



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0084820
(43) 공개일자 2019년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0405 (2013.01)
C25B 1/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0002995
(22) 출원일자 2018년01월09일
심사청구일자 2018년01월09일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백정민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김희준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리엔목특허법인

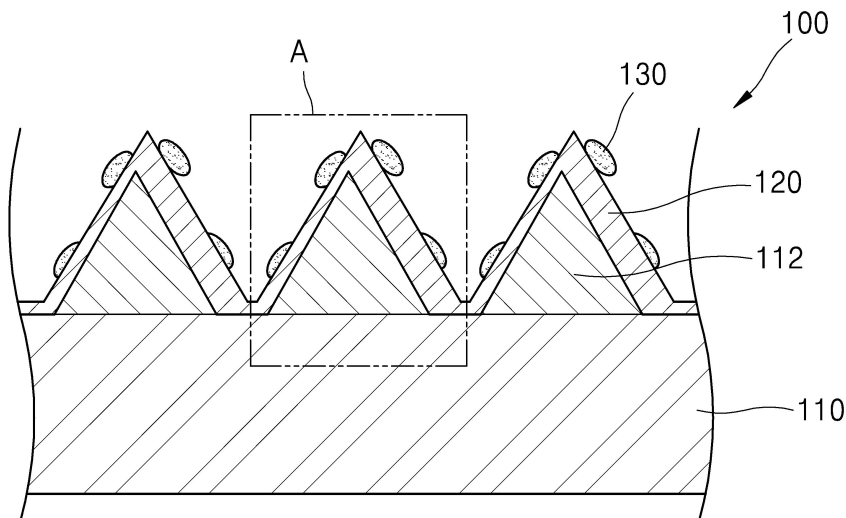
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 물 분해용 광전극

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는, 복수의 돌기들을 제1 면 상에 포함하는 전도성 기재, 상기 제1 면 상에 형성되어 상기 복수의 돌기들을 덮는 광촉매층, 및 상기 광촉매층 상에 위치하는 복수의 플라즈몬 나노 입자들을 포함하고, 상기 복수의 돌기들 각각은, 상기 복수의 돌기들 각각의 둘레에서 서로 반대측에 위치한 제1 지점과 제2 지점을 포함하고, 상기 광촉매층은, 상기 제1 지점에서 제1 두께를 가지며 상기 제2 지점에서 상기 제1 두께와 상이한 제2 두께를 가지는 물 분해용 광전극을 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/0442 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M3C1A3063602

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래융합파이오니아사업

연구과제명 3차원 형상의 플라즈모닉 메타구조 기반 광전극 제조

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 돌기들을 제1 면 상에 포함하는 전도성 기재;

상기 제1 면 상에 형성되어, 상기 복수의 돌기들을 덮는 광촉매층; 및

상기 광촉매층 상에 위치하는 복수의 플라즈몬 나노 입자들;을 포함하고,

상기 복수의 돌기들 각각은, 상기 복수의 돌기들 각각의 둘레에서 서로 반대측에 위치한 제1 지점과 제2 지점을 포함하고,

상기 광촉매층은, 상기 제1 지점에서 제1 두께를 가지며 상기 제2 지점에서 상기 제1 두께와 상이한 제2 두께를 가지는 물 분해용 광전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 돌기들과 상기 전도성 기재는 일체적으로 형성되고,

상기 전도성 기재와 상기 복수의 플라즈몬 나노 입자들은 동일한 재질을 포함하는 물 분해용 광전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 돌기들 각각은, 하부 수평 단면적이 상부 수평 단면적보다 큰 물 분해용 광전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 돌기들 각각은, 원뿔 또는 다각뿔 형상을 가지는 물 분해용 광전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광촉매층의 두께는, 상기 복수의 돌기들 각각의 둘레를 따라 연속적으로 변하는 물 분해용 광전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 두께는 150nm 내지 200nm이고, 상기 제2 두께는 20nm 내지 40nm인 물 분해용 광전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복수의 플라즈몬 나노 입자들 중, 상기 제1 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자와 상기 제2 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자에 의해 흡수되는 광의 파장들이 서로 상이한 물 분해용 광전극.

