(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 3 월 1 일 (01.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/038533 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 31/0224 (2006.01) *H02S 10/30* (2014.01)
H01L 31/072 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009216

(22) 국제출원일: 2017 년 8 월 23 일 (23.08.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0106737 2016 년 8 월 23 일 (23.08.2016) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 이재성 (LEE, Jae Sung); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 김진현 (KIM, Jin Hyun); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

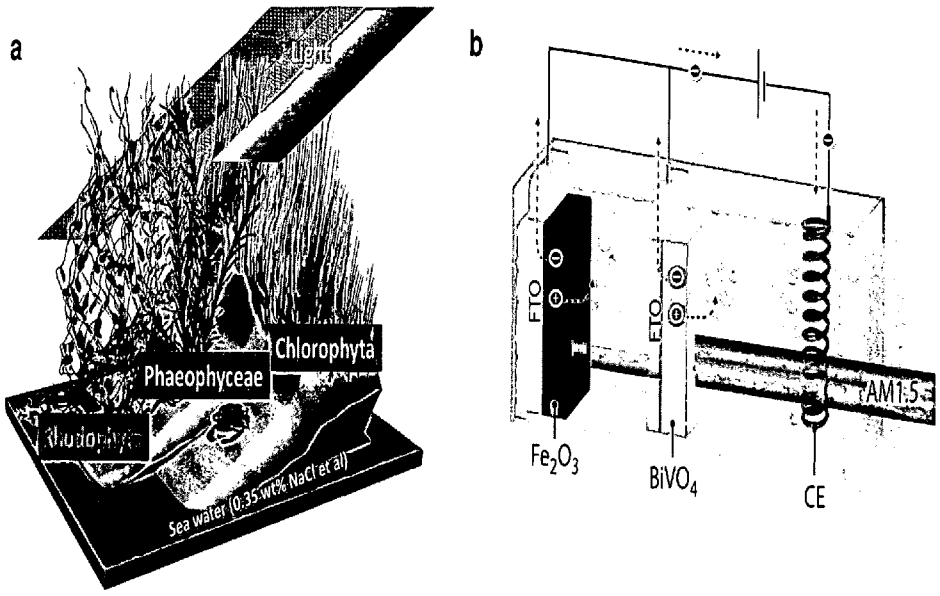
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

WO 2018/038533 A1

(54) **Title:** PHOTOELECTROCHEMICAL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND WATER ELECTROLYSIS SYSTEM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 광전지화학 셀 및 그 제조방법, 물 전기분해 시스템 및 그 제조방법

【도 9】



(57) **Abstract:** Disclosed is a photoelectrochemical cell comprising: a plurality of photoelectrodes immersed in an electrolyte; and a counterpart electrode immersed in the electrolyte, wherein the plurality of photoelectrodes are electrically connected in parallel to the counterpart electrode.

(57) **요약서:** 전해질에 침지된 복수의 광전극; 및 상기 전해질에 침지된 상대전극; 을 포함하며, 상기 복수의 광전극은 상기 상대전극과 전기적으로 병렬 연결된 광전기화학 셀이 소개된다.

[다음 쪽 계속]

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

광전지화학 셀 및 그 제조방법, 물 전기분해 시스템 및 그 제조방법

【기술분야】

금속 산화물 반도체를 이용한 광전지화학 셀 및 물 전기분해 시스템에 관한 것이다.

【배경기술】

금속 산화물 반도체의 장점은 일반적으로 수용액에서의 양호한 안정성, 저비용 및 스케일업이 용이한 용액 기반 공정에 있으며, 대부분의 금속 산화물은 범용 원소(earth-abundant elements)로 구성되어 있다.

금속 산화물 반도체는 수용액에서의 견고성 및 저비용으로 인하여 유망한 태양광 물 분해용 광전극 물질이다. 그러나 금속 산화물의 전기 특성은 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 물 분리에 있어서 태양광-수소 전환 효율(solar-to-hydrogen conversion efficiencies, η_{STH})이 아직까지 높지 않다.

최근의 $BiVO_4$에 대한 광범위한 연구는 90%까지의 상당히 높은 입사 광자-전류 효율(photon-to-current efficiencies, IPCE)을 나타내나 다소 큰 밴드갭으로 인하여 510nm 이하의 파장에서 광자만을 이용한다.

반대로 Fe_2O_3는 2.0eV 이하의 거의 이상적인 작은 밴드갭을 가지며, 620 nm까지의 긴 파장의 광자를 이용할 수 있다. 그러나 Fe_2O_3의 η_{STH}는 아주 열악한 전기 특성 때문에 낮은 상태로 존재한다. 따라서 이들 두 반도체를 결합함으로써 태양광 스펙트럼의 상이한 부분들을 활용할 수 있다.

효율적인 광흡수를 위하여 상이한 밴드갭을 활용하는 가장 공통적인 방법은 이종접합(heterojunction)을 형성하는 것인데 $BiVO_4$(상층)와 Fe_2O_3(하층)을 결합하여 이중층 타입의 이종접합을 형성하는 경우, 이중층 타입의 광전극은 단일의 광전극보다 열등한 PEC 물 산화 성능을 나타낸다.

이는 $BiVO_4/Fe_2O_3$ 접합이 $BiVO_4/WO_3$ 접합의 바람직한 스태거링(staggering, 타입II) 밴드갭 대신에 스트래들링(straddling, 타입I) 밴드 정렬을 갖기 때문이다. 이러한 밴드 정렬은 Fe_2O_3에서 생성된 홀이 $BiVO_4$에 전달되는 것을 방지하여 효과적인 전하 분리에 적합하지 않다.

또한, $BiVO_4$에서 생성된 광전자는 열악한 전기 특성을 갖는 Fe_2O_3을 거쳐 F가 도핑된 SnO_2 유리(F-doped SnO_2 glass, FTO)에 도달한다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

금속 산화물의 η_{STH}을 증가시키기 위한 새로운 방법, 즉 확장된 광수확을 위하여 상이한 밴드갭을 갖는 복수의 광전극을 병렬로 연결한 천연 해조류-모사의 광전지화학 셀 및 물 전기분해 시스템을 제공하기로 한다.

【기술적 해결방법】

본 발명에 따른 광전기화학 셀은 전해질에 침지된 복수의 광전극; 및 상기 전해질에 침지된 상대전극;을 포함하며, 상기 복수의 광전극은 상기 상대전극과 전기적으로 병렬 연결된다.

상기 복수의 광전극은, 각각 반도체를 포함하며, 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 상기 반도체의 밴드갭 에너지가 큰 광전극 순서로 배치될 수 있다.

상기 복수의 광전극은, 각각 반도체를 포함하며, 모두 n type 반도체로 이루어진 조합 또는 모두 p type 반도체로 이루어진 조합으로 구성될 수 있다.

상기 광전극은, 제1광전극; 및 상기 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극;을 포함하며, 상기 상대전극 방향으로부터 조사된 빛이 순차적으로 상기 제1광전극 및 제2광전극에 흡수될 수 있다.

상기 제1광전극은, 제1전도성 기판; 및 상기 제1전도성 기판 상에 위치하는 제1광흡수층;을 포함하며, 상기 제1광흡수층은, SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함할 수 있다.

상기 제1전도성 기판은 FTO로 구성되고, 상기 제1광흡수층은 $BiVO_4$를 포함할 수 있다.

상기 $BiVO_4$는 Mo로 도핑되되, Bi:(V+MO)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 Mo이 도핑될 수 있다.

상기 제1광전극은, 상기 제1광흡수층 상에 위치하는 제1조효소층;을

더 포함하며, 상기 제1조효소층은, FeOOH 및 NiOOH을 포함할 수 있다.

상기 제2광전극은, 제2전도성 기판; 상기 제2전도성 기판 상에 위치하는 제2광흡수층;을 포함하며, 상기 제2광흡수층은, SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함할 수 있다.

상기 제2전도성 기판은 FTO로 구성되고, 상기 제2광흡수층은 Fe_2O_3을 포함할 수 있다.

상기 Fe_2O_3은 Ti로 도핑되되, Fe:Ti의 원자비가 1:0.003 내지 1:0.007이 되도록 Ti가 도핑될 수 있다.

상기 제2광전극은, 상기 제2광흡수층 상에 위치하며, TiO_2를 포함하는 표면처리층;을 더 포함할 수 있다.

상기 제2광전극은, 상기 표면처리층 상에 위치하는 제2조효소층을 더 포함하며, 상기 제2조효소층은, $NiFeO_x$, Ni_2FeO_x 및 Ni_3FeO_x 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

상기 전해질은 pH 9 내지 10의 중탄산 칼륨 수용액일 수 있다.

본 발명에 따른 광전기화학 셀 제조방법은 복수의 광전극을 준비하는 단계; 상대전극을 준비하는 단계; 및 상기 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 상기 복수의 광전극을 상기 상대전극과 전기적으로 병렬 연결하는 단계;를 포함한다.

상기 복수의 광전극을 준비하는 단계는, 제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계; 및 제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 제1광전극을 준비하는 단계는, 비스무스 원료물질, 바나듐 원료물질, 몰리브덴 원료물질 및 제1용매를 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 과정; 및 상기 제1전구체 용액을 FTO로 구성되는 상기 제1전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제1광흡수층을 형성시키는 과정;을 포함할 수 있다.

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정에서는, 상기 제1전도성 기판

상에 적하하는 상기 제1전구체 용액의 부피는 10㎕ 초과, 80㎕ 미만일 수 있다.

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는, 수소화붕소 분해 방법을 이용하여 상기 제1광흡수층을 환원 처리하는 과정;을 더 포함할 수 있다.

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는, 황산화철 용액 및 황산화니켈 용액을 상기 제1광흡수층 상에 증착하여 FeOOH 및 NiOOH을 포함하는 제1조효소층을 형성시키는 과정;을 더 포함할 수 있다.

상기 제2광전극을 준비하는 단계는, 철 원료물질, 티타늄 원료물질, 폴리머 바인더 및 제2용매를 혼합하여 제2전구체 용액을 제조하는 과정; 및 상기 제2전구체 용액을 FTO로 구성되는 상기 제2전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2광흡수층을 형성시키는 과정;을 포함할 수 있다.

상기 제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는, 수소화붕소 분해 방법을 이용하여 상기 제2광흡수층을 환원 처리하는 과정;을 더 포함할 수 있다.

상기 제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는, 산화 티타늄 원료물질 및 제3용매를 혼합하여 코팅액을 제조하는 과정; 및 상기 코팅액을 상기 제2광흡수층 상에 코팅하고, 열처리하여 표면처리층을 형성시키는 과정;을 더 포함할 수 있다.

상기 표면처리층을 형성시키는 과정 이후에는, 질산화니켈, 질산화철 및 제4용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 과정; 및 상기 혼합액을 상기 표면처리층 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2조효소층을 형성시키는 과정;을 더 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 물 전기분해 시스템은 전해질에 침지된 복수의 광전극; 상기 전해질에 침지된 상대전극; 및 태양전지;를 포함하며, 상기 복수의 광전극은 상기 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결되고, 상기 상대전극은 상기 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결된다.

