

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0002536

(43) 공개일자 2024년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/052 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)

C25B 1/55 (2021.01) C25B 11/087 (2021.01)

C25B 9/50 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/052 (2021.01)

C25B 1/04 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2022-0079834

(22) 출원일자 2022년06월29일

심사청구일자 2022년06월29일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

류정기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

배상현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

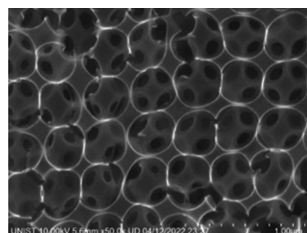
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 자연광수확시스템을 포함하는 광전극 및 이를 포함하는 전기화학반응 시스템

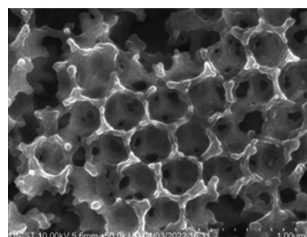
(57) 요약

본 발명은, 자연광수확시스템을 포함하는 광전극 및 이를 포함하는 전기화학반응 시스템에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따라, 투명 전극층; 상기 투명 전극층 상에 형성된 아민기를 갖는 고분자 하이드로겔층; 및 상기 고분자 하이드로겔층 상에 형성된 PS II층; 을 포함하고, 상기 하이드로겔은 글루타알데히드를 통해 가교결합된 아민기를 갖는 고분자로 형성된 광전극 및 이를 포함하는 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/087 (2021.01)

C25B 9/50 (2022.01)

(72) 발명자

김민정

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

권태혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김광민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157094
과제번호	2017M3A7B4052798
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	자연광수확시스템 전자추출용 하이브리드 나노소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345342416
과제번호	2020R1A6A3A13077458
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	친환경 수소생산전지 제작을 위한 광전극 표면 개질법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명 전극층;
상기 투명 전극층 상에 형성된 아민기를 갖는 고분자 하이드로겔층; 및
상기 고분자 하이드로겔층 상에 형성된 PS II층;
을 포함하고,
상기 하이드로겔은 글루타알데히드를 통해 가교결합된 아민기를 갖는 고분자로 형성된 것인,
광전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 투명 전극층은, 기관; 및 상기 기관 상에 형성된 투명 반도체 물질;을 포함하는 것인,
광전극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 투명 반도체 물질은, BaTiO₃, BaSnO₃, Bi₂O₃, V₂O₅, VO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
광전극.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 고분자 하이드로겔층의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것인,
광전극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 PS II층의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것인,
광전극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 광전극의 기공 크기는 200 nm 내지 500 nm인 것인,
광전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 아민기를 갖는 고분자는,
폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine: PEI), 폴리아민(Polyamine), 폴리아미드아민 (Polyamideamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리아미도이민(Polyamidoimine), 폴리알릴아민(Polyallylamine), 폴리아민(Poly-L-lysine), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리아미도아민(Polyamidoamine), 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine), 폴리비닐이미다졸(polyvinylimidazole) 및 키토산(Chitosan)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
광전극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 아민기를 갖는 고분자의 분자량은 500 (g/mol) 이상인 것인,
광전극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 하이드로겔은,
글루타알데히드 대 아민기를 갖는 고분자의 질량비 1 : 9 내지 9 : 1에서 가교결합된 것인,
광전극.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 광전극은, PEC 물 산화 반응에 이용되는 것인,
광전극.

청구항 11

제1항의 광전극; 및
상기 광전극의 반대 전극;
을 포함하는,
물분해 시스템

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 PEC 물 산화 반응을 이용하는 물분해 시스템인 것인,
물분해 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자연광수확시스템을 포함하는 광전극 및 이를 포함하는 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 녹색식물의 자연광수확시스템(Photosystem II, PSII)을 이용한 광전기화학적(Photoelectrochemical, PEC) 물 산화 반응은 실제 자연 생체 물질 활용을 통한 친환경 에너지 전환연구로 많은 관심을 받고 있다. PSII를 활용한 물 산화반응 연구의 경우, 현재 i) 자연광시스템의 효과적인 전극 고정화 및 광 반응 안정성 증대, ii) PSII의 배향성 조절을 통한 전극/PSII 간 전자전달 효율 증대, iii) 엽록소(chlorophyll a)에 의한 부반응(예: 산소환원반응, H_2O_2 생성) 억제 문제를 나타내고 있다. 예를 들어, 기존에 PSII 고정법으로 주로 사용되어진 드롭-캐스팅(drop-casting) 방식은 추가 처리 없이 PSII를 다양한 형태의 전극에 도포할 수 있다는 장점이 있으나, PSII의 무작위 배열 및 광 반응 조건에서 쉽게 탈착되는 문제를 보이고 있다. 몇몇 연구 들에서는 전자 공여체(Electron mediator)를 이용한 전극/PSII 간 전자전달 효율 증대를 도모하였으나, 엽록소에 의한 산소환원반응을 억제하지 못하여 저 전압에서 여전히 낮은 효율을 나타내고 있다. 이러한 결과는 부분적인 문제 개선만으로는 PSII의 높은 PEC 물 산화반응 효율을 기대하기 어렵다는 것을 시사한다. 따라서, PSII 배향성 조절 및 부반응 억제가 동시에 가능한 올인원(All-in-one) 전략이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 친수성 고분자 물질의 전처리(예: 가교결합)를 통해 생체 물질(예: 자연광수확시스템) 고정화를 위한 하이드로겔을 제조하고, 이를 활용하여 광전기화학적 반응 환경 및 성능을 개선시킬 수 있는, 생체 물질이 고정화(예: 자연광수확시스템)된, 광전극에 관한 것이다.