발명의 설명

기술 분야

본 발명의 실시예들은 물 분해용 광전극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 광촉매 전극에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 석유나 석탄과 같은 기존 에너지 자원의 고갈이 예상되면서 이들을 대체할 여러 가지 대체 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중, 수소는 지구 상에 존재하는 풍부한 물을 분해하여 얻을 수 있고, 연소할 때 오염물을 발생시키지 않으므로, 미래의 청정 에너지원으로 주목 받고 있다.
- [0003] 한편, 물을 분해하여 수소를 생산하는 방법 중 하나로써, TiO_2 를 광촉매로 사용한 방법이 연구되고 있다. 그러나, TiO_2 는 넓은 밴드갭 에너지로 인해 주로 자외선 영역의 파장을 흡수하고, 물의 산화반응속도가 느리므로, TiO_2 를 광촉매로 사용하여 물을 분해하는 방법은 에너지 변환 효율이 낮은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 실시예들은, 광의 넓은 스펙트럼을 흡수하여 광 변환 효율을 향상시킬 수 있는 물 분해용 광전극을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 실시예는, 복수의 돌기들을 제1 면 상에 포함하는 전도성 기재; 상기 제1 면 상에 형성되어, 상기 복수의 돌기들을 덮는 광촉매층; 및 상기 광촉매층 상에 위치하는 복수의 플라즈몬 나노 입자들;을 포함하고, 상기 복수의 돌기들 각각은, 상기 복수의 돌기들 각각의 둘레에서 서로 반대측에 위치한 제1 지점과 제2 지점을 포함하고, 상기 광촉매층은, 상기 제1 지점에서 제1 두께를 가지며 상기 제2 지점에서 상기 제1 두께와 상이한 제2 두께를 가지는 물 분해용 광전극을 개시한다.
- [0006] 본 실시예에 있어서, 상기 복수의 돌기들과 상기 전도성 기재는 일체적으로 형성되고, 상기 전도성 기재와 상기 복수의 플라즈몬 나노 입자들은 동일한 재질을 포함할 수 있다.
- [0007] 본 실시예에 있어서, 상기 복수의 돌기들 각각은, 하부 수평 단면적이 상부 수평 단면적보다 클 수 있다.
- [0008] 본 실시예에 있어서, 상기 복수의 돌기들 각각은, 원뿔 또는 다각뿔 형상을 가질 수 있다.
- [0009] 본 실시예에 있어서, 상기 광촉매층의 두께는, 상기 복수의 돌기들 각각의 둘레를 따라 연속적으로 변할 수 있다.
- [0010] 본 실시예에 있어서, 상기 제1 두께는 150nm 내지 200nm이고, 상기 제2 두께는 20nm 내지 40nm일 수 있다.
- [0011] 본 실시예에 있어서, 상기 복수의 플라즈몬 나노 입자들 중, 상기 제1 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자와 상기 제2 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자에 의해 흡수되는 광의 파장들이 서로 상이할 수 있다.
- [0012] 전술한 것 외의 다른 측면, 특징, 이점이 이하의 도면, 특허청구범위 및 발명의 상세한 설명으로부터 명확해질 것이다.