상기 복수의 광전극은, 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 밴드갭 에너지가 큰 순서로 배치될 수 있다.

상기 복수의 광전극은, 제1광전극; 및 상기 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극;을 포함하며, 상기 제2광전극의 일면에는 상기 제1광전극이 절연 부착되고, 상기 제2광전극의 타면에는 상기 태양전지의 제2극이 절연 부착될 수 있다.

상기 태양전지는, 실리콘 태양전지, 염료 감응형 태양전지, 화합물 반도체 태양전지 및 적층형 태양전지 중에서 선택될 수 있다.

본 발명에 따른 물 전기분해 시스템 제조방법은 복수의 광전극을 준비하는 단계; 상대전극을 준비하는 단계; 및 상기 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 상기 복수의 광전극을 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결하고, 상기 상대전극을 상기 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결하는 단계;를 포함한다.

상기 복수의 광전극을 준비하는 단계는, 제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계; 및 제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 제2광전극을 준비하는 단계 이후에는, 상기 제1전도성 기판과 상기 제2광흡수층을 절연 부착하고, 상기 제2전도성 기판과 상기 제2전극을 절연 부착하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 광전지화학셀은 상대전극과 전기적으로 병렬 연결된 복수의 광전극을 이용함으로써 $1.23V_{RHE}$에서 $7.0\pm0.2mA/cm^2$의 물 산화 광전류 밀도를 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 물 전기분해 시스템은 태양전지 및 태양전지와 병렬 연결된 복수의 광전극을 이용함으로서 7.7%의 η_{STH}가 가능하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 이중층 타입의 이종접합 광양극의 I-V 곡선을 나타낸 그래프이다.

(a) 1% Mo:$BiVO_4$(상부)/0.5% Ti:Fe_2O_3, (b) 1% Mo:$BiVO_4$(top)/WO_3 이종접합 광양극으로서 점선은 후면 조명으로 측정된 I-V 곡선이고, 실선은

전면 조명에 의한 것이다(측정 조건: AM 1.5G 필터링 또는 100mW/cm^2, 0.5M KPi + 0.5M Na_2SO_3, 주사율: 20mV/sec, 전방향 주사). (c) WO_3, Fe_2O_3 및 $BiVO_4$ 대역 정렬이다.

도 2는 주사 전자 현미경 사진이다.

(a) 1% Mo-도핑된 $BiVO_4$ (1% Mo:$BiVO_4$), (b) 수소 처리된 1% Mo:$BiVO_4$ (H, 1% Mo:$BiVO_4$)이다. (c) NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$이고, (d) FTO 상의 H, 1% Mo:$BiVO_4$ 광양극의 단면 이미지이다. 평균 막 두께는 약 300 nm이고 모든 스케일 바는 500 nm이다.

도 3은 주사 전자 현미경 사진이다.

(a,b) 0.5% Ti-도핑된 Fe_2O_3 (0.5% Ti:Fe_2O_3), (c,d) 수소 처리된 0.5% Ti:Fe_2O_3 (H, 0.5% Ti: Fe_2O_3), (e,f) H, TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3, (g,h) Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3이다.

(a,c,e,g)의 스케일 바는 200nm이고, (b,d,f,h)의 스케일 바는 100 nm이다. (e)의 삽입 이미지는 약 400 내지 500nm의 두께를 갖는 FTO 상의 H, TiO_2 /0.5% Ti: Fe_2O_3의 단면 이미지이다.

도 4는 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

(a) $BiVO_4$계 광양극, (b-c) Fe_2O_3계 광양극, T는 FTO 패턴을 나타낸다(F-도핑된 산화 주석).

도 5는 X-선 광전자 스펙트럼(X-ray photoelectron spectra, XPS)을 나타낸 것이다.

(a) Bi 4f, (b) V 2p, (c) 1% Mo:$BiVO_4$ 및 H, 1% Mo:$BiVO_4$의 Mo 3d, (d) Fe 3d, (e) 0.5% Ti: Fe_2O_3, H, 0.5% Ti: Fe_2O_3, TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3 and H, TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3의 Ti 2p, (f) Fe 3d, (g) Ni 2p, (h, i) Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3 및 NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$의 O 1s(모든 피크 세기는 정규화되어 있다).

도 6은 아황산 희생 시약에서 광양극의 I-V 곡선이다.

(a) $BiVO_4$계 광양극, (b) Fe_2O_3계 광양극, (c,d) 물질의 J_{abs} 값으로 계산된 벌크 분리 효율이다. 측정 조건: AM 1.5G (100mW/cm^2), 0.5 M KPi + 0.5 M Na_2SO_3, pH 7.0, 주사율 20 mV/sec이며, 물질 옆의 F 및 B는 각각 전면 및 후면 조명을 나타낸다.

도 7은 (a) Fe_2O_3 광양극에서 정상-상태 전류-전위(I-V) 거동, (b) 입사 광-대-전류 효율(incident light-to-current conversion efficiency, IPCE), (c) 베어 Fe_2O_3, 0.5% Ti: Fe_2O_3 및 H, 0.5% Ti: Fe_2O_3의 정규화된 IPCE(0.5 M KPi 및 0.5 M Na_2SO_3, pH = 7.0)를 각각 나타낸다.

도 8은 조효소 없는 광양극의 I-V 곡선(a, b) 및 Mott-Schottky 플롯, (c, d) $BiVO_4$계 광양극, (e, f) Fe_2O_3계 광양극, 암흑에서 1.0 MKCi(pH 9.2) 중 측정(진동수: 1000 Hz, 주사율: 20mV/sec)을 각각 나타낸다.

도 9는 천연 탠덤 셀(천연 해조류에 의하여 파장-선택적 태양 광 흡수)과 인공 이종타입 이중 광전극이다.

(a) 해조류 분포, 녹조식물(녹조류), 갈조식물(갈조류), 홍조식물(홍조류), 태양 스펙트럼의 상이한 부분을 흡수하는 바다 깊이에 따른다. (b) 상이한 밴드 갭 물질로 이루어진 이종-타입 이중 광전극(HDP)을 나타낸다.

도 10은 희생 아황산염 용액 내의 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3 이종-타입 이중 광전극(HDP, $BiVO_4$ ‖ Fe_2O_3) (a) 광양극으로서 HDP $BiVO_4$ ‖ Fe_2O_3을 갖는 광전기화학 셀의 개략적 작동 원칙 (b) 양호한 투명성을 보이는 제조된 전극의 사진, (c) 정상 상태 I-V 거동, (d) 최상의 광전류 생성을 위한 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3의 최적화, (e) 입사 광자-전류 효율(IPCE), (f) 상이한 광양극에 의한 AM 1.5G 스펙트럼 내 광의 활용으로서 pH 7.0의 0.5M KPi 및 0.5M Na_2SO_3에서 분석을 실시하였다.

도 11은 다양한 조효소를 이용한 PEC 물 분리에 있어서 광전류 생성 및 인가 바이어스 광자-전류 효율(applied bias photon-to-current efficiency, ABPE): (a,c) H,1% Mo: $BiVO_4$, (b,d) H,TiO_2/0.5% Ti: Fe_2O_3.(전해질:1.0 M KCi, pH = 9.2)을 나타낸다.

도 12는 Fe_2O_3계 광양극에서 오버층 및 전해질 pH에 의한 표면 패시베이션의 효과를 타나낸다.

(a) 오버층에 의한 표면 상태 및 패시베이션의 효과를 보여주는 도식, (b) 1.0M KPi, pH 7.0, (c) 1.0M KCi, pH 9.2, (d) 1.0M KOH, pH 13.6, (e) Ni_2FeO_x 촉매화되고 비촉매화된 H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3의 I-V 곡선이다. Vertical line of 적색(1.0M KOH), 청색(1.0M KCi) 및 흑색(1.0M KPi)의

연직선은 전위 스케일의 전환을 갖는 1.23V_{RHE} 의 위치를 나타낸다.

도 13은 FTO 상의 Ni_2FeO_x, FeO_x 및 NiO_x 전기촉매에서 전해질의 pH의 효과를 타나낸다.

(a) 1.0 M KOH (pH 13.6) 및 (b) 1.0 M KCi(pH 9.2).

유사한 공정을 전기 촉매 증착에 이용하였다. 따라서 Ni, Fe 및 Ni_2Fe 전구체(0.2M, 각 3$\mu\ell$)를 FTO 유리(0.5cm^2) 상에 적하하고, 매연 후드에서 30초동안 건조하였다. 이어서, 분석 전에, 샘플을 1.0M KOH으로 10초 동안 약하게 세정하였다. 전기화학 분석을 위하여 샘플을 직접 사용하였다.(주사율: 20mV/초)

도 14는 (a) $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3 광 수확 효율(light harvesting efficiency, LHE), 투과도(T) 및 $BiVO_4$를 통한 투과광으로부터 Fe_2O_3 흡광도, (b) AM 1.5G 스펙트럼에 상당한 LHE 흡수 광전류(J_{abs}): $BiVO_4$ (5.08mA/cm^2, <516nm), Fe_2O_3 (10.81mA/cm^2, <620nm), $BiVO_4$ 후방의 Fe_2O_3(4.69mA/cm^2, <620nm) 및 HDP ($BiVO_4$||Fe_2O_3) (5.08 mA/cm^2, <516nm + 4.69mA/cm^2, <620nm = 9.77mA/cm^2)에서 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3에서 2.4eV 및 2.0eV의 광 활용 문턱치를 이용하여 계산하였다. 분석에 사용되는 샘플은 각각 H, 1% Mo:$BiVO_4$ 및 H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3이었다. >516 nm에서의 $BiVO_4$의 흡수는 HDP에서 사용할 수 있는 것으로 계산되지 않는다는 것을 주의한다.

도 15는 상이한 로딩량($BiVO_4$에서 전구체의 양, Fe_2O_3에서는 층의 수)에서 (a) $BiVO_4$, (b) Fe_2O_3 의 사진, (c) $BiVO_4$ 및 (d) Fe_2O_3의 광학 성질, (e) 상이한 전구체 양으로 이루어진 $BiVO_4$ 에서의 I-V 거동 (아황산 산화, 좌측)과 전면 광 흡수체 하에서 Fe_2O_3 광양극의 해당 I-V 곡선(우측, filtered에서 나타냄), (f) 상이한 부하 수를 갖는 Fe_2O_3 광양극의 I-V 곡선(삽입 그래프는 (d)에서 계산된 Jabs 전류임). $BiVO_4$ 에서의 지시- H, 1% Mo:$BiVO_4$ 및 Fe_2O_3 - H, 0.5% Ti:Fe_2O_3 를 사용하였다. 0.5M Na_2SO_3 + 0.5M KPi, pH 7.0에서 AM 1.5G 조명으로 측정을 실시하였다(100mW/cm^2).

