교해보면 pristine은 -452mV, 8 min 20s일 때 -350mV로 가장 낮은 over potential 값을 가져 HER 성능이 가장 높았다. 하지만 11 min 40s 이상부터는 MoS_2 flake 표면에 과도하게 e-beam을 처리하여 성능이 저하되는 것을 알 수있다.

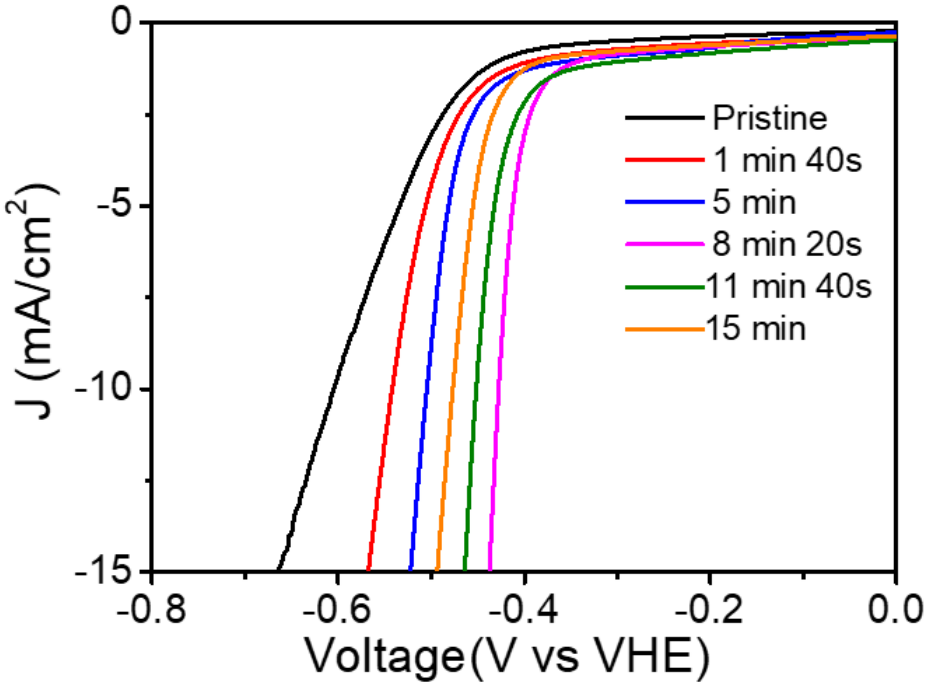

그림 10. e-beam 조사에 따른 MoS_2의 Linear sweep

Exposure time(s)	pristine	1min 40s	5min	8min 20s	11min 40s	15min
Overpotential(mV)	-452	-439	-428	-350	-382	-403

표 1. e-beam 조사에 따른 MoS_2 Overpotential

그림 10의 Linear sweep 그래프를 통해 Tafel slope를 분석하였다. 최적화된 전극촉매는 낮은 Tafel slope을 가지게 된다. 그림 11과 표 2를 보게 되면 Pristine MoS_2(146mV/dec)에 비교하였을 때, 8 min 20s 처리한 MoS_2(55mV/dec)의 Tafel slope 기울기가 훨씬 낮게 측정되어 가장 높은 HER 성능을 보였다.