[0004] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 생체 물질(예: 자연광수확시스템)을 활용한 전기화학반응 시스템(예: 물분해 시스템)에 관한 것이다.

[0005] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따라, 투명 전극층; 상기 투명 전극층 상에 형성된 아민기를 갖는 고분자 하이드로겔층; 및 상기 고분자 하이드로겔층 상에 형성된 PS II층; 을 포함하고, 상기 하이드로겔은 글루타알데히드를 통해 가교결합된 아민기를 갖는 고분자로 형성된 것인, 광전극에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명 전극층은, 기판; 상기 기판 상에 형성된 투명 반도체 물질;을 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명 반도체 물질은, $BaTiO_3$, $BaSnO_3$, Bi_2O_3 , V_2O_5 , VO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $BiVO_4$, Bi_2WO_4 , TiO_2 , $SrTiO_3$, ZnO , CuO , Cu_2O , NiO , SnO_2 , CoO , In_2O_3 , WO_3 , MgO , CaO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , CeO_2 , PbO , ZrO_2 , Co_3O_4 및 Al_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔층의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PS II층의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것일 수 있다.

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극의 기공 크기는 200 nm 내지 500 nm인 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민기를 갖는 고분자는, 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine: PEI), 폴리아민(Polyamine), 폴리아미드아민 (Polyamideamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리아미도이민 (Polyamidoimine), 폴리아릴아민 (Polyallylamine), 폴리라이신(Poly-L-lysine), 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide), 폴리아미도아민 (Polyamidoamine), 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine), 폴리비닐이미다졸 (polyvinylimidazole) 및 키토산(Chitosan)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민기를 갖는 고분자의 분자량은 500 (g/mol) 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이드로겔은, 글루타알데히드 대 아민기를 갖는 고분자의 질량비 1 : 9 내지 9 : 1에서 가교결합된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, PEC 물 산화 반응에 이용되는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극; 및 상기 광전극의 반대 전극; 을 포함하는, 전기화학반응 시스템에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기화학반응 시스템은 PEC 물 산화 반응을 이용하는 물분해 시스템인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명은, 아민 기(Amine group)를 가지는 고분자 하이드로겔(Hydrogel)을 이용하여 자연광수확시스템(예: PS II)의 배향성 조절 및 부반응 억제에 동시에 가능한 고정화 플랫폼 및 이를 활용한 광전극 및 전기화학반응 시스템을 제공할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 하이드로겔 고정화 플랫폼을 통하여 광전기화학 공정에서 기존에 문제점으로 제시된 자연광수확시스템(예: PS II)의 무작위 배열 및 부반응 문제를 동시에 해결할 수 있으며, 광전기화학 공정의 효율 및 생산성을 높이고, 광전 성능을 안정적으로 향상시킬 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 하이드로겔은 제작이 간단하고 생체 물질 고정화 기술에서 다양한 응용(application) 가능성이 높은 물질이며, 예를 들어, 다양한 고분자 물질을 활용하여 제작하거나 및/또는 고정화시킬 수 있고, 생체 물질에 따른 기공 크기의 조절이 용이할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극의 SEM 사진을 나타낸 것으로, (a) Bare TiO_2 (Inverse Opal, IO) 전극의 SEM 사진 및 (b) 하이브리드 광전극(TiO_2 /PEI-하이드로겔/PS II)의 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라, 각 전극(TiO_2 , TiO_2 /PS II, TiO_2 /PEI-하이드로겔/PS II)의 PEC 물 산화(PEC Water Oxidation; Oxygen Evolution Reaction, OER) 효율의 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극의 (a) 저전압 영역에서 광효율 및 (b) 고전압 영역에서 광효율을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극의 광반응 안정성 테스트 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극의 산소 발생 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극의 광전압(Photovoltage)을 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라, 종래 자연광수확시스템(Photosystem II, PSII) 을 이용한 물분해 시스템의 광전기화학적(Photoelectrochemical, PEC) 물 산화 반응의 경로 및 부반응 (a) 및 (b)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현

하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 이하, 본 발명은 광전극 및 이를 포함하는 전기화학반응 시스템에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은 고분자 하이드로겔(Hydrogel)을 이용하여 생체 물질(예: 자연광수확시스템)이 고정화된 하이브리드 광전극일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은 투명 전극층; 투명 전극층 상에 형성된 아민기를 갖는 고분자 하이드로겔층; 및 고분자 하이드로겔층 상에 형성된 생체 물질층;을 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 투명 전극층은, 기관; 상기 기관 상에 형성된 투명 반도체 물질;을 포함하는 투명 광전극이며, 상기 반도체 물질층은, 빛을 받아 전자와 정공을 발생시킬 수 있는 반도체 물질이며, 상기 반도체 물질층은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B, O 및 C의 원소; 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물은, BaTiO₃, BaSnO₃, Bi₂O₃, V₂O₅, VO₂, Fe₂O₃(또는, α-Fe₂O₃), Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기관은, 투명기관이며, 예를 들어, 유리, 사파이어, 투명 폴리머기관이며, 상기 투명 폴리머 기관은, 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(poly methyl methacrylate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(poly(ethylenenaphthalate)) 폴립탈레이트 카보네이트(polyphthalate carbonate), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에테르술폰(poly(ether sulfone)) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 기관은, FTO, ITO 등의 전도성 기관일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 크기를 갖는 입자를 포함하고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 900 μm; 또는 1 nm 내지 300 μm의 크기일 수 있다. 상기 크기는, 입자의 형태에 따라, 직경, 길이 등을 의미할 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하고, 상기 반도체 물질층 상에 적층되는 생체 물질(예: 자연광수확시스템)의 집적 및 광전기화학적 공정(예: 광전기화학적 물분해의 공정)에서 이들의 상호작용을 증가시킬 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 μm 미만; 10 nm 내지 900 μm; 또는 30 nm 내지 500 μm의 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 광전기화학적 공정(예: 광전기화학적 물분해의 공정)을 원활하게 진행시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔층은 상기 투명 전극층 상에 형성되고 생체 물질의 고정화에 이용될 수 있다. 상기 생체 물질은 효소, 단백질, 세포, 생체 조직의 추출물 등일 수 있다. 어떤 예에서 상기 고분자 하이드로겔은 기재 상에 생체 물질의 고정화에 이용될 수 있으며, 상기 기재는 전극(예: 광전극, 투명전극 등), 필름, 시트, 섬유, 비즈, 나노튜브, 입자(예: 다공성 입자) 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔은 광전극(예: 투명 전극) 상에 자연광수확시스템(예: PS II)를 고정화하는데 이용될 수 있으며, 이는 광전기화학 프로세스의 공정 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 광반응 안정성 및 광전압을 향상시키고 광전기화학에 의한 생성물(예: 물 산화에 의한 산소 발생)의 발생을 증가시킬 수 있다. 즉, 이는 아민기를 갖는 고분자를 가교결합된 하이드로겔은 수분을 쉽게 흡수하는 특성