도 16은 상이한 증착량을 갖는 (a) $BiVO_4$의 정규화된 LHE, (b) Fe_2O_3의 정규화된 LHE을 나타낸다. 점선은 곡률교차의 점에서 그려진다. $BiVO_4$에서의 지시- H, 1% Mo:$BiVO_4$ 및 Fe_2O_3 - H, 0.5% Ti:Fe_2O_3 을 사용하였다.

도 17은 무보조 태양광 물 분리 HDP - PV 탠덤 셀에 관한 것이다.

(a) HDP($BiVO_4$ || Fe_2O_3)을 갖는 탠덤 셀 및 평행-연결 Si 태양 전지(2p c-Si)의 개략도, (b) 실제 태양 조건(상세한 것은 보조 비디오 S1) 하에서 작용하는 인공 잎(모놀리식 탠덤 셀), (c) $BiVO_4$, Fe_2O_3 및 $BiVO_4$ || Fe_2O_3 광양극과 각 광전극 뒤의 2p c-Si 태양 전지에서의 2-전극 AM 1.5 I-V 곡선, (d) 비편향 물 분리의 안정성(0.0V, 상대 전극), 작은 삽입 그림은 단기간 동안(탠덤 셀에서 유도 시간 동안)에 기록된 데이터를 나타낸다. 광전극은 NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$ 및 Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3이었다. 모든 데이터는 1.0M KCi, pH 9.2의 전해질에서 수집하였다.

도 18은 시뮬레이션된 1 sun 조건 하에 작동 중인 모놀리식 탠덤 셀 형태의 물 전기분해 시스템을 나타낸 것이다. HDP $BiVO_4$||Fe_2O_3, 2p c-Si 태양 전지로 구성된다. 측정 조건은 AM 1.5G (100mW/cm^2), 1.0 M KCi (pH 9.2), 활성 면적: 5.0 cm^2, 상대 전극 면적: 1.0 cm^2이다.

도 19는 비편향 광전기화학 셀에서 태양광 물 분리를 나타낸다.

(a) 정상 상태 I-V 거동, (b) 1.23V_{RHE}에서의 IPCE, (c) 안정성 테스트, (d) 1.15V_{RHE}에서 광양극의 PEC 물 분리로부터 가스 발생을 나타내며, 선들은 광전류 생성으로부터의 예측된 값들을 나타낸다. (e) $BiVO_4$의 작용 스펙트럼이다.(모든 데이터는 1 sun 조명 하에서 pH 9.2에서 1.0M KCi의 전해질을 이용하여 얻었다).

도 20은 세단 조명(chopped illumination)을 이용한 I-V 곡선이다.

(a) NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$, (b) Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3, (c) HDP (NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$|| Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3), (d) 각 광전극의 최상의 결과이다.(전해질: 1.0M KCi, pH 9.2) 분석에 사용된 광전극은 1.23V_{RHE}에서 $BiVO_4$에서는 4.5 내지 5.0mA/cm^2, Fe_2O_3에서는 3.3 내지 4.1mA/cm^2 및 HDP에서는 6.5 내지 7.0 mA/cm^2이었다.

도 21은 1 sun (AM 1.5G) 하에 광흡수층으로서 $BiVO_4$, Fe_2O_3 및 $BiVO_4$||Fe_2O_3 구비한 2p c-Si 태양 전지와 광흡수층을 구비하지 않은 2p c-Si 태양 전지의 I-V 곡선이다. 삽입 표는 0.25 cm^2의 활성 면적을 갖는 2p c-Si 태양 전지의 성능 데이터를 포함한다.

도 22는 광양극의 I-V 곡선이다.

(a) 측정용 3-전극 구성, (b) 측정용 2-전극 구성이다.

금속 산화물 막/2 c-Si 태양 전지로 구성된 실제 탠덤 셀의 I-V 곡선을 해당 광전극 (c) NiOOH/FeOOH/H, 1% Mo:$BiVO_4$, (d) Ni_2FeO_x/H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3, (e) HDP($BiVO_4$||Fe_2O_3)과 비교하였다. 측정 조건은 AM 1.5G (100mW/cm^2), 1.0M KCi (pH 9.2), 후행 스캔(20mV/sec), 상대 전극 Pt 메쉬, 활성 면적(0.24cm^2)이다.

도 23은 금속 산화물 광양극($BiVO_4$, Fe_2O_3, WO_3 및 $BiVO_4$/WO_3 이종접합)의 광전류 보고이다. HDP는 $BiVO_4$||Fe_2O_3 이종 이중 광전극을 나타내고, 빈 기호는 광전류값을 표준 1.23 V_{RHE}과는 상이한 전위에서 측정하였음을 나타낸다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 물 전기분해 시스템의 모식도를 나타낸 도면이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 구현예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예들에 한정되지 않는다.

본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 또한, 기준이 되는 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 것은 기준이 되는

부분의 위 또는 아래에 위치하는 것이고, 반드시 중력 반대 방향 쪽으로 "위에" 또는 "상에" 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

광전기화학 셀

본 발명에 따른 광전기화학 셀은 전해질에 침지된 복수의 광전극 및 전해질에 침지된 상대전극을 포함하며, 복수의 광전극은 상대전극과 전기적으로 병렬 연결된다.

여기서 병렬 연결이라 함은 복수의 광전극끼리는 서로 독립적이며, 각 광전극이 상대전극과 연결된 상태를 의미할 수 있다.

기존의 이종접합 광전극(heterojunction photoelectrode)은 단일 액체-반도체 접합(single liquid-semiconductor junction) 및 고체-고체 접합(solid-solid junction)을 단일 광전극으로 결합한 형태로 이루어 졌다.

이와는 달리 본 발명에 따른 복수의 광전극은 복수의 독립적인 액체-반도체 접합(liquid-semiconductor junction)을 포함한다. 이에 따라 각 광전극을 독립적으로 최적화할 수 있으며, 광전기화학 셀의 성능이 복수의 개별적인 성능의 합이 된다.

즉, 광흡수 및 광활용 능력이 물질의 종류마다 다르며, 광전기화학 셀에서 급한 문제는 광전압이 아닌 광전류 값임을 고려하여 복수의 광전극을 병렬연결로 사용함으로써 광전류를 높이는 것이 가능하다.

복수의 광전극 및 상대전극은 모두 전해질에 침지된 상태이며, 멤브레인을 통해 복수의 광전극이 침지된 영역과 상대전극이 침지된 영역으로 구분될 수 있다.

복수의 광전극이 빛을 조사받으면 광전극에서 전자와 정공(수소이온)이 생성되며, 산소가 발생한다. 복수의 광전극은 상대전극과 전기적으로 병렬 연결되므로 각각의 광전극에서 생성된 전자는 상대전극으로 전달되고, 상대전극에서 수소이온이 환원되어 수소가

발생한다.

상대전극은 Pt를 포함할 수 있으며, 에탄올에 희석된 0.5mM $H_2PtCl_6*6H_2O$을 FTO 상에 코팅한 후, 열처리하여 제조될 수 있다.

복수의 광전극은 각각 반도체를 포함하며, 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 상기 반도체의 밴드갭 에너지가 큰 광전극 순서로 배치될 수 있다.

광자를 전자로 전환시키는 반도체를 이용할 경우, 가장 중요한 요건은 적정한 밴드갭이다. 밴드갭보다 작은 에너지를 갖는 광자는 반도체에 흡수되지 않고(비흡수 손실) 통과하는 반면, 밴드갭을 초과하는 에너지를 갖는 전자는 흡수 시(열중성자화 손실) 포논(phonons, 격자진동, 열)을 방출하여 에너지 일부를 잃는다.

태양 에너지의 효율적인 활용을 위하여 이러한 두 가지의 근본적인 손실은 최소화하여야 하고, 상기와 같은 손실을 최소화하는 방법 중에서 다중 접합 방법은 이미 입증된 방법이다.

따라서 큰 밴드갭 반도체는 우선 고 에너지 광자를 흡수하고, 그 뒤에 있는 작은 밴드 갭 반도체는 저 에너지 광자를 활용한다. 그 결과, 다중 접합 태양 전지의 이론적 효율은 68%에 도달할 수 있다.

이를 테면, 복수의 광전극은 각각 반도체를 포함하는데 반도체는 서로 다른 밴드갭 에너지를 갖는다. 복수의 광전극은 상대전극과 병렬 연결되되, 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 밴드갭 에너지가 큰 순서로 배치된다.

이에 따라 전방으로부터 조사된 빛이 가장 큰 밴드갭 반도체를 포함하는 광전극을 통과하여 고 에너지 광자가 흡수되고, 이보다 작은 밴드갭 반도체를 포함하는 광전극을 통과하여 상대적으로 낮은 에너지 광자가 흡수된다.

고 에너지 광자부터 순차적으로 광전극에 흡수됨으로써 태양 에너지의 손실을 최소화하고 효율적인 활용이 가능하다.

복수의 광전극은 각각 반도체를 포함하되, 모두 n type 반도체로

이루어진 조합 또는 모두 p type 반도체로 이루어진 조합으로 구성될 수 있다.

광전류를 더하기 위해서는 광흡수 물질인 복수의 반도체가 동일한 방향으로 분극되어야 한다. 따라서 n type/n type 혹은 p type/p type 의 반도체 조합만 사용될 수 있다.

광전극은 제1광전극 및 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극을 포함하며, 상대전극 방향으로부터 조사된 빛이 순차적으로 제1광전극 및 제2광전극에 흡수될 수 있다.

제1광전극은 제1전도성 기판 및 제1전도성 기판 상에 위치하는 제1광흡수층을 포함하며, 제1광흡수층은 SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함할 수 있다.

구체적으로, 제1전도성 기판은 FTO로 구성되고, 제1광흡수층은 $BiVO_4$를 포함할 수 있다. 또한, $BiVO_4$는 Mo로 도핑되되, Bi:(V+MO)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 Mo이 도핑될 수 있다.

제1광전극은 제1광흡수층 상에 위치하는 제1조효소층을 더 포함하며, 제1조효소층은 FeOOH 및 NiOOH을 포함할 수 있다.

제2광전극은 제2전도성 기판 제2전도성 기판 상에 위치하는 제2광흡수층을 포함하며, 제2광흡수층은 SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함할 수 있다.

제2전도성 기판은 FTO로 구성되고, 제2광흡수층은 Fe_2O_3을 포함할 수 있다. 또한, Fe_2O_3은 Ti로 도핑되되, Fe:Ti의 원자비가 1:0.003 내지 1:0.007이 되도록 Ti가 도핑될 수 있다.

한편, 제2광전극은 제2광흡수층 상에 위치하며, TiO_2를 포함하는 표면처리층을 더 포함할 수 있다.

제2광전극은 표면처리층 상에 위치하는 제2조효소층을 더 포함하며, 제2조효소층은 $NiFeO_x$, Ni_2FeO_x 및 Ni_3FeO_x 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

금속 산화물 반도체의 장점은 일반적으로 수용액에서의 양호한 안정성, 저비용 및 스케일업이 용이한 용액 기반 공정에 있으며, 대부분의 금속 산화물은 범용 원소(earth-abundant elements)로 구성되어 있다.