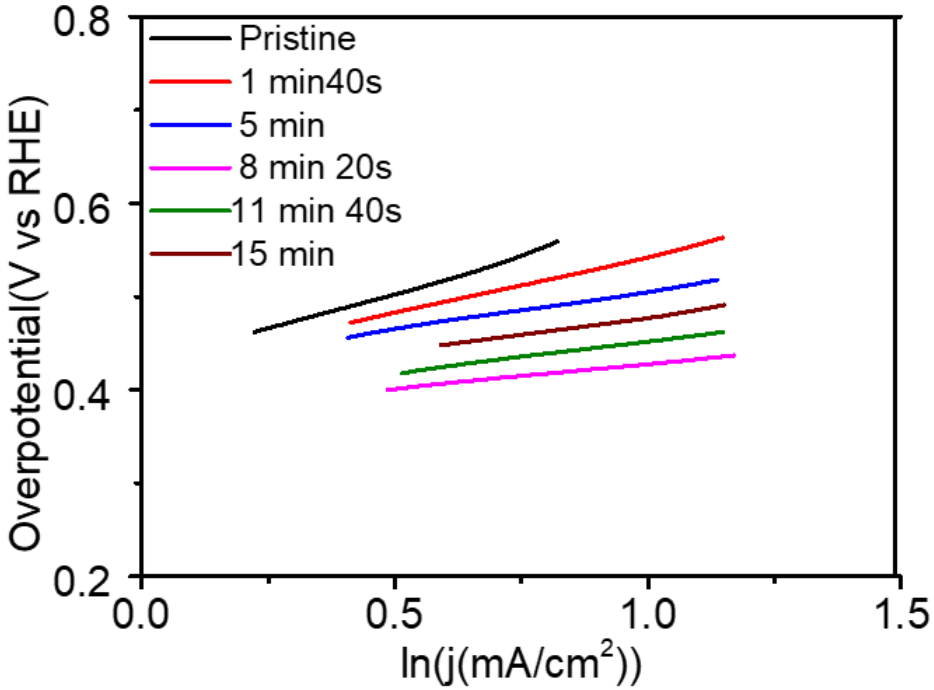

그림 11. e-beam을 조사함에 따른 MoS_2의 Tafel slope

Exposure time(s)	pristine	1min 40s	5min	8min 20s	11min 40s	15min
Tafel slope(mV/dec)	146	126	87	55	75	83

표 2. E-beam을 조사함에 따른 기울기

3.3 CV(Cyclic Voltammetry) curve 측정 및 분석

MoS_2의 ECSA(Electrochemically Active Surface Area)는 C_{DL}값으로 파악할 수 있다. CV측정은 10~70mV/s에서의 다양한 scan 속도로 모든 샘플에 대해 측정하였다. 이를 통해 단위 면적당 active site의 밀도를 추측할 수 있다. 그림 12는 8 min 20s 처리된 MoS_2의 C_{DL} 그래프이다. 그리고 그림 13은 모든 샘플에 대한 C_{DL}값을 나타낸 그래프이다. pristine MoS_2는 2.90mF/cm^{2}이고 5min 조사된 MoS_2는 약 3배 높은 10.61mF/cm^{2}으로 가장 높게 측정되었다. 이는 5min 조사된 MoS_2의 active site 밀도가 가장 크다는 것을 알 수 있다.