으로 전극 표면에서 높은 혐기성 (Anaerobicity)을 나타낸다. 도 7의 (b)에서 나타나는 부반응을 억제할 수 있으며, 즉, 용액상에서 (+) 전하(아민 기)를 갖는 하이드로겔의 특성으로 자연광수확시스템을 활용한 광전기화학 시스템에서 Stromal side(PSII)의 광전극 배향을 통한 광전극/PS II 간 전자전달 효율을 증대할 수 있었다. 또한, 하이드로겔의 높은 혐기 특성을 이용한 산소 기체 접근 제한을 통해 부반응(산소환원반응, H_2O_2 생성)을 억제하였고, H_2O_2 에 의한 PS II의 손상을 줄일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이드로겔층의 두께는 10 nm 이상; 30 nm 이상; 50 nm 이상; 100 nm 이상; 10 nm 내지 1000 nm; 10 nm 내지 900 nm; 10 nm 내지 800 nm; 10 nm 내지 600 nm; 10 nm 내지 400 nm; 또는 50 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다. 어떤 예에서 바람직하게는 10 nm 내지 800 nm일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 투명 전극/PS II 간 전자전달 효율 및 부반응(예: 산소환원반응, H_2O_2 생성)하고, H_2O_2 에 의한 PS II의 손상을 줄일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민기를 갖는 고분자는, 분자 내에 하나 이상의 아민기를 갖거나 고리 내 아민을 갖는 고분자일 수 있다. 예를 들어, 상기 아민기를 갖는 고분자는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine: PEI)(예: b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), 폴리아민(Polyamine), 폴리아미드아민(Polyamideamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리아미도이민(Polyamidoimine), 폴리알릴아민 (Polyallylamine), 폴리라이신(Poly-L-lysine), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리아미도아민(Polyamidoamine), 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine), 폴리비닐이미다졸(polyvinylimidazole) 및 키토산(Chitosan)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 어떤 예에서 상기 아민기를 갖는 고분자는 바람직하게는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine: PEI), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), 리아민(Polyamine) 및 폴리아미드아민 (Polyamideamine)에서 선택될 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민기를 갖는 고분자의 분자량은 500 이상(g/mol); 1,000 (g/mol) 이상; 5,000 (g/mol) 이상; 10,000 (g/mol) 이상; 또는 500 (g/mol) 내지 10,000 (g/mol) 이며, 예를 들어, 상기 분자량은 중량평균분자량 또는 수평균분자량일 수 있다. 상기 분자량 범위 내에 포함되면 생체물질의 고정화에 유리하고 생체물질(예: PS II)과 투명 전극층 간의 상호 작용을 증가시키는데 도움을 줄 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔은 아민기를 갖는 고분자를 가교제로 가교결합(예: 화학적 가교결합(chemical crosslinking))한 하이드로겔일 수 있다. 이는 생체 물질(예: 자연광수확시스템)을 광전극 상에 고정화시키고 광전기화학적 공정에서 광전극의 반도체 물질과 생체 물질 간의 상호 작용을 증가시키고, 생체 물질의 배열을 제어하여 광전기화학적 공정의 안정성 및 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 가교제는 글루타알데히드(glutaraldehyde, GA), 포르말데히드, 텍스트린알데히드, MBAAm(N,N'-methylenebisacrylamide) 및 PEGDA(poly(ethylene glycol) diacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 바람직하게는 글루타알데히드일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔은 아민기를 갖는 고분자 용액을 준비하는 단계, 가교제 용액을 준비하는 단계; 및 상기 고분자 용액 및 상기 가교제 용액을 혼합하여 반응 혼합물을 제조하고, 상온(rt) 이상; 상온(rt) 내지 200 °C; 상온 내지 150 °C; 상온 내지 100 °C; 상온 내지 50 °C 온도에서 가교반응하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 가교 반응은 30초 이상; 1분 이상; 1분 내지 1시간; 1분 내지 30분; 1분 내지 10분; 또는 1분 내지 5분; 동안 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물에서 가교제 대 아민기를 갖는 고분자의 질량비 1 : 9 내지 9 : 1; 2 : 8 내지 8 : 2; 또는 3 : 7 내지 7 : 3일 수 있다. 상기 질량비 범위를 적용할 경우에 광전극에서 생체 물질(예: PS II)의 고정화 및 광전극의 성능을 향상시킬 수 있는 하이드로겔을 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 하이드로겔은 아민기를 갖는 고분자 용액을 준비하는 단계; 가교제 용액을 준비하는 단계; 및 상기 고분자 용액을 투명 전극 상에 코팅하여 막을 형성하는 단계; 상기 막 상에 상기 가교제 용액을 코팅하고 가교반응시키는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 가교반응은 상온(rt, °C) 이상; 상온(rt) 내지 200 °C; 상온 내지 150 °C; 상온 내지 100 °C; 또는 상온 내지 50 °C 온도에서 가교반응이 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 가교 반응은 30초 이상; 1분 이상; 1분 내지 1시간; 1분 내지 30분; 1분 내지 10분; 또는 1분 내지 5분 동안 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 가교반응시키는 단계에서 가교제 대 아민기를 갖는 고분자의 질량비 1 : 9 내지 9 : 1; 2 : 8 내지 8 : 2; 3 : 7 내지 7 : 3; 또는 4 : 6 내지 6 : 4일 수 있다. 상기 질량비 범위를 적용할 경우에 광전극에서 생체 물질(예: PS II)의 고정화 및 광전극의 성능을 향상시킬 수