그러나 금속 산화물의 전기 특성은 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 물 분리에 있어서 보통의 η_{STH}값을 나타낸다. 최근의 $BiVO_4$에 대한 광범위한 연구는 90%까지의 상당히 높은 입사 광자-전류 효율(photon-to-current efficiencies, IPCE)을 나타내나 다소 큰 밴드갭으로 인하여 510nm 이하의 파장에서 광자만을 이용한다.

반대로 Fe_2O_3는 2.0eV 이하의 거의 이상적인 작은 밴드갭을 가지며, 620 nm까지의 긴 파장의 광자를 이용할 수 있다. 그러나 Fe_2O_3의 η_{STH}는 아주 열악한 전기 특성 때문에 낮은 상태로 존재한다. 따라서 이들 두 반도체를 결합함으로써 태양광 스펙트럼의 상이한 부분들을 활용할 수 있다.

효율적인 광흡수를 위하여 상이한 밴드갭을 활용하는 가장 공통적인 방법은 이종접합(heterojunction)을 형성하는 것인데 도 1과 같이, $BiVO_4$(상층)와 Fe_2O_3(하층)을 결합하여 이중층 타입의 이종접합을 형성하는 경우, 이중층 타입의 광전극은 단일의 광전극보다 열등한 PEC 물 산화 성능을 나타낸다. 이는 $BiVO_4/Fe_2O_3$ 접합이 $BiVO_4/WO_3$ 접합의 바람직한 스태거링(staggering, 타입II) 밴드갭 대신에 스트래들링(straddling, 타입I) 밴드 정렬을 갖기 때문이다. 이러한 밴드 정렬은 Fe_2O_3에서 생성된 홀이 $BiVO_4$에 전달되는 것을 방지하여 효과적인 전하 분리에 적합하지 않기 때문이다.

또한, $BiVO_4$에서 생성된 광전자는 열악한 전기 특성을 갖는 Fe_2O_3을 거쳐 F가 도핑된 SnO_2 유리(F-doped SnO_2 glass, FTO)에 도달한다.

상이한 밴드갭의 두 반도체을 이용하여 물 분리를 위한 효율적인 광흡수 방법을 연구하기 위해 천연 해조류는 그들이 서식하는 바다의 깊이에 따라 다양한 색상으로 변화함에 착안하였다. 420nm 이하 청색의 단파장을 갖는 광자는 600nm 이상 적색의 장파장을 갖는 광자가 도달할 수 없는 바다 깊은 곳을 통과할 수 있다. 해조류는 상이한 파장의 광자에 적응하면서 바다 깊이 들어갈수록 이들의 색이 녹색(녹조류), 황색(갈조류), 적색(홍조류)으로 변화하여 광합성을 위한 선택적 광 수확 능력을

발전시킨다.

이렇게 간단하면서 효과적인 자연 속의 예로부터 착안하여 본 발명에 따른 광화학전기 셀은 이종-타입 이중 광전극(hetero-type dual photoelectrode, HDP)을 도입하였다.

상대전극과 전기적으로 병렬 연결된 $BiVO_4$을 포함하는 제1광전극과 Fe_2O_3을 포함하는 제2광전극을 이용함으로써 각 광전극을 독립적으로 최적화할 수 있으며, 광전기화학 셀의 성능이 복수의 개별적인 성능의 합이 된다.

제1광전극 및 제2광전극의 배치를 통해 $BiVO_4$을 고 에너지 광자의 흡수에 이용하고, Fe_2O_3을 저 에너지 광자의 흡수에 이용할 경우, 비흡수 손실과 열중성자화 손실을 모두 최소화할 수 있다.

효율적인 HDP 시스템을 위해 제1광전극 및 제2광전극을 개별적으로 최적화하여 단일 광전극으로서의 최선의 성능을 뽑아낼 필요가 있다.

구체적으로, 전방의 제1광전극에 의한 산란을 최소화하여 투과광을 후방의 제2광양극에 도달하게 할 필요가 있다. 이를 위해 제1광흡수층 및 제2광흡수층의 벌크 및 표면 개질을 수행한다. 보다 구체적으로, $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3의 도핑과 조효소 로딩을 이용하여 벌크 및 표면에서의 전하 분리를 각각 향상시켰다.

금속-유기 증착(metal-organic deposition, MOD) 방법에 의하여 기본 $BiVO_4$을 포함하는 제1광전극을 제조하였다. 이어서 1at% Mo로 도핑 및 환원 처리를 실시하여 주로 벌크 전하 분리 효율을 증가시켰다. 수소화붕소 분해 방법을 통한 환원 처리는 $BiVO_4$ 격자 내 전하 캐리어 밀도를 효과적으로 증가시키는 Vo 결함을 유도하였다.

질산염 분해 방법에 의하여 기본 Fe_2O_3을 포함하는 제2광전극을 제조하였다. 이어서 0.5at% Ti로 도핑 및 환원 처리를 실시하여 주로 벌크 전하 분리 효율을 증가시켰다. 마찬가지로 수소화붕소 분해 방법을 통한 환원 처리는 Fe_2O_3 격자 내 전하 캐리어 밀도를 효과적으로 증가시키는 Vo 결함을 유도하였다.

따라서 제1광전극 및 제2광전극의 도핑 및 환원 처리를 통해 n type

전도성이 향상되었다.

한편, $BiVO_4$ 표면에 NiOOH/FeOOH을 포함하는 제1조효소층을 증착하여 전해질에 대한 전하 캐리어 주입 효율을 향상시켰다.

또한, 얇은 TiO_2 표면처리층을 갖는 Fe_2O_3 표면에 Ni_2FeO_x 포함하는 제2조효소층을 증착하여 전해질에 대한 전하 캐리어 주입 효율을 향상시켰다.

도 2 및 도 3의 SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3는 각각 약 50nm 및 약 10nm의 크기를 갖는 나노 다공성이며 양호하게 연결된 비등방성 형태를 가진다. 도 2 및 도 3의 SEM 이미지는 조효소 나노입자가 각 반도체 표면 상에 잘 분산되어 있음을 보여준다.

도 4에서 확인할 수 있듯이, 제1광흡수층 및 제2광흡수층의 XRD 결정 구조는 표준 단사정계 $BiVO_4$ 및 적철광 α-Fe_2O_3이다.

도 5에서 확인할 수 있듯이, XPS 스펙트럼은 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3에서 예측 위치에서의 결합 에너지를 보여 준다.

본 발명에 따른 광전기화학 셀에서 희생 아황산염(SO_3^{2-}) 용액의 PEC 산화를 위한 광전극으로서 벌크-개질 막을 테스트하여 광흡수 능력 및 벌크 분리 효율(η_{bulk})을 평가하였다.

도 6에서 확인할 수 있듯이, Mo(또는 Ti) 도핑 및 환원 처리는 광전류 및 η_{bulk}을 크게 증가시켰다. $BiVO_4$에서 감소된 1 % Mo:$BiVO_4$는 1.23V_{RHE}에서 90% 이상의 η_{bulk}을 나타낸다. 도핑과 부분 환원 처리도 전면 및 후면 조명 사이의 광전류 갭을 감소시키고, 벌크 전자 수송을 향상시킨다. 또한, 1.23V_{RHE}에서 가장 높은 η_{bulk}가 겨우 41%이지만 동일한 경향을 Fe_2O_3에서 관찰하였다.

도 7에서 확인할 수 있듯이, 400nm 이상의 순 적철석의 IPCE 값은 Fe^{3+}의 비효율적인 간접 d-d 전이에 기인하기 때문에 상대적으로 낮다. 그러나 Ti 도핑 및 환원 처리는 흡수단 근처에서 간접 전이의 IPCE를 증가시키는데 특히 효과적이다.

도 8의 Mott-Schottky 그래프에서 확인할 수 있듯이, 도핑 및 환원

처리의 주요 효과는 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3의 전하 캐리어 밀도를 증가시켜 벌크 전하 수송 성질을 향상시키는 것이다.

도 9(b) 및 도 10(a)에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 물 전기부해 시스템에서 최적화된 두 개의 광전극을 이용함으로써 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 $BiVO_4$(H, 1% Mo:$BiVO_4$)을 포함하는 제1광전극, 후방의 Fe_2O_3(H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3)을 포함하는 제2광전극을 위치시켜 $BiVO_4$||Fe_2O_3으로 표현되는 HDP를 제조하였다.

도 10(b)에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극 및 $BiVO_4$||Fe_2O_3 HDP는 모두 고도로 투명한데 $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극은 550nm에서 75%, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극은 650 nm에서 70%, 그리고 HDP는 650nm에서 50%의 투과율을 가진다.

본 발명에 따른 광전기화학 셀에서 전해질은 pH 9 내지 10의 중탄산 칼륨 수용액일 수 있다.

$BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극은 활성과 안정성 측면에서 pH 7의 전해질이 최적이며, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극은 활성과 안정성 측면에서 pH 12 이상의 전해질이 최적이다. 따라서 HDP을 적용하는 첫 번째 가장 중요한 작업은 $BiVO_4$ 및 Fe_2O_3 둘 다에 적합한 최적 전해질을 찾는 것이다.

도 11 내지 도 13의 스크리닝 테스트(screening test)에서 확인할 수 있듯이, pH 9.2의 1.0M 비카르보네이트 KCi 용액이 두 반도체 및 선택된 조효소를 위하여 양호한 절충물이다. 또한, 산소 발생 조효소로서 $BiVO_4$는 NiOOH/FeOOH가, Fe_2O_3는 Ni_2FeO_x/TiO_2가 가장 우수함을 알 수 있다.

특히, Fe_2O_3을 포함하는 제2광흡수층 상에 증착된 얇은 TiO_2을 포함하는 표면처리층은 헬름홀츠층(Helmholtz layer) 내에서의 바람직하지 않은 전자-홀 재결합 및 전위 하강을 일으키는 Fe_2O_3의 표면 상태를 패시베이션(passivation)한다. 따라서 상기 처리는 광전류 생성을 향상시킬 뿐만 아니라 개시 전위의 음성 이동 및 전극으로부터 더 큰 광전압도 생성한다.

광전기화학셀 제조방법

본 발명에 따른 광전기화학셀 제조방법은 복수의 광전극을 준비하는 단계, 상대전극을 준비하는 단계 및 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 복수의 광전극을 상대전극과 전기적으로 병렬 연결하는 단계를 포함한다.

복수의 광전극을 준비하는 단계는 제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계 및 제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계를 포함할 수 있다.

구체적으로, 제1광전극을 준비하는 단계는 비스무스 원료물질, 바나듐 원료물질, 몰리브덴 원료물질 및 제1용매를 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 과정 및 제1전구체 용액을 FTO로 구성되는 제1전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제1광흡수층을 형성시키는 과정을 포함할 수 있다.

제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는 수소화붕소 분해 방법을 이용하여 제1광흡수층을 환원 처리하는 과정을 더 포함할 수 있다.