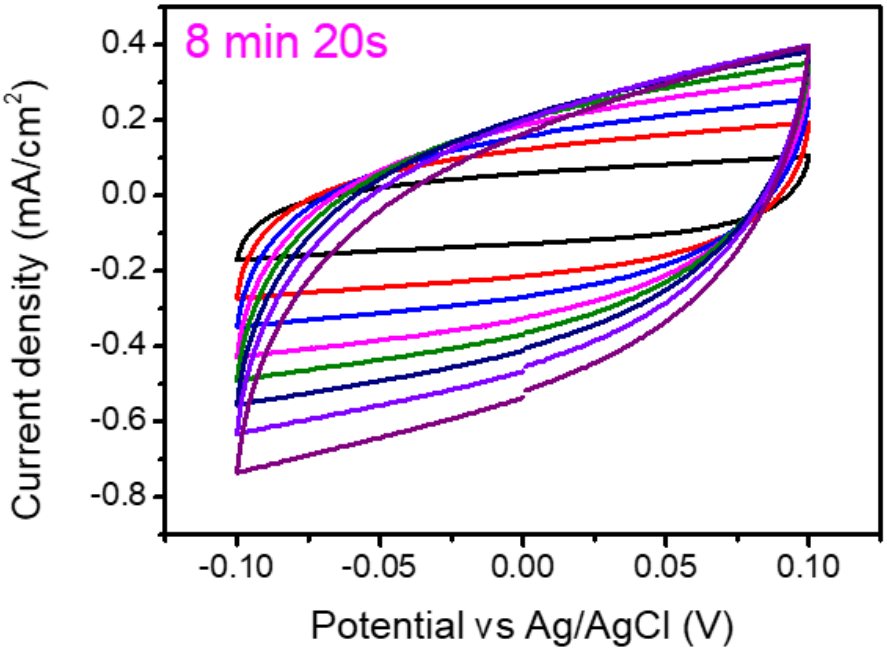

그림 12. E-beam으로 8 min 20s 처리한 MoS_2 C_{DL}

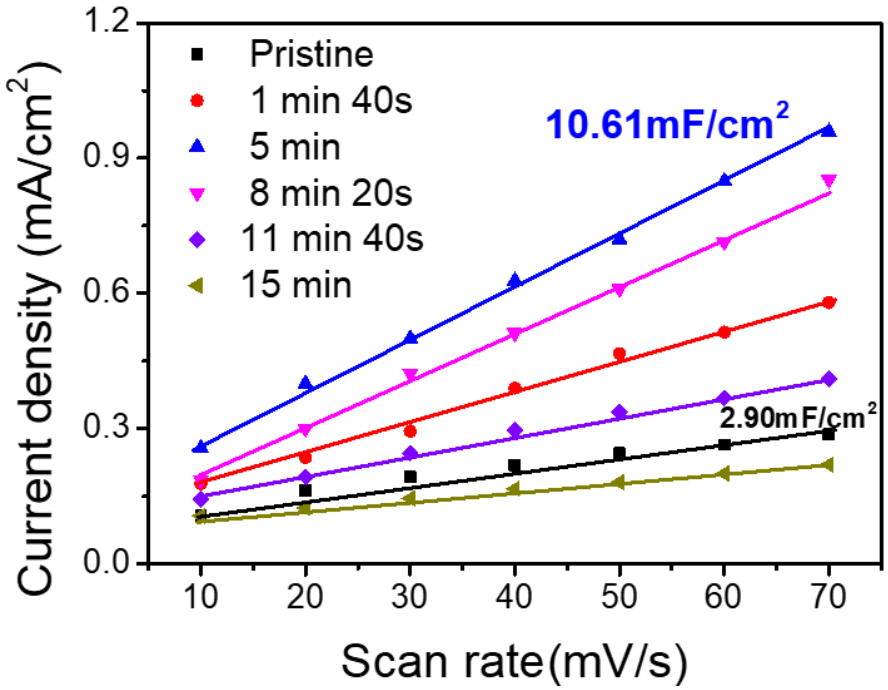

그림 13. 모든 MoS_2에 대한 C_{DL} 특성 분석 그래프

3.4 TOF(Turning Of Frequency) 측정 및 분석

그림 14는 Turning of frequency로 active site에 대하여 단위시간당 수소분자가 생성되는 양으로 전극촉매의 성능을 나타낸다. 이에 따라서 e-beam을 처리하고 MoS_2에 존재하는 active site의 성능을 파악하기 위해 −0.4V 영역대에서 TOF(H_2 s^{-1}) per active site를 비교해보았다. 8 min 20s 처리한 MoS_2의 TOF per active site가 가장 높게 측정되었다. 비록 C_{DL}값이 5 min 처리한 샘플보다 낮게 측정되었지만 TOF 값을 통해 active site의 성능이 더 높은 것을 파악하였으며 이를 바탕으로 8 min 20s 처리한 MoS_2가 가장 HER 성능이 높았다.