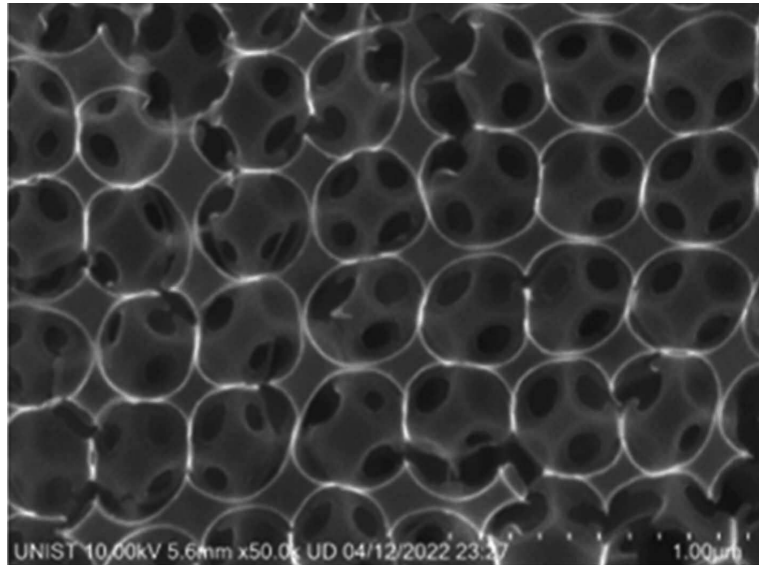
있는 하이드로겔을 제공할 수 있다.

- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 생체 물질은 전기화학적 활성 효소이며, 예를 들어, 자연광수확시스템인 PS II 효소(photosystem II, water-plastoquinone oxidoreductase)일 수 있다. 이는 광전기화학 반응(예: PEC 물 산화 반응)을 위한 자연광수확시스템인 PS II 전극을 형성할 수 있다. 예를 들어, PEC 물 산화 반응에서 명/암(light/dark) 상태에서 O_2 의 발생 및 H_2O_2 형성의 기능을 제공할 수 있다. 또한, 상기 PS II 전극은 본 발명에 의한 하이드로겔로 고정화됨으로써, 높은 광전압을 유도하고 안정적인 광전 성능을 제공할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 생체 물질층(예: 자연광수확시스템)(예: (예: PS II)층의 두께는 10 nm 이상; 30 nm 이상; 50 nm 이상; 100 nm 이상; 10 nm 내지 1000 nm; 10 nm 내지 900 nm; 10 nm 내지 800 nm; 10 nm 내지 600 nm; 10 nm 내지 400 nm; 또는 50 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다. 어떤 예에서 바람직하게는 10 nm 내지 800 nm일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 투명 전극층과 상호 작용이 증가되어 높은 광전압을 유도하고 안정적인 광전 성능을 제공할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극의 기공 크기는 200 nm 내지 500 nm; 200 nm 내지 450 nm; 또는 300 nm 내지 400 nm인 것일 수 있다. 어떤 예에서 바람직하게는 200 nm 내지 450 nm일 수 있다. 상기 기공 크기는 상기 생체 물질층의 표면에서 측정되는 것으로, 예를 들어, 상기 생체 물질층의 기공크기일 수 있다. 상기 기공 크기 범위 내에 포함되면 광전기화학 반응의 효율을 증가시킬 수 있으며, 예를 들어, PEC 물분해에서 산소 발생량을 증가시킬 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은 투명 전극을 준비하는 단계; 상기 투명 전극 상에 하이드로겔층을 형성하는 단계; 및 상기 하이드로겔층 상에 생체 물질층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 투명전극, 상기 하이드로겔 및 상기 생체 물질은 광전기화학 공정에 적합한 것으로, 상기 광전극에서 언급한 바와 같다. 예를 들어, 상기 투명 전극을 준비하는 단계는 세정, 건조 및/또는 표면 개질(예: 플라즈마 처리) 등과 같은 공정이 더 추가될 수 있다. 예를 들어, 상기 하이드로겔층을 형성하는 단계는 상기 광전극에서 언급한 하이드로겔 코팅액을 준비하고 스핀 코팅, 딥코팅, 드랍 코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤투롤 코팅 등과 같은 다양한 코팅 공정으로 상기 투명 전극 상에 코팅할 수 있다. 어떤 예에서 상기 하이드로겔층을 형성하는 단계는 아민기를 갖는 고분자의 코팅액 및 가교제 코팅액을 각각 준비하고, 상기 투명 전극 상에 상기 고분자 코팅액을 코팅한 이후에 상기 가교제 코팅액을 코팅하여 가교 반응을 진행시켜 하이드로겔층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 하이드로겔층 상에 생체 물질층을 형성하는 단계는 상기 광전극에서 언급한 생체 물질 코팅액을 준비하고 스핀 코팅, 딥코팅, 드랍 코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤투롤 코팅 등과 같은 다양한 코팅 공정을 이용할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은 자연광수확시스템에 의한 광전기화학 반응을 이용하는 전기화학반응 시스템에 적용될 수 있으며, 본 발명의 일 예로, 상기 전기화학반응 시스템은 본 발명에 의한 광전극 및 상기 광전극의 반대전극을 포함할 수 있다. 예를 들어, PEC 물 산화 반응(photoelectrochemical water oxidation)을 이용하는 물분해 시스템일 수 있다. 즉, 상기 광전극은 PEC 물 산화 반응에 이용되는 전극일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0046] 실시예
- [0047] 폴리에틸렌이민 용액(2mg/ml)을 제작 후 TiO_2 (Inverse Opal, IO) 투명 전극 상에 드랍 코팅한 이후 상온에서 글루타알데히드 용액(2.5 wt%)에 1분 가교결합하여 하이드로겔을 제조하였다. TiO_2 (Inverse Opal, IO) 투명 전극 상에 상기 하이드로겔을 코팅한 이후 PS II 용액을 드랍 코팅하여 하이브리드 광전극(TiO_2 /PEI-하이드로겔/PS II)을 제작하였다.
- [0048] 도 1은 Bare TiO_2 (Inverse Opal, IO) 전극 및 하이브리드 광전극(TiO_2 /PEI-하이드로겔/PS II)의 SEM 사진을 나타낸 것으로, (a) Bare TiO_2 (Inverse Opal, IO) 전극의 SEM 사진, (b) 하이브리드 광전극(TiO_2 /PEI-하이드로겔/PS II)의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 하이브리드 광전극의 SEM 사진에서 PS II 적층을 확인할 수 있다. 또한, 하이브리드 광전극 표면의 기공이 380 nm 내지 430 nm인 것을 확인할 수 있다.