또한, 제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는 황산화철 용액 및 황산화니켈 용액을 제1광흡수층 상에 증착하여 FeOOH 및 NiOOH을 포함하는 제1조효소층을 형성시키는 과정을 더 포함할 수 있다.

[제1광전극의 제조예]

변형 금속-유기 분해(metal-organic decomposition, MOD) 방법으로 $BiVO_4$을 포함하는 제1광전극을 제조하였다.

아세트산(99.7%; Kanto Chemicals)에 용해된 비스무스 원료물질인 0.2M $Bi(NO_3)*5H_2O$(99.8%; Kanto Chemicals)와 아세틸 아세톤(99.0%; Kanto Chemicals) 에 용해된 바나듐 원료물질인 0.03M $VO(acac)_2$(98.0%; Sigma Aldrich) 및 몰리브덴 원료물질인 0.03M $MoO_2(acac)_2$(98.0%; Sigma Aldrich)을 화학론적 양으로 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하였다. 제1용매는 아세트산 및 아세틸 아세톤이 혼합된 형태일 수 있다.

Bi:(V+Mo) = 1:1 원자비를 만족하도록 Mo을 도핑하여 1% Mo:$BiVO_4$을 포함하는 제1광흡수층을 형성시켰다. 제1전구체 용액 60㎕를 FTO 유리(2cm x 2.5cm)에 적하하고, Ar 분위기에서 15분 동안 건조하였다. 합성 조건에 따라 10 내지 80㎕의 제1전구체 용액이 이용될 수 있다.

제1전도성 기판인 FTO 유리(TEC 8; Pilkington)를 질량비 1:5로 혼합된 KOH(0.1M) + 에탄올로 세정하고, 풍부한 양의 탈이온수로 세척한 다음, 사용 전에는 최종적으로 아세톤에 저장하였다.

녹색의 투명 전구체막을 550℃에서 25분 동안 하소하여 황색의 제1광흡수층을 형성하였다. 어닐링 공정 후, 2cm x 2.5cm $BiVO_4$/FTO을 분리하여, 은 페이스트 및 구리 배선에 의하여 연결되고, 에폭시 수지로 밀봉된 0.24cm^2의 순 조사 면적을 갖는 광전극을 얻었다.

AM 1.5G 조명 하에서 광-보조 전착(photo-assisted electrodeposition, PED)을 이용하여 NiOOH/FeOOH을 포함하는 제1조효소층을 증착하였다.

Ar로 0.25V, Ag/AgCl에서 15분 동안 미리 퍼지된 0.1M $Fe(SO_4)_2$*7 H_2O(99%; Sigma Aldrich) 용액으로부터 FeOOH를 증착하였다.

이후, 0.11V, Ag/AgCl에서 pH 7.0 이상(0.1M KOH 첨가)의 0.1M $Ni(SO_4)_2$*6H_2O (99%; Sigma Aldrich) 용액으로부터 NiOOH를 증착하였다.

FeOOH 및 NiOOH의 최적 증착 시간은 각각 15분 및 6분이었다. FeOOH를 위한 PED 공정 전, 전극을 아이들(idle) 상에 5분 동안 위치시키면서 격렬히 교반하여 증착 공정 동안에 버블 부착을 최소화하였다. 양쪽 조효소를 위하여 PED 공정 후, 정전류 모드(0.03mA/cm^2, 1.3V의 전위 기록, Ag/AgCl 및 전위는 점진적으로 내림)를 어둠 속에서 2분 동안 이용하여 전극의 표면을 완전히 커버(특히, 가능한 핀홀을 커버)하였다.

구체적으로, 제2광전극을 준비하는 단계는 철 원료물질, 티타늄 원료물질, 폴리머 및 제2용매를 혼합하여 제2전구체 용액을 제조하는 과정 및 제2전구체 용액을 FTO로 구성되는 제2전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2광흡수층을 형성시키는 과정을 포함할 수 있다.

제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는 수소화붕소 분해 방법을

이용하여 제2광흡수층을 환원 처리하는 과정을 더 포함할 수 있다.

또한, 제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는 산화티타늄 원료물질 및 제3용매를 혼합하여 코팅액을 제조하는 과정 및 코팅액을 제2광흡수층 상에 코팅하고, 열처리하여 표면처리층을 형성시키는 과정을 더 포함할 수 있다.

표면처리층을 형성시키는 과정 이후에는 질산화니켈, 질산화철 및 제4용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 과정 및 혼합액을 표면처리층 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2조효소층을 형성시키는 과정을 더 포함할 수 있다.

[제2광전극의 제조예]

폴리머-보조 질산 분해법을 이용하여 Fe_2O_3을 포함하는 제2광전극을 제조하였다. 따라서 철 원료물질인 0.5M $Fe(NO_3)_2*3H_2O$(99.0%; Kanto Chemicals)을 2-메틸 메탄올(98.0%; Kanto Chemicals) 및 아세틸 아세톤(99.0%; Kanto Chemicals)에 용해하였다. 2-메틸 메탄올 및 아세틸 아세톤의 부피비는 7:3이었다.

이어서, 500mg의 폴리 에틸렌 글리콜(PEG) 8000(폴리머 질량)(99.0%; Sigma Aldrich)을 10ml의 폴리머 바인더에 첨가하였다. 제조된 용액을 1시간 동안 초음파처리하여 균질하고, 불투명한 적색의 용액을 제조하였다.

이후, 2-메틸 메탄올(98.0 %; Kanto Chemicals)에 티타늄 원료물질인 0.5M Ti(IV) 프로폭시드(99%; Sigma Aldrich)가 용해된 용액을 첨가하여 제2전구체 용액을 제조하였다. 이때 0.5% Ti 농도를 위하여 Fe:Ti 원자비가 0.995:0.005(1:0.005025)가 되도록 첨가하였다. 제2용매는 2-메틸 메탄올(98.0%; Kanto Chemicals) 및 아세틸 아세톤(99.0%; Kanto Chemicals)이 혼합된 형태일 수 있다.

제2전구체 용액 6mL를 FTO 유리(2cm x 2.5cm) 상에 적하하고, Ar 분위기에서 15분 동안 건조하였다. 전구체막의 색이 연보라색이 될 때까지 Ar 분위기에서 10분 동안 80℃에서 예열하고, 노에서 10분동안 500℃에서 열처리하였다.

원하는 제2광흡수층을 얻기 위하여 상기 공정을 3번 반복하고,

최종적으로 500℃에서 75분 동안 어닐링하였다.

TiO_2를 포함하는 표면처리층을 형성시키기 위해 제3용매인 2-메틸 메탄올 (98.0%; Kanto Chemicals)에 산화티타늄 원료물질인 0.05M 티타늄 옥시 아세틸아세토네이트(90%; Sigma Aldrich)이 용해된 코팅액을 이용하였다.

제2광흡수층 상에 코팅액을 스핀 코팅(1000rpm, 20초, 2배)으로 코팅하고, 500℃에서 10분 동안 가열하였다.

다음으로, 표면처리층 상에 Ni_2FeO_x, Ni_3FeO_x 및 $NiFeO_x$를 포함하는 제2조효소층을 증착하기 위하여 Berlinguette등을 따라 단일 용액 방법을 이용하였다. $Ni(NO_3)_2*3H_2O$(99.0%; Sigma Aldrich) 및 $Fe(NO_3)_2*3H_2O$(99.0%; Kanto Chemicals)의 전구체 용액들을 제4용매인 2-메틸 메탄올(98.0%; Kanto Chemicals)을 이용하여 혼합액을 제조하고, 적합한 비율의 Ni:Fe 혼합물을 제조하였다.

혼합액을 0.01M의 농도로 희석하였다. 전기촉매의 증착을 위하여 1mL의 혼합 액을 표면처리층 상에 적하하고, 공기 중에 건조한 후, 0.1M KOH으로 10초 동안 세정하였다.

선택적으로, pH 7의 0.3 mM $Co(NO_3)_2*6H_2O$(≥98%; Aldrich) 및 100 ml의 0.5 M 포타슘 포스페이트($KHPO_4$) 내에서 0.4V(Ag/AgCl)에서 조명(100 mW/cm^2)을 이용하여 광-보조 전착(PED)에 의해 제2조효소층 상에 Co-Pi를 증착하였다. 증착(15uA/cm^2) 동안에 매우 적은 증착 광전류를 관찰하였고, 120초동안 증착을 실시하였다. $BiVO_4$에서 이용된 동일한 조건에서 단 더 높은 전위 0.45V(Ag/AgCl)에서 PED에 의하여 FeOOH를 증착하였다.

한편, 제1광흡수층을 형성시키는 과정에서는 제1전도성 기판 상에 적하하는 제1전구체 용액의 부피는 10㎕ 초과, 80㎕ 미만일 수 있다.

$BiVO_4$ 및 Fe_2O_3의 최적화를 위해 두 층의 광수확 양을 측정하였다. 금속 산화물의 양의 적을수록 광 투과가 더 클것이나 광 수확 효율(light harvesting efficiency, LHE)이 낮다. 도 10(e)에서와 같이, 사용된 제1전구체 용액 부피가 80㎕ 이상일 경우, 광투과율이 좋지 못하고, 10㎕

이하일 경우, LHE가 좋지 못하다.

도 15에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$에서 물질 제조를 위한 80㎕의 제1전구체 용액 사용은 투과도와 시각적 탁도를 급격히 저하시켰다. 반면에, 가장 높은 광전류가 나오는 동안($1.23V_{RHE}$에서 $5.40mA/cm^2$) 크게 저지된 투과도가 Fe_2O_3에서 크게 감소된 광전류를 보였는데 이는 광자 흡수 및 투과가 유효한 HDP를 실현하는데 엄밀한 균형을 가진다는 것을 보여준다.

도 16의 정규 곡선에서 확인할 수 있듯이, 충분히 투명한 $BiVO_4$을 사용하여 Fe_2O_3에서 더 큰 광전류를 보였는데 $BiVO_4$의 청색 쉬프트가 발생하였다. 이는 너무 작은 크기의 $BiVO_4$로부터 온 것이며, 비록 $BiVO_4$의 유효 영역에서 다량의 흡수량을 보여 준다 하더라도 $BiVO_4$의 유효 영역을 500nm 이하(60㎕ 경우의 최적 상태와 비교)로 더 제한하도록 쉬프트 시킬 것이다.

물 전기분해 시스템

본 발명에 따른 물 전기분해 시스템은 전해질에 침지된 복수의 광전극, 전해질에 침지된 상대전극 및 태양전지를 포함하며, 복수의 광전극은 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결되고, 상대전극은 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결된다.

제1전극이 복수의 광전극과 전기적으로 연결되고, 제2전극이 상대전극과 전기적으로 연결된 태양전지의 존재는 자발적으로 물을 분리하는 충분한 바이어스 광전압을 생성하는데 필요하다.