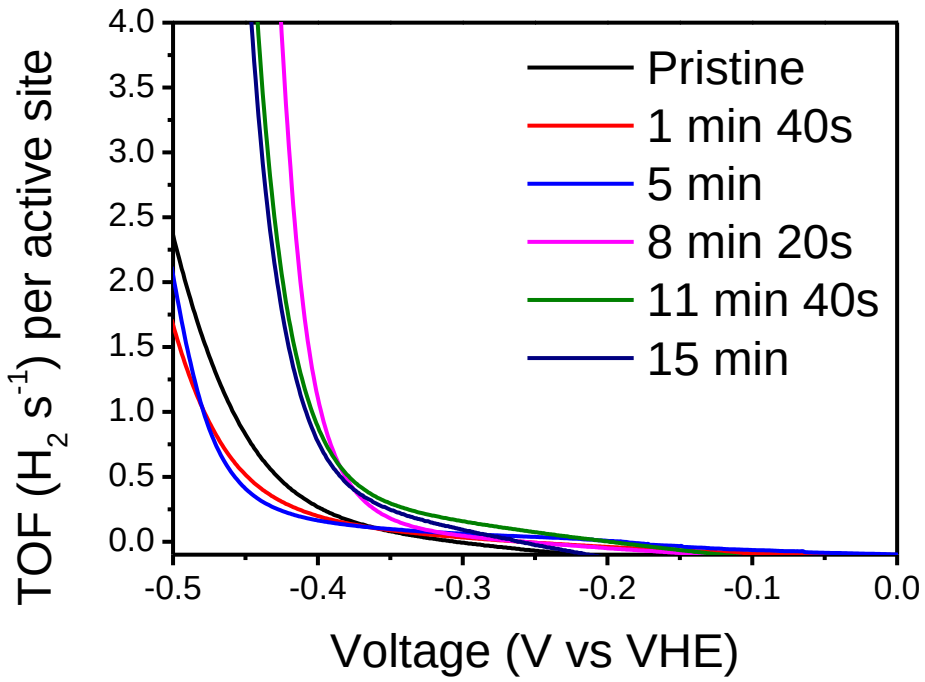

그림 14. E-beam을 처리한 MoS_2의 TOF 분석 그래프

3.5 임피던스(Impedance) 측정 및 접촉저항 분석

그림 15는 모든 샘플에 대한 R_{ct}값을 측정하기위해 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하였다. 8 min 20s 처리된 MoS_2는 22Ω, pristine MoS_2는 210Ω으로 측정되었다. 이와 같이 가장 반응성이 좋은 8min 20s의 샘플은 낮은 R_{ct}값을 통해 HER 반응을 촉진시켰다.