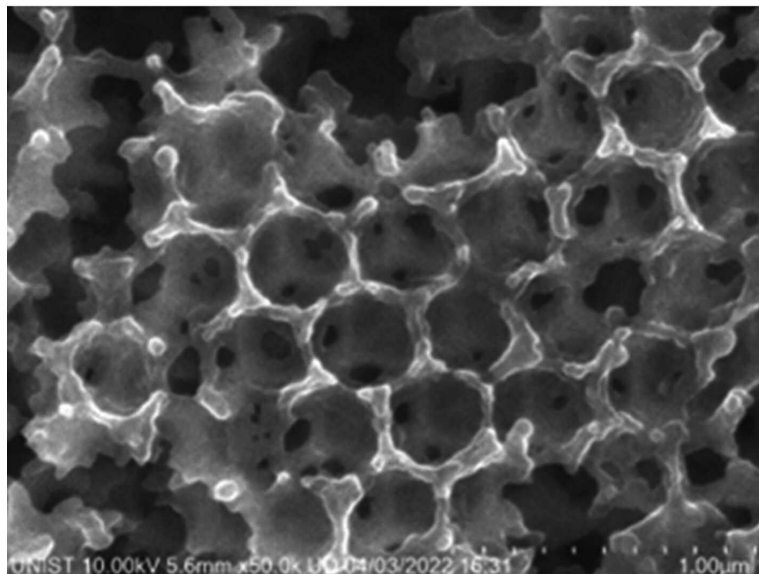
- [0049] 도 2는 각 전극(TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{PS II}$, TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)의 PEC 물 산화(PEC Water Oxidation) 효율을 측정한 것으로, 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)에서 향상된 개시전위 및 높은 광효율을 확인할 수 있다.
- [0050] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라, 각 전극($\text{TiO}_2/\text{PS II}$, TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)의 작동 시 부반응을 측정한 것으로, (a) 저전압 영역에서 각 전극의 광효율을 측정한 것이고, (b) 고전압 영역에서 각 전극의 광효율을 측정한 것이다.
- [0051] 도 3의 (a)에서 $\text{TiO}_2/\text{PS II}$ 전극에서는 Cathodic current(부반응, O_2 환원반응) 관측하고, 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)에서 Anodic current (Water Oxidation)을 관측할 수 있다. 도 3의 (b)에서 고전압 영역에서 각 전극의 광효율 측정한 것으로 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)이 $\text{TiO}_2/\text{PS II}$ 전극에 비하여 높은 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0052] 도 4 및 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라, 각 전극($\text{TiO}_2/\text{PS II}$ 및 TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)의 반응 안정성 및 산소 발생을 확인한 것으로, 도 4는 광반응 안정성 테스트이고, 도 5는 산소 발생을 측정한 것이다.
- [0053] 도 4를 살펴보면, 0.3 V vs. RHE 에서 각 전극의 광반응 안정성 테스트 결과에서 하이브리드 광전극의 $\text{PEI}/\text{PS II}$ 전극에서 높은 전류 및 좋은 안정성을 확인할 수 있다.
- [0054] 도 5를 살펴보면, 0.2 V, 0.3 V vs. RHE 에서 각 전극의 산소 발생을 측정한 것으로, 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)에서 PEI 존재 시 ($\text{PEI}/\text{PS II}$) 산소 발생이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라, 각 전극의 광전압(Photovoltage)을 측정한 것으로, 광전압(Photovoltage) 측정 결과에서 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)에서 TiO_2 투명 광전극과 PS II 간의 상호작용을 확인할 수 있다. 하이브리드 광전극(TiO_2/PEI -하이드로겔/ PS II)에서 가장 큰 광전압(0.81 V)을 확인하였고, 이는 PEI 에 의한 배향성 조절 및 투명 광전극/ PS II 간 접촉(contact) 향상에 기인한 것이다. 도 7을 참조하면, 도 7의 (a) 및 (b)에서 기존의 PS II 를 이용한 PEC Water Oxidation 에는 2가지 반응경로가 있으며, Mn4Ca 촉매에서의 Water Oxidation 및 (2) Chlorophyll a 에서의 O_2 reduction (H_2O_2 생성)이며, 이는 Side reaction에 해당된다. 이러한 Side reaction 억제를 위해서는 Redox mediator 사용하거나 PS II 의 배향성 조절 필요(예: Stromal side 를 전극쪽으로 배향)하지만, 이 둘을 동시에 해결하는 것이 어렵다. 하지만, 본 발명에서는, 가교결합된 PEI 하이드로겔을 활용한 생체 물질 고정화를 통해 도 7의 (b)에서 나타나는 부반응을 억제하였으며, 상기 가교결합된 PEI 하이드로겔을 투명 광전극(TiO_2) 상에 도입함으로써, PS II 배향성 조절 및 하이드로겔의 혐기성 특성을 이용하여 O_2 접근의 차단을 동시에 실현시킬 수 있다.
- [0056] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1