복수의 광전극이 빛을 조사받으면 광전극에서 전자와 정공(수소이온)이 생성되며, 산소가 발생한다. 복수의 광전극은 홀 전달측인 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결되므로 각각의 광전극에서 생성된 전자는 태양전지의 제1전극으로 전달된다. 전자는 전자 전달측인 태양전지의 제2전극으로부터 상대전극으로 전달되고, 상대전극에서 수소이온이 환원되어 수소가 발생한다.

복수의 광전극은 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 밴드갭

에너지가 큰 순서로 배치될 수 있다.

복수의 광전극은 제1광전극 및 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극을 포함하며, 제2광전극의 일면에는 제1광전극이 절연 부착되고, 제2광전극의 타면에는 태양전지의 제2전극이 절연 부착될 수 있다.

태양전지는 실리콘 태양전지, 염료 감응형 태양전지, 화합물 반도체 태양전지 및 적층형 태양전지 중에서 선택될 수 있다.

제1광전극, 제2광전극 및 태양전지가 서로 부착되어 일체를 이루는 모놀리식(monolithic) 탠덤 셀(tandem cell)이 제조될 수 있다. 태양전지의 경우, c-Si 태양 전지가 이용될 수 있으며, 직렬 연결된 두 개의 소형 c-Si 태양 전지가 이용될 수 있다. c-Si 태양 전지의 제1전극은 Al을 포함할 수 있고, 제2전극은 ITO로 구성될 수 있다.

제1광전극은 제2광전극의 일면과 글루를 통해 절연 부착될 수 있다. 태양전지의 제2전극은 제2광전극의 타면과 글루를 통해 절연 부착될 수 있다.

구체적으로, 제1광전극의 제1전도성 기판과 제2광전극의 제2조효소층이 글루를 통해 절연 부착될 수 있다. 또한, 태양전지의 제2전극과 제2광전극의 제2전도성 기판이 글루를 통해 절연 부착될 수 있다.

구리 시트 또는 구리 배선을 통해 제1광전극 및 제2광전극 각각이 태양전지의 제1전극과 전기적으로 연결될 수 있고, 상대전극이 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결될 수 있다.

전방으로부터 조사된 빛은 제1광전극에 흡수되며, 제1광전극을 통과한 빛은 제2광전극 및 태양전극에 차례로 흡수된다.

도 9(b) 및 도 10(a)에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 물 전기분해 시스템에서 최적화된 두 개의 광전극을 이용함으로써 빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 $BiVO_4$(H, 1% Mo:$BiVO_4$)을 포함하는 제1광전극, 후방의 Fe_2O_3(H, TiO_2/0.5% Ti:Fe_2O_3)을 포함하는 제2광전극을 위치시켜 $BiVO_4$||Fe_2O_3으로 표현되는 HDP를 제조하였다.

도 10(b)에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극,

Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극 및 $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP는 모두 고도로 투명한데 $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극은 550 nm에서 75%, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극은 650 nm에서 70%, 그리고 HDP는 650nm에서 50%의 투과율을 가진다.

따라서 입사광 50% 이상은 HDP 후방에 위치한 태양전지(이중 c-Si)에서 사용 가능하며, 이는 자발적으로 물을 분리하는 충분한 바이어스 광전압을 생성한다.

HDP는 실제 태양광을 이용한 물 전기분해 시스템에 성공적으로 적용하여야 한다, 따라서 도 17(a)와 같이, HDP $BiVO_4||Fe_2O_3$ 광전극 뒤에 박막 c-Si 태양 전지를 집적하여 제조된 탠덤 셀 형태의 비편향 태양광 물 전기분해 시스템으로 입증하였다.

또한, 도 17(b) 및 도 18과 같이, 모놀리식(monolithic) 탠덤 셀 형태의 물 전기분해 시스템을 제조하였다. 모놀리식 소자는 소형 또는 이동식 응용 소자에 있어서 단순성과 융통성을 지닌다. 최후방 흡수체로서 약 1.2V의 광전압을 갖는 두 개의 평행한 c-Si 태양전지를 이용함으로써 이 시스템은 "Q6" 시스템, 즉 H_2 분자의 생산을 위해 6개의 광자를 필요로 하는 4중 흡수체로 분류된다.

물 전기분해 시스템 제조방법

본 발명에 따른 물 전기분해 시스템 제조방법은 복수의 광전극을 준비하는 단계, 상대전극을 준비하는 단계 및 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 복수의 광전극을 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결하고, 상대전극을 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결하는 단계를 포함한다.

복수의 광전극을 준비하는 단계는 제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계 및 제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계를 포함할 수 있다.

한편, 모놀리식 탠덤 셀 형태로 제조하기 위해 제2광전극을 준비하는 단계 이후에는 제1전도성 기판과 상기 제2광흡수층을 절연 부착하고,

제2전도성 기판과 제2전극을 절연 부착하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[물 전기분해 시스템의 제조예]

HDP 및 c-Si 태양 전지를 갖는 탠덤 셀을 제조한다. HDP를 구성하는 제1광전극 및 제2광전극은 상기의 [제1광전극의 제조예] 및 [제2광전극의 제조예]에 따라 마련한다.

상대전극은 에탄올에 희석된 0.5 mM $H_2PtCl_6*6H_2O$(99%; Aldrich)을 FTO 상에 스핀 코팅(1000rpm, 10초)하고, 450℃에서 30분 동안 어닐링하여 Pt/FTO(1.0 cm^2)을 제조하였다.

태양전지의 경우, c-Si 태양 전지를 소형 조각으로 절단하고, 전기적으로 연결하여 마련한다. 각각 제1전극(홀 전달측) 및 ITO으로 구성된 제2전극(전자 전달측) 를 갖는 두 조각의 c-Si를 Al를 포함하는 Ag 페이스트를 이용하여 연결하였다. 두 조각의 면적은 0.30cm^2(0.5cm x 0.6cm)이었다.

다음으로, 제1광전극, 제2광전극 및 태양전지를 글루를 통해 부착하여 일체를 형성하도록 한다. 제1광전극은 제2광전극의 일면과 글루를 통해 절연 부착하고, 제1광전극과 제2광전극의 거리는 글루를 이용하여 0.3cm으로 조절할 수 있다. 태양전지의 제2전극은 제2광전극의 타면과 글루를 통해 절연 부착될 수 있다.

구체적으로, 제2광전극의 일면은 제2광흡수층일 수 있고, 제1광전극의 제1전도성 기판과 부착될 수 있다. 제2광전극의 타면은 제2전도성 기판일 수 있고, 태양전지의 제2적극과 부착될 수 있다.

이후, 구리 배선을 이용해 제1광전극 및 제2광전극 각각을 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결하고, 상대전극을 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결한다.

이하 본 발명의 구체적인 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예

[희생제가 포함된 광전지화학 셀의 제조]

상대전극은 에탄올에 희석된 0.5 mM $H_2PtCl_6*6H_2O$(99%; Aldrich)을 FTO 상에 스핀 코팅(1000rpm, 10초)하고, 450℃에서 30분 동안 어닐링한 Pt/FTO(1.0 cm^2)을 사용하였다. 전해질은 희생제(0.5M KPi + 0.5M Na_2SO_3)를 함유한 수용액을 사용하였다.

상기의 [제1광전극의 제조예] 및 [제2광전극의 제조예]에 따라 $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극, 전방에 $BiVO_4$가 배치된 Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극 및 $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP를 제조하여 각각의 광전지화학 셀을 제조하였다.

[성능평가]

아황산염의 광산화가 용이하므로 홀주입 효율($\eta_{surface}$)은 필수적으로 100%이다. 따라서 반도체-전해질 계면에 홀 주입의 임의의 문제를 피하면서도 광양극의 벌크 광활성을 비교할 수 있다.

도 10(c)에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$는 1.23V_{RHE}에서 5.0±0.2mA/cm^2의 광전류를, Fe_2O_3는 1.23V_{RHE}에서 4.5±0.2mA/cm^2의 광전류를, $BiVO_4$ 후방의 Fe_2O_3는 1.23V_{RHE}에서 2.2±0.1mA/cm^2의 광전류를, $BiVO_4||Fe_2O_3$는 1.23V_{RHE}에서 7.1±0.2mA/cm^2의 광전류를 각각 얻었다.

종합적으로, HDP는 단일 $BiVO_4$ 광전극의 광전류보다 약 29.3% 증가한 광전류를 보인다. 이는 $BiVO_4$ 및 $BiVO_4$ 후방의 Fe_2O_3에 의하여 생성된 광전류의 합과 거의 동일하며, 이는 HDP 개념이 확실히 작동하고 있음을 나타낸다.

또한, $BiVO_4||Fe_2O_3$의 개시 전위는 0.2V_{RHE}이며, 이는 단일 $BiVO_4$ 광전극과 동일하며, 단일 Fe_2O_3 광전극(0.4V_{RHE})보다 훨씬 낮다.

도 10(e)에서 단일 $BiVO_4$ 광전극의 IPCE는 300 내지 450nm의 범위에서 단일 Fe_2O_3 광전극의 IPCE보다 더 높으며, 이는 제1광흡수체층으로서 $BiVO_4$가 타당함을 보여준다. $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP의 IPCE는 $BiVO_4$을 포함하는 제1광전극을 통과한 투과광이 Fe_2O_3을 포함하는 제2광전극을 통과함으로써

생성된 추가적인 광전류로 인해 95%까지 증가한다.

단일 $BiVO_4$ 광전극의 IPCE는 450 내지 510 nm 범위에서 감소된 광수확 효율(light harvesting efficiency, LHE) 및 간접 밴드 전이(직접: 2.7eV, 간접: 2.4eV) 성질로 인하여 급격하게 떨어진다. 이것이 $BiVO_4$의 이론적 최대 광전류(7.5 mA/cm^2)가 단일 $BiVO_4$ 광흡수체로는 성취하기 어려운 중요한 이유이다.

그러나 Fe_2O_3은 추가 광흡수체로서 이 영역에서 투과광을 효율적으로 활용할 수 있다. 510 내지 610 nm 영역에서는 Fe_2O_3만이 HDP의 전체 성능에 기여한다. 이 영역에서의 IPCE 값이 510 nm에서보다 훨씬 낮더라도(20% 미만) 광전극에 의하여 이용될 수 있는 태양 에너지의 50% 이상이 이 영역에 있기 때문에 상기 효과는 매우 중요하다. Fe_2O_3의 이론적 최대 광전류는 약 13.6mA/cm^2이고, 이의 거의 반은 500 내지 620nm 범위의 광자에서 온다. 따라서 이 영역은 HDP의 성능을 더욱 향상시키기 위하여 이용되어야 한다.

[비편향 광전지화학 셀의 제조]

상대전극은 에탄올에 희석된 0.5 mM $H_2PtCl_6*6H_2O$(99%; Aldrich)을 FTO 상에 스핀 코팅(1000rpm, 10초)하고, 450℃에서 30분 동안 어닐링한 Pt/FTO(1.0 cm^2)을 사용하였다. 전해질은 pH 9.2의 1.0M 비카르보네이트 KCi 용액을 사용하였다.