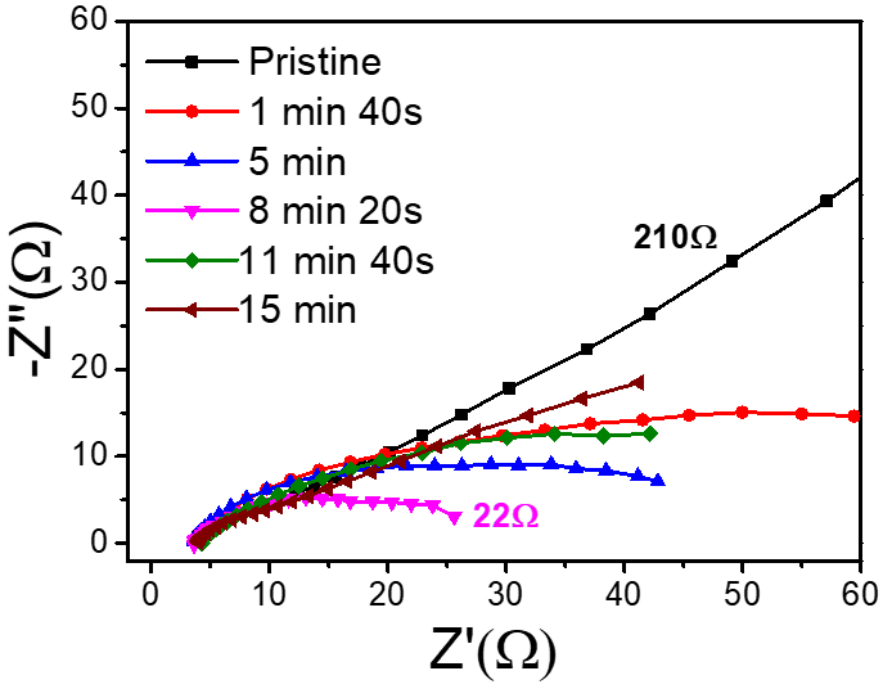

그림 15. e-beam을 처리한 MoS_2의 EIS 그래프

제 3장 결론

본 연구에서는 MOCVD를 이용하여 SiO_2기판에 연속적인 ML MoS_2를 증착시켰다. 그리고 효율적인 HER 반응을 위해 e-beam에 노출시켜 MoS_2에 결함을 형성시켰다. 이를 확인하기위해 MoS_2의 광학적, 구조적 특성을 비교 분석하였다. MoS_2의 광학적, 구조적 특성 결과 e-beam에 조사됨에 따라 S-vacancy 결함을 일으켜 intensity가 감소하는 것을 확인하였다. HER 반응 결과 8 min 20s동안 조사된 MoS_2의 RHE의 전위값은 -350mV, 55mV/dec에 해당하는 Tafel slope이 가장 높은 HER 성능을 보였다. 따라서 본 실험은 HER 효율을 극대화하기위해 ML MoS_2를 제작하였고 이에 대해 e-beam을 조사하여 최적화시키고 ML MoS_2의 active site 밀도를 증가시켜 성능을 높였다.

<Abstract>

Electron beam engineered monolayer MoS_2 for an efficient for hydrogen evolution reaction electrocatalyst

University of Ulsan

Department of Physics

Jongwoo Park

Among the electrocatalytic water splitting hydrogen evolution reaction (HER) research, numerous studies have been currently carried out on the two-dimensional materials to an alternative for the non-precious catalysts, in which monolayer (ML) MoS_2 has been considered to be an ideal candidate. On the other hand, thermal-dynamically stable MoS_2 have a limit HER performance because of low density of active edge sites and poor conductivity. However, the electron beam treatment of MoS_2 can potentially increase the density of active sites for enhancing the HER performance. In this work, we have adopted the electron beam to induce the defect on ML MoS_2 confirmed through photoluminescence and Raman scattering. The pristine ML MoS_2 was synthesized by the metal-organic chemical vapor deposition. The linear sweep curve and corresponding Tafel plot shows an strong improving HER performance for obtained treated sample, as its overpotential and Tafel slope much lower than that of pristine sample. Our research shows that the electron beam treatment is an effective route to defect on MoS_2 flake and hence enhancing significantly electrocatalytic HER activity.

제 4장 참 고 문 헌

[1] J.Y. LEE, Y. M. Yi, S. Y. Uhm, Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis, J. Korean Ind. Eng. Chem, 19, 357 (2008)

[2] A. D. Nguyen, T. K. Nguyen, C. T. Le, S. D. Kim, F. Ullah, Y. J. Lee, S. Lee, K. P. Kim, D. Y. Lee, S. K. Park, J. S. Bae, J. I. Jang, Y. S. Kim, Nitrogen-Plasma-Treated Continuous Monolayer MoS_2 for Improving Hydrogen Evolution Reaction, ACS Omega, 4, 21509−21515 (2019)

[3] Q. Ding, B. Song, P. Xu, S. Jin, Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS_2 and Related Compounds, Chem, 1, 699−726, (2016)

[4] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, Chem. Soc. Rev, 44, 5150 (2015)

[5] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, Chem. Soc. Rev, 44, 5151 (2015)

[6] C. G, M. Guio, L. A. Stern, X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, Chem. Soc. Rev, 43, 6555-6569 (2014)

[7] B. Han, Y. H. Hu, MoS_2 as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water, Energy Science and Engineering, 4, 286 (2016)

[8] Z. Qian, L. Jiao, L. Xie, Phase Engineering of two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides, Chin. J. Chem, 38, 753 (2020)

[9] D. Voiry. J. Yang, M. Chhowalla, Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction, Adv. Mater, 28, 6197−6206 (2016)

[10] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions, Adv. Mater, 28, 1917−1933 (2016)