발명의 효과

- [0013] 본 실시예들에 의하면, 물 분해용 광전극이 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역의 파장을 흡수하여 에너지 변환 효율이 향상될 수 있다.
- [0014] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해용 광전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 도 1의 A 부분을 도시한 단면도이다.
- 도 3은 도 2의 I-I' 단면의 일 예를 개략적으로 도시한 평면도이다.
- 도 4는 도 1의 물 분해용 광전극의 광흡수도를 도시한 도이다.
- 도 5는 도 1의 물 분해용 광전극에 의해 발생하는 광전류를 도시한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0017] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0018] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한 각 도면에서, 구성요소는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.
- [0019] 각 구성요소의 설명에 있어서, 상(on)에 또는 하(under)에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, 상(on)과 하(under)는 직접 또는 다른 구성요소를 개재하여 형성되는 것을 모두 포함하며, 상(on) 및 하(under)에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다.
- [0020] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해용 광전극을 개략적으로 도시한 단면도이고, 도 2는 도 1의 A 부분을 도시한 단면도이며, 도 3은 도 2의 I-I' 단면의 일 예를 개략적으로 도시한 평면도이다.
- [0022] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 물 분해용 광전극(100)은 복수의 돌기(112)들을 제1 면 상에 포함하는 전도성 기재(110), 제1 면 상에 형성되어 복수의 돌기(112)들을 덮는 광촉매층(120) 및 광촉매층(120) 상에 위치하는 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들을 포함할 수 있다.
- [0023] 전도성 기재(110)는 전도성을 가지는 재료로 이루어질 수 있다. 일 예로, 전도성 기재(100)는 금, 은, 구리, 알루미늄 등으로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 전도성 기재(110)의 제1 면 상에는 복수의 돌기(112)들이 형성될 수 있다. 복수의 돌기(112)들은 전도성 기재(110)와 일체적으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 복수의 돌기(112)들은 평탄한 형상의 전도성 기재(110)의 제1 면에 나노 임프린팅 방식에 의하여 형성될 수 있다.
- [0025] 복수의 돌기(112)들 각각은 하부 수평 단면적이 상부 수평 단면적보다 클 수 있다. 즉, 전도성 기재(110)로부터 돌기(112)의 상부로 갈수록 돌기(112)의 수평 단면적이 감소할 수 있다. 예를 들어, 돌기(112)는 원뿔, 또는 다각뿔의 형상을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 복수의 돌기(112)들은 서로 이격되거나 또는 하단부가 서로 인접하도록 배치될 수 있다.
- [0026] 광촉매층(120)은 전도성 기재(110)의 제1 면 상에 형성된다. 광촉매층(120)은 일 예로, TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 Ta_2O_5 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 광촉매층(120)이 전도성 기재(110)의 제1 면 상에 형성되면, 전도성 기재(110)가 공기 중에 노출되는 것과 비교할 때, 전도성 기재(110)와 광촉매층(120)의 계면에서의 굴절율 차이가 감소하여 입사광의 반사를 감소시킬 수 있다. 일 예로, 전도성 기재(110)가 금으로 형성되고, 광촉매층(120)이 TiO_2 로 형성될 때, 650nm 이하의 파장의 광의 흡수도가 향상될 수 있다. 한편, TiO_2 로 형성된 광촉매층(120)은 자외선 영역의 광을 주로 흡수하여 물을 분해시킬 수 있다.
- [0027] 광촉매층(120)은 복수의 돌기(112)들을 덮도록 형성된다. 복수의 돌기(112)들 각각은, 복수의 돌기(112)들 각각의 둘레에서 서로 반대측에 위치한 제1 지점과 제2 지점을 포함할 수 있는데, 이때 광촉매층(120)은, 제1 지점에서 제1 두께(T1)를 가지며 제2 지점에서 제1 두께(T1)와 상이한 제2 두께(T2)를 가질 수 있다. 여기서, 제1 두께(T1)와 제2 두께(T2)는 돌기(112)의 측면과 수직한 방향으로 측정된 광촉매층(120)의 두께를 의미한다. 즉, 광촉매층(120)은 돌기(112)의 수직 중심선을 기준으로 비대칭적으로 형성될 수 있다.
- [0028] 한편, 제1 두께(T1)는 광촉매층(120)의 가장 두꺼운 두께일 수 있으며, 제2 두께(T2)는 광촉매층(120)의 가장

얇은 두께일 수 있다. 또한, 광촉매층(120)은 제1 지점과 제2 지점 사이에서 제1 두께(T1)와 제2 두께(T2) 사이의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 돌기(120)가 원뿔 형상인 경우, 광촉매층(120)의 두께는, 돌기(120)의 둘레를 따라 연속적으로 변할 수 있다. 이와 같이 광촉매층(120)의 두께가 위치에 따라 다르게 형성되면, 후술하는 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)에 의하여 흡수되는 가시광의 스펙트럼을 확대할 수 있다.