상기의 [제1광전극의 제조예] 및 [제2광전극의 제조예]에 따라 $BiVO_4$을 포함하는 단일 광전극, Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극, 전방에 $BiVO_4$가 배치된 Fe_2O_3을 포함하는 단일 광전극 및 $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP를 제조하여 각각의 광전지화학 셀을 제조하였다.

[성능평가]

도 19(a)에서 확인할 수 있듯이, $BiVO_4$는 1.23V_{RHE}에서 5.0±0.1mA/cm^2의 광전류를, Fe_2O_3는 1.23V_{RHE}에서 4.0±0.2mA/cm^2의 광전류를, $BiVO_4$ 후방의 Fe_2O_3는 1.23V_{RHE}에서 2.0±0.1mA/cm^2의 광전류를, $BiVO_4||Fe_2O_3$는 1.23V_{RHE}에서 7.0±0.2mA/cm^2의 광전류를, 1.5V_{RHE}에서 8.0±0.2mA/cm^2의

광전류를 각각 얻었다.

이러한 PED 성능은 안정한 금속 산화물 광전극에서 기록된 것 중 가장 높은 것을 나타낸다. 도 19(d) 및 도 20에서 확인할 수 있듯이, 상기 성능은 고도로 재현성이 있었으며, 광전류의 대부분은 물 분리에서 $2H_2 + O_2$ 가스에서 나오며, 거의 완전한 패러데이 효율을 가진다). HDP는 도 19(e) 내지 도 19(g)의 작용 스펙트럼에 의하여 보인 바와 같은 물 분리에서 610nm까지의 가시광선을 활용하였다.

물 분리에서 광전류 및 IPCE는 희생 아황산 산화를 이용한 도 10에서의 값들과 유사한 값을 보여주는데 표면 전하 분리 효율($\eta_{surface}$)은 89 내지 100%를 나타낸다.

[탠덤 셀 형태의 물 전기분해 시스템의 제조]

상기의 [제1광전극의 제조예], [제2광전극의 제조예] 및 [물 전기분해 시스템의 제조예]에 따라 단일 $BiVO_4$ 광전극, 상대전극 및 c-Si 태양전지가 연결된 물 전기분해 시스템과, 단일 Fe_2O_3 광전극, 상대전극 및 c-Si 태양전지가 연결된 물 전기분해 시스템과, $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP, 상대전극 및 c-Si 태양전지가 연결된 물 전기분해 시스템을 각각 제조하였다.

[성능평가]

도 17(c)의 광전극 및 태양 전지의 성능 곡선의 교차점에서 확인할 수 있듯이, 단일 $BiVO_4$ 광전극이 연결된 물 전기분해 시스템은 4.5mA/cm^2, 단일 Fe_2O_3 광전극이 연결된 물 전기분해 시스템은 3.2mA/cm^2, $BiVO_4||Fe_2O_3$ HDP가 연결된 물 전기분해 시스템은 6.3 mA/cm^{2}의 예측된 작동 광전류를 생성한다.

이는 도 17(c), 도 21 및 도 22에서와 같이 각각 5.6%, 3.9% 및 7.7%의 태양-수소 전환 효율(η_{STH})에 각각 해당된다. 실제 물 전기분해 시스템은 이러한 예측된 값을 재현하고, 이는 안정한 금속 산화물 광전극을 이용한 비편향 태양광 물 전기분해 시스템에서 얻을 수 있는 가장 높은 η_{STH}를 나타낸다.

물 전기분해 시스템의 지속적인 실행 동안 하락의 신호가 없었으며,

이는 도 17(d)에서 확인할 수 있듯이, 전해질로부터 태양 전지 성분의 완전한 격리를 나타낸다.

본 발명은 상기 구현예 및/또는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및/또는 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

전해질에 침지된 복수의 광전극; 및

상기 전해질에 침지된 상대전극;을 포함하며,

상기 복수의 광전극은 상기 상대전극과 전기적으로 병렬 연결된 광전기화학 셀.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 복수의 광전극은,

각각 반도체를 포함하며,

빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 상기 반도체의 밴드갭 에너지가 큰 광전극 순서로 배치된 광전기화학 셀.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 복수의 광전극은,

각각 반도체를 포함하며,

모두 n type 반도체로 이루어진 조합 또는 모두 p type 반도체로 이루어진 조합으로 구성된 광전기화학 셀.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 광전극은,

제1광전극; 및

상기 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극;을 포함하며,

상기 상대전극 방향으로부터 조사된 빛이 순차적으로 상기 제1광전극 및 제2광전극에 흡수되는 광전기화학 셀.

【청구항 5】

제3항에 있어서,

상기 제1광전극은,

제1전도성 기판; 및

상기 제1전도성 기판 상에 위치하는 제1광흡수층;을 포함하며,

상기 제1광흡수층은,

SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 제1전도성 기판은 FTO로 구성되고,

상기 제1광흡수층은 $BiVO_4$를 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 $BiVO_4$는 Mo로 도핑되되,

Bi:(V+MO)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 Mo이 도핑된 광전기화학 셀.

【청구항 8】

제5항에 있어서,

상기 제1광전극은,

상기 제1광흡수층 상에 위치하는 제1조효소층;을 더 포함하며,

상기 제1조효소층은,

FeOOH 및 NiOOH을 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 9】

제3항에 있어서,

상기 제2광전극은,

제2전도성 기판;

상기 제2전도성 기판 상에 위치하는 제2광흡수층;을 포함하며,

상기 제2광흡수층은,

SiO_2, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, In_2O_3, MoS_2, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ 및 $KTaO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상의 반도체를 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 제2전도성 기판은 FTO로 구성되고,

상기 제2광흡수층은 Fe_2O_3을 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 Fe_2O_3은 Ti로 도핑되되,

Fe:Ti의 원자비가 1:0.003 내지 1:0.007이 되도록 Ti가 도핑된 광전기화학 셀.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

상기 제2광전극은,

상기 제2광흡수층 상에 위치하며, TiO_2를 포함하는 표면처리층;을 더 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 제2광전극은,

상기 표면처리층 상에 위치하는 제2조효소층을 더 포함하며,

상기 제2조효소층은,

$NiFeO_x$, Ni_2FeO_x 및 Ni_3FeO_x 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 광전기화학 셀.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 전해질은 pH 9 내지 10의 중탄산 칼륨 수용액인 광전기화학 셀.

【청구항 15】

복수의 광전극을 준비하는 단계;

상대전극을 준비하는 단계; 및

상기 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 상기 복수의 광전극을 상기 상대전극과 전기적으로 병렬 연결하는 단계;를 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 복수의 광전극을 준비하는 단계는,

제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계; 및

제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계;를 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 제1광전극을 준비하는 단계는,

비스무스 원료물질, 바나듐 원료물질, 몰리브덴 원료물질 및 제1용매를 혼합하여 제1전구체 용액을 제조하는 과정; 및

상기 제1전구체 용액을 FTO로 구성되는 상기 제1전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제1광흡수층을 형성시키는 과정;을 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서,

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정에서는,

상기 제1전도성 기판 상에 적하하는 상기 제1전구체 용액의 부피는 10㎕ 초과, 80㎕ 미만인 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 19】

제17항에 있어서,

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는,

수소화붕소 분해 방법을 이용하여 상기 제1광흡수층을 환원 처리하는 과정;을 더 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 20】

제17항에 있어서,

상기 제1광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는,

황산화철 용액 및 황산화니켈 용액을 상기 제1광흡수층 상에 증착하여 FeOOH 및 NiOOH을 포함하는 제1조효소층을 형성시키는 과정;을 더 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 21】

제16항에 있어서,

상기 제2광전극을 준비하는 단계는,

철 원료물질, 티타늄 원료물질, 폴리머 바인더 및 제2용매를 혼합하여 제2전구체 용액을 제조하는 과정; 및

상기 제2전구체 용액을 FTO로 구성되는 상기 제2전도성 기판 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2광흡수층을 형성시키는 과정;을 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 22】

제21항에 있어서,

상기 제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는,

수소화붕소 분해 방법을 이용하여 상기 제2광흡수층을 환원 처리하는 과정;을 더 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 23】

제21항에 있어서,

상기 제2광흡수층을 형성시키는 과정 이후에는,

산화 티타늄 원료물질 및 제3용매를 혼합하여 코팅액을 제조하는 과정; 및

상기 코팅액을 상기 제2광흡수층 상에 코팅하고, 열처리하여 표면처리층을 형성시키는 과정;을 더 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 24】

제23항에 있어서,

상기 표면처리층을 형성시키는 과정 이후에는,

질산화니켈, 질산화철 및 제4용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 과정; 및

상기 혼합액을 상기 표면처리층 상에 적하하고, 건조 및 열처리하여 제2조효소층을 형성시키는 과정;을 더 포함하는 광전기화학 셀 제조방법.

【청구항 25】

전해질에 침지된 복수의 광전극;

상기 전해질에 침지된 상대전극; 및

태양전지;를 포함하며,

상기 복수의 광전극은 상기 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결되고,

상기 상대전극은 상기 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결된 물 전기분해 시스템.

【청구항 26】

제25항에 있어서,

상기 복수의 광전극은,

빛이 조사되는 방향을 기준으로, 전방부터 밴드갭 에너지가 큰 순서로 배치된 물 전기분해 시스템.

【청구항 27】

제25항에 있어서,

상기 복수의 광전극은,

제1광전극; 및

상기 제1광전극보다 장파장의 빛을 흡수하는 제2광전극;을 포함하며,

상기 제2광전극의 일면에는 상기 제1광전극이 절연 부착되고,

상기 제2광전극의 타면에는 상기 태양전지의 제2극이 절연 부착되는 물 전기분해 시스템.

【청구항 28】

제25항에 있어서,

상기 태양전지는,

실리콘 태양전지, 염료 감응형 태양전지, 화합물 반도체 태양전지 및 적층형 태양전지 중에서 선택되는 물 전기분해 시스템.

【청구항 29】

복수의 광전극을 준비하는 단계;

상대전극을 준비하는 단계; 및

상기 복수의 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시키고, 상기 복수의 광전극을 태양전지의 제1전극과 전기적으로 병렬 연결하고, 상기 상대전극을 상기 태양전지의 제2전극과 전기적으로 연결하는 단계;를 포함하는 물 전기분해 시스템 제조방법.

【청구항 30】

제29항에 있어서,

상기 복수의 광전극을 준비하는 단계는,

제1전도성 기판 상에 제1광흡수층을 위치시켜 제1광전극을 준비하는 단계; 및

제2전도성 기판 상에 제2광흡수층을 위치시켜 제2광전극을 준비하는 단계;를 포함하는 물 전기분해 시스템 제조방법.