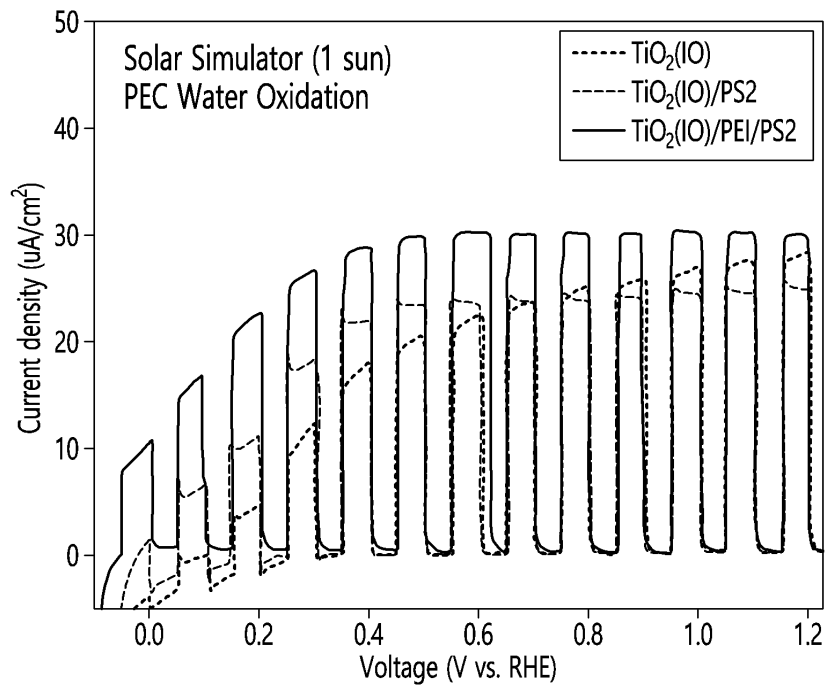


(a)

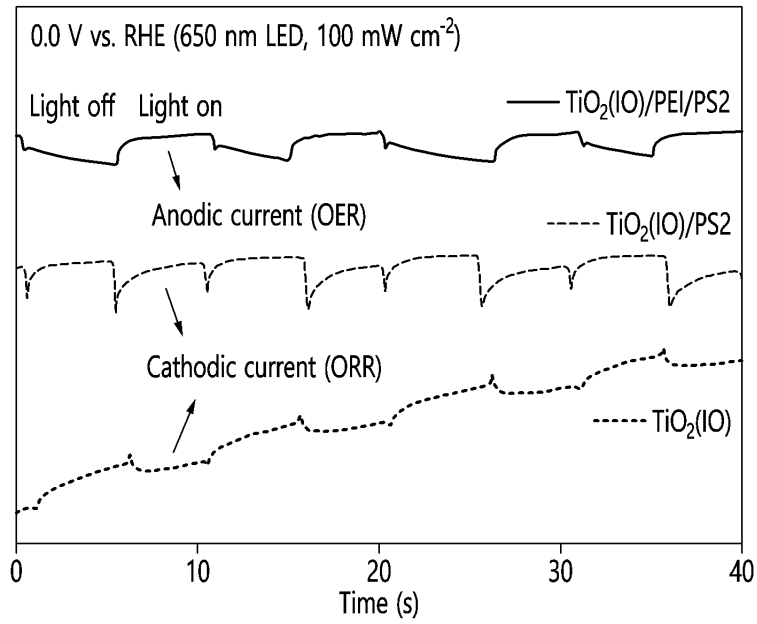


(b)