[0029] 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)는 소정 파장의 빛에 의해 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance)을 일으킬 수 있다. 표면 플라즈몬 공명이라 함은 플라즈몬 나노 입자(130)의 표면과 유전체(예를 들면, 공기 등) 사이에 빛이 입사되며, 빛이 가지는 특정 에너지의 전자기장과 공명으로 인해 플라즈몬 나노 입자(130)의 표면에 있는 자유전자들이 집단적으로 진동하는 현상을 말한다. 이러한 플라즈몬 나노 입자(130)는 외부 자극에 의해 전자의 방출이 쉽고 음의 유전 상수를 가지는 물질을 포함할 수 있다.

[0030] 플라즈몬 나노 입자(130)는 금, 은, 구리, 알루미늄 등으로 형성될 수 있다. 일 예로, 플라즈몬 나노 입자(130)는 금으로 형성되어 가시광선을 흡수하여 표면 플라즈몬 공명을 일으킬 수 있다.

[0031] 플라즈몬 나노 입자(130)가 플라즈몬 공명을 일으키면, 플라즈몬 나노 입자(130) 내에서 전자와 정공이 분리되고, 전자는 광촉매층(120)으로 이동하게 되며, 남아있는 정공이 물과 반응함으로써, 물이 분해되어 산소를 발생시킬 수 있다. 즉, 본 발명에 의하면, 광촉매층(120)이 자외선을 흡수하여 물을 분해시키는 것 외에, 플라즈몬 나노 입자(130)에 의한 가시광선 흡수에 의한 물의 분해를 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명의 분해시 광의 넓은 스펙트럼을 활용할 수 있어 물 분해용 광전극(100)의 에너지 변환 효율이 향상될 수 있다.

[0032] 한편, 전도성 기재(110)와 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들은 동일한 재질을 포함할 수 있고, 플라즈몬 나노 입자(130)들의 표면 플라즈몬 공명은 전도성 기재(110)와의 간격에 의하여 영향을 받을 수 있다. 즉, 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들 중, 제1 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자(130)와 제2 지점 상에 위치하는 플라즈몬 나노 입자(130)에 의해 흡수되는 광의 파장들이 서로 상이할 수 있다. 보다 구체적으로, 광촉매층(120)의 두께가 증가할수록 플라즈몬 나노 입자(130)가 흡수하는 광의 파장이 증가할 수 있다. 따라서, 광촉매층(120)의 두께가 돌기(112)의 둘레를 따라서 변하면, 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들에 의하여 흡수되는 가시광선의 스펙트럼이 확대될 수 있다.

[0033] 이를 위해, 광촉매층(120)의 제1 두께(T1)는 150nm 내지 200nm일 수 있으며, 제2 두께(T2)는 20nm 내지 40nm일 수 있다.

[0034] 제1 두께(T1)가 150nm 보다 작거나, 제2 두께(T2)가 40nm 보다 크면, 제1 두께(T1)와 제2 두께(T2) 간의 두께 차이가 감소하고, 이에 의해 플라즈몬 나노 입자(130)에 의하여 흡수되는 가시광선 영역의 파장 범위가 확대되는 효과가 감소할 수 있다.

[0035] 반면에, 제1 두께(T1)가 200nm 보다 크면, 플라즈몬 나노 입자(130)의 표면 플라즈몬 효과가 발현되기 어려우며, 가시광선 범위를 벗어난 파장의 광을 흡수할 수 있다. 또한, 제2 두께(T2)가 20nm 보다 작으면, 광촉매층(120)에 의한 충분한 광전하 생성이 저하되어 광촉매층(120)의 저항이 증가할 수 있다.