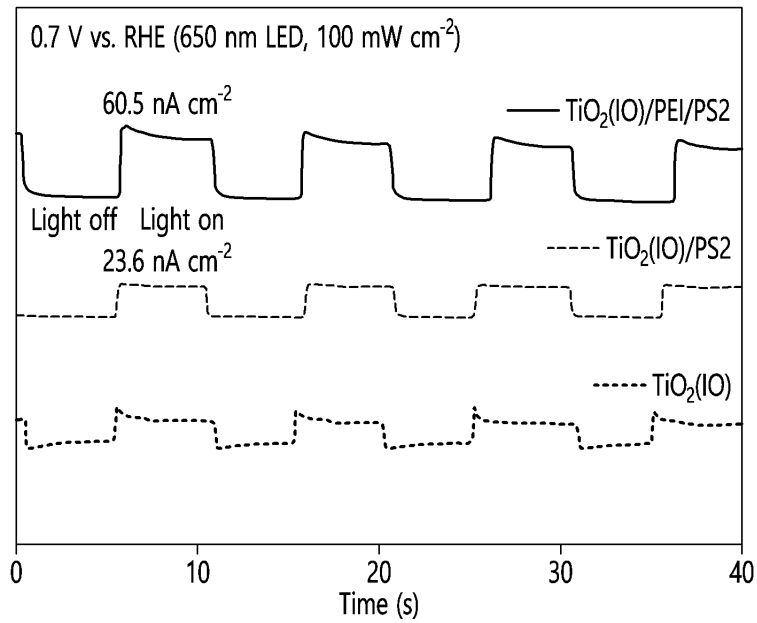
도면2



도면3

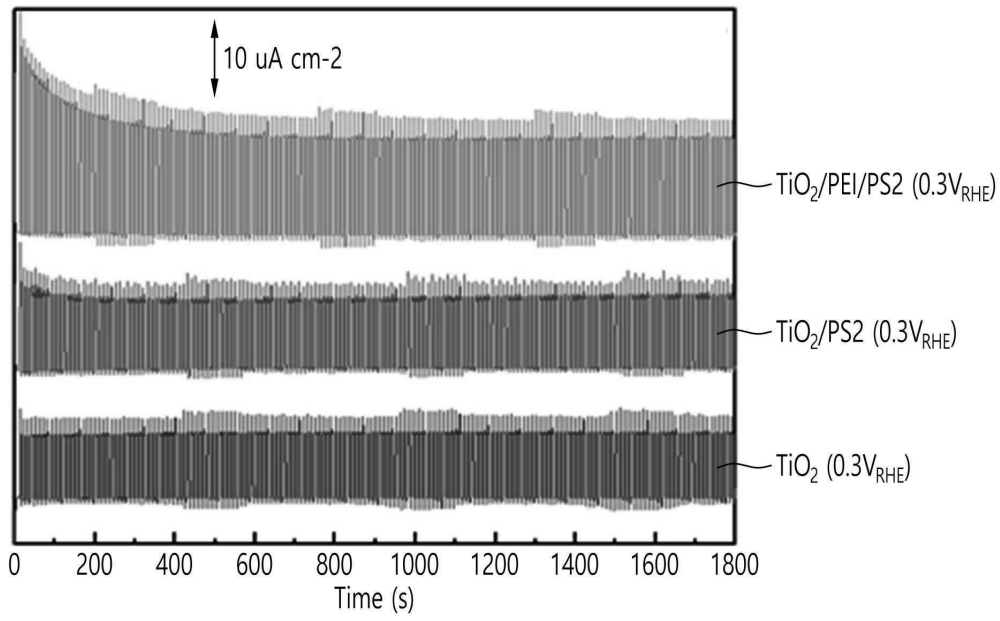


(a)

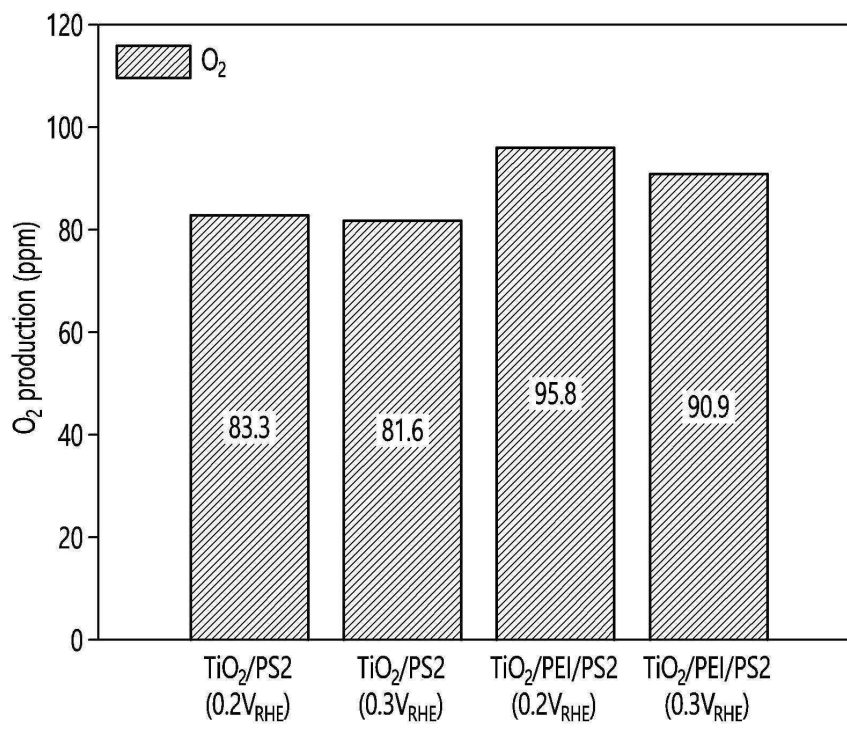


(b)