[0036] 따라서, 광촉매층(120)의 제1 두께(T1)가 150nm 내지 200nm으로 형성되고, 제2 두께(T2)가 20nm 내지 40nm로 형성됨으로써, 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들에 의하여 흡수되는 가시광선 영역의 파장 범위가 확대되어 물 분해용 광전극(100)의 에너지 변환 효율이 향상될 수 있다.

[0037] 도 4는 도 1의 물 분해용 광전극의 광흡수도를 도시한 도이고, 도 5는 도 1의 물 분해용 광전극에 의해 발생하는 광전류를 도시한 도이다. 이하에서는 도 1을 함께 참조하여 설명하기로 한다.

[0038] 도 4 및 도 5에서 (1)은 본 발명의 실시예에 따라, 복수의 돌기(112)들 상의 광촉매층(120)의 두께가 돌기(112)의 둘레를 따라 연속적으로 변하게 형성되고, 광촉매층(120) 상에 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들이 형성된 경우이고, (2)는 (1)의 상태에서 플라즈몬 나노 입자(130)들을 생략한 경우이다.

[0039] (3)은 복수의 돌기(112)들 상의 광촉매층(120)의 두께가 일정하게 형성되고, 광촉매층(120) 상에 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들이 형성된 경우이며, (4)는 (3)의 상태에서 플라즈몬 나노 입자(130)들을 생략한 경우이다.

[0040] 먼저, 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 플라즈몬 나노 입자(130)들이 생략된 (2)와 (4)의 경우는 주로 500nm 이하의 파장의 광의 흡수가 이루어지는 것을 알 수 있다. 이는 광촉매층(120)에 의한 광의 흡수가 주도적으로 이루어진 것을 의미한다.

[0041] 이에 반해, 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들을 추가적으로 형성한 (1)과 (3)의 경우는 500nm 이상의 파장의

광의 흡수가 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 플라즈몬 나노 입자(130)들의 표면 플라즈몬 공명에 의하여 가시광선 영역의 광이 흡수된 것을 의미한다.

[0042] 특히, 돌기(112)의 둘레를 따라 광촉매층(120)의 두께를 연속적으로 변화시킨 (1)의 경우는 광촉매층(120)의 두께가 일정한 (3)의 경우보다 가시광선의 장파장 측의 흡수율이 향상된 것을 알 수 있다.

[0043] 도 5를 참조하면, (1)과 (2), 그리고 (3)과 (4)를 각각 비교하면, 복수의 플라즈몬 나노 입자(130)들을 추가적으로 형성함에 따라, 가시광선 영역의 광을 추가적으로 흡수함으로써 광전류의 발생이 증가함을 알 수 있다. 한편, 도 5에서는 (2)가 (3) 보다 광전류가 크게 발생한 것을 알 수 있는데, 이는 광촉매층(120)의 두께를 변화시킴에 따라 광촉매층(120)에 의한 자외선 흡수효율이 향상된 것으로 파악될 수 있다.

[0044] 즉, 본 발명에 의하면 광촉매층(120)의 두께를 돌기(112)의 둘레를 따라 다르게 형성함으로써, 광촉매층(120)에 의한 자외선 흡수효율을 향상시킴과 동시에, 플라즈몬 나노 입자(130)들의 표면 플라즈몬 공명 효과를 조절하여, 플라즈몬 나노 입자(130)들에 의해 흡수되는 가시광선 영역의 스펙트럼을 확장함으로써, 물 분해용 광전극(100)의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

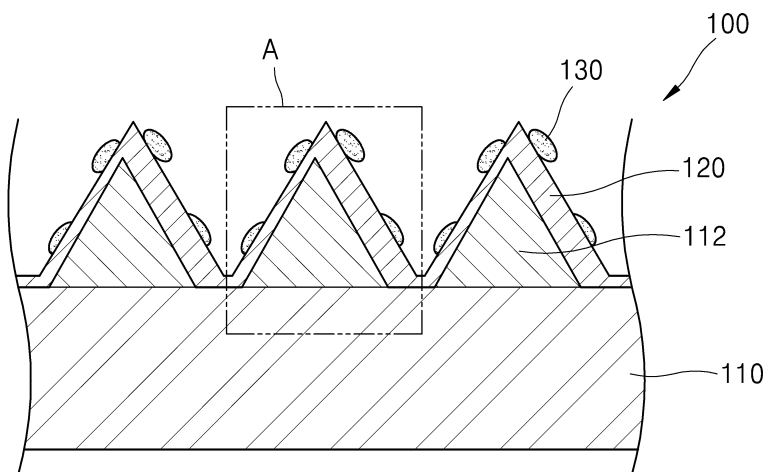
[0045] 이상에서는 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

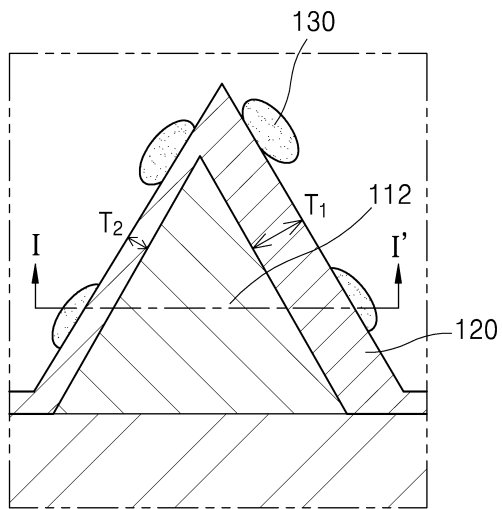
- [0046] 100: 물 분해용 광전극
110: 전도성 기재
112: 돌기
120: 광촉매층
130: 플라즈몬 나노 입자

도면

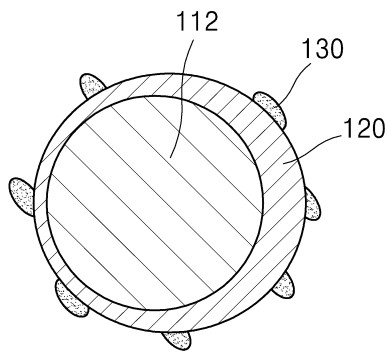
도면1



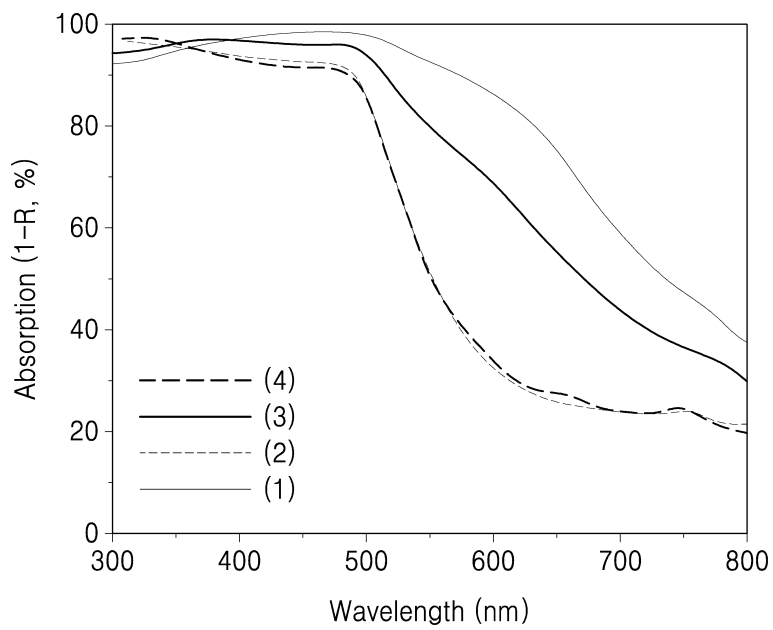
도면2



도면3



도면4



도면5