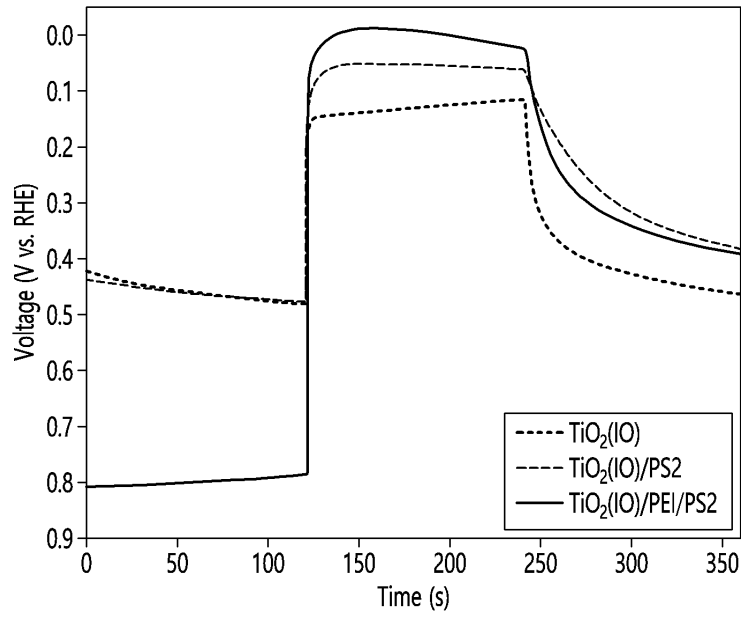
도면4



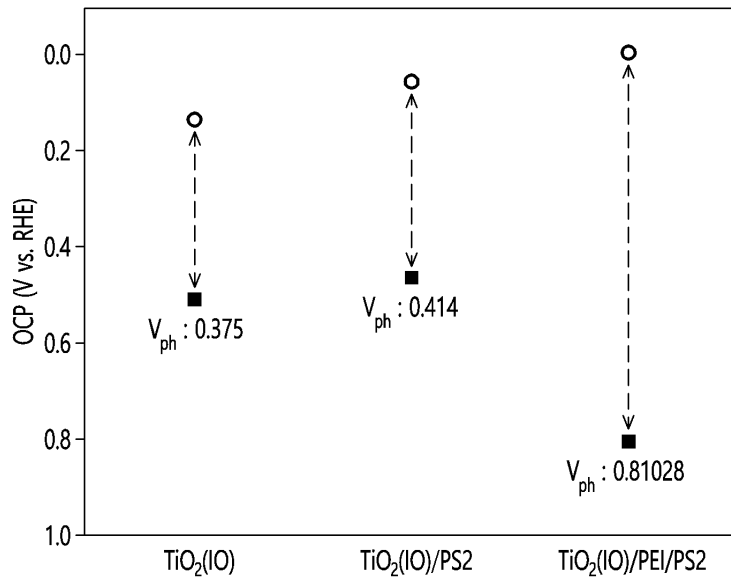
도면5



도면6

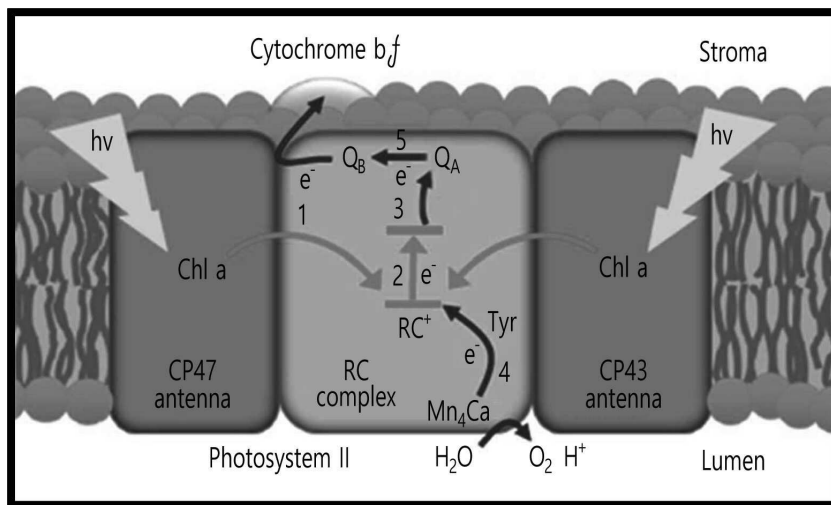


(a)

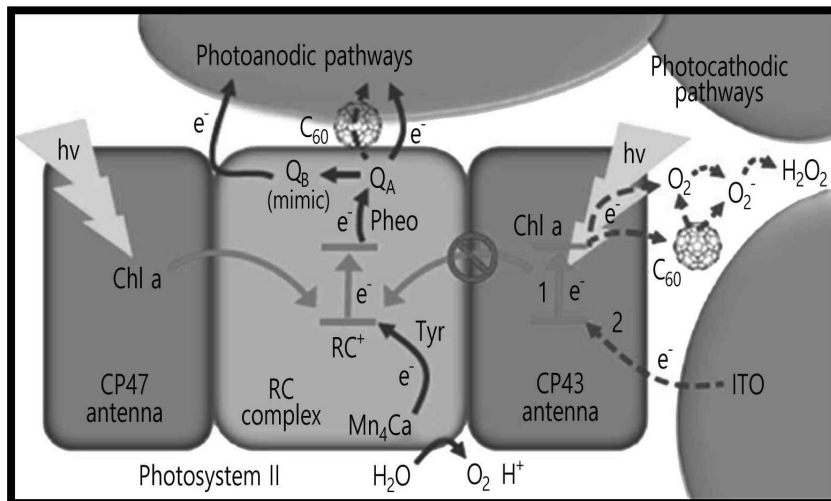


(b)

도면7



(a)



(b)