【청구항 31】

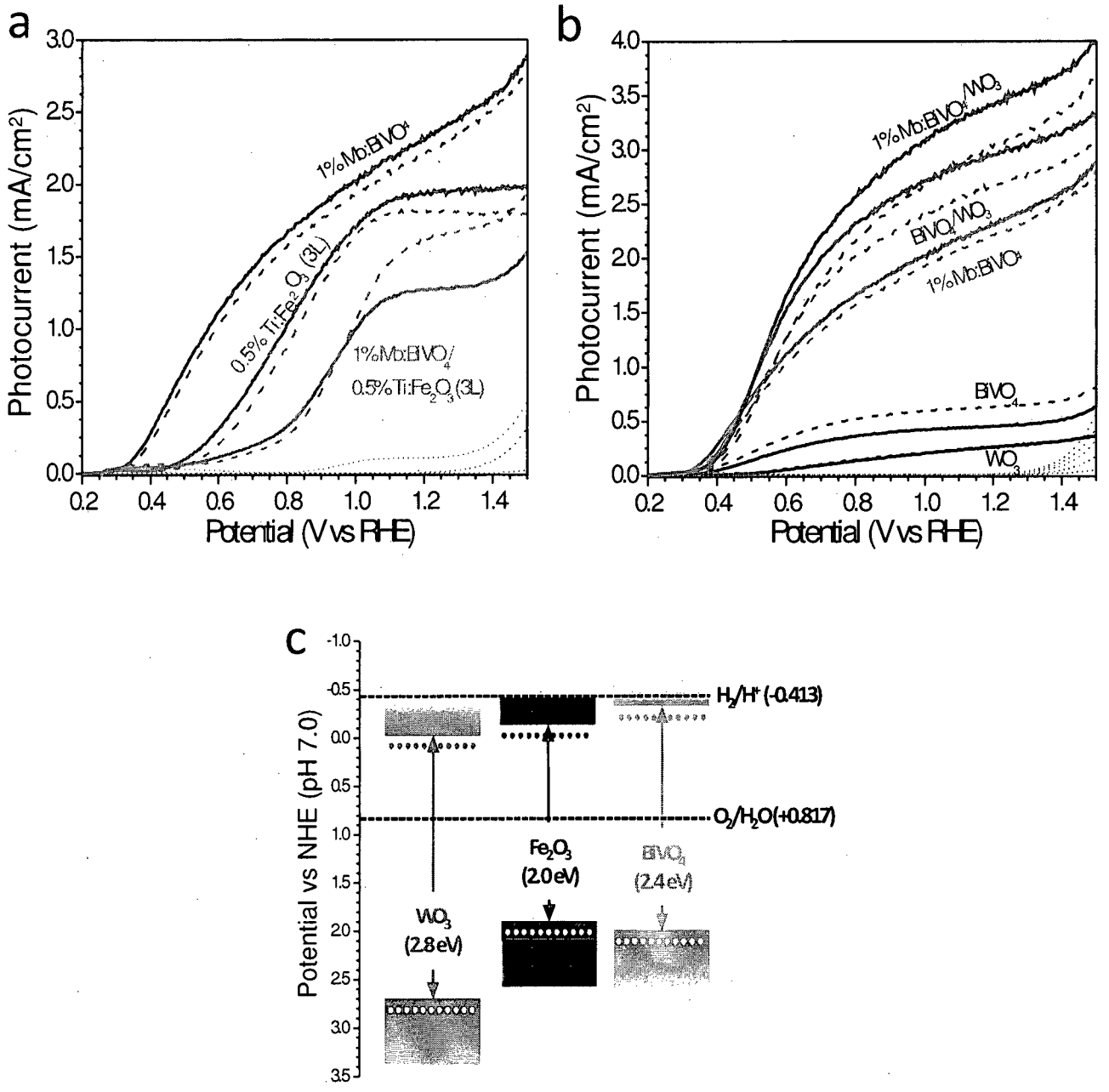
제30항에 있어서,

상기 제2광전극을 준비하는 단계 이후에는,

상기 제1전도성 기판과 상기 제2광흡수층을 절연 부착하고, 상기 제2전도성 기판과 상기 제2전극을 절연 부착하는 단계;를 더 포함하는 물 전기분해 시스템 제조방법.

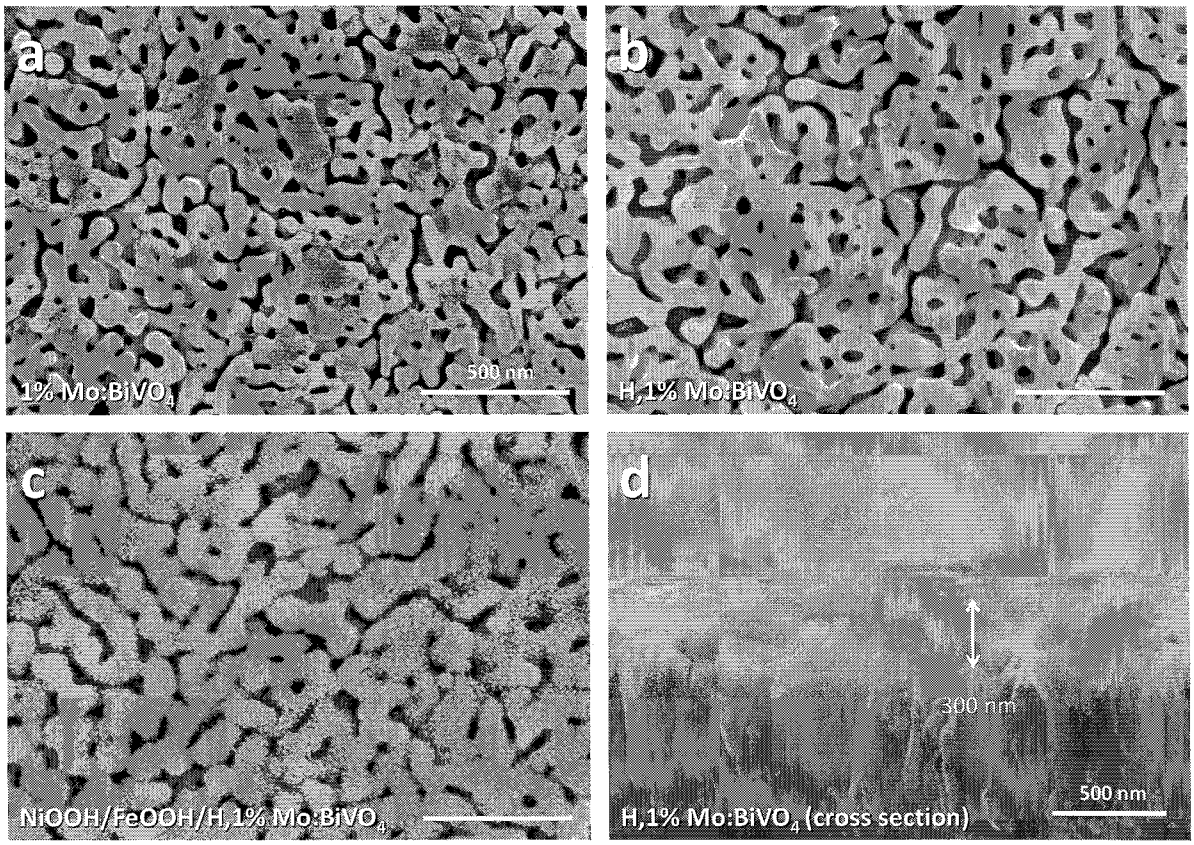
【도면】

【도 1】

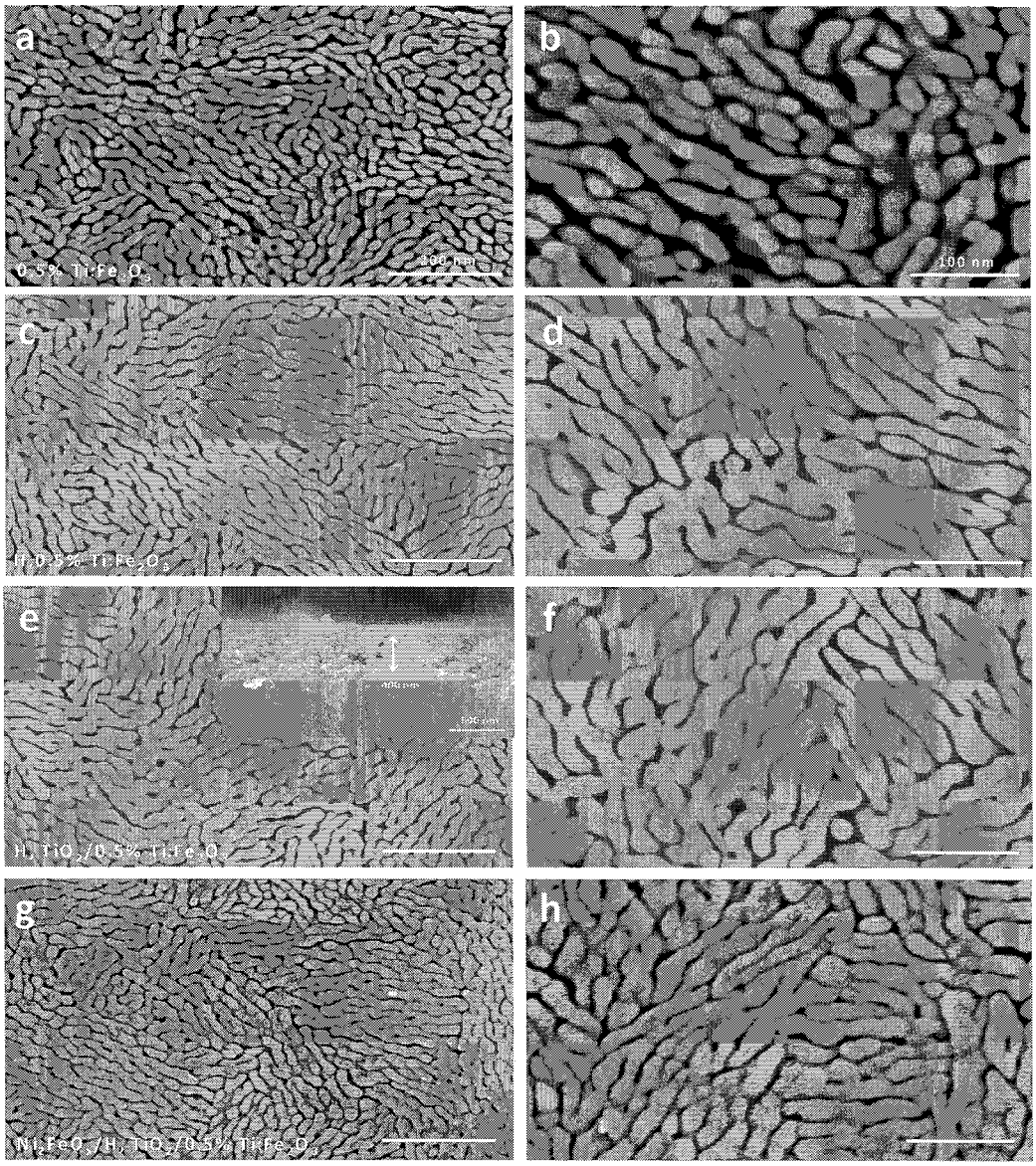


정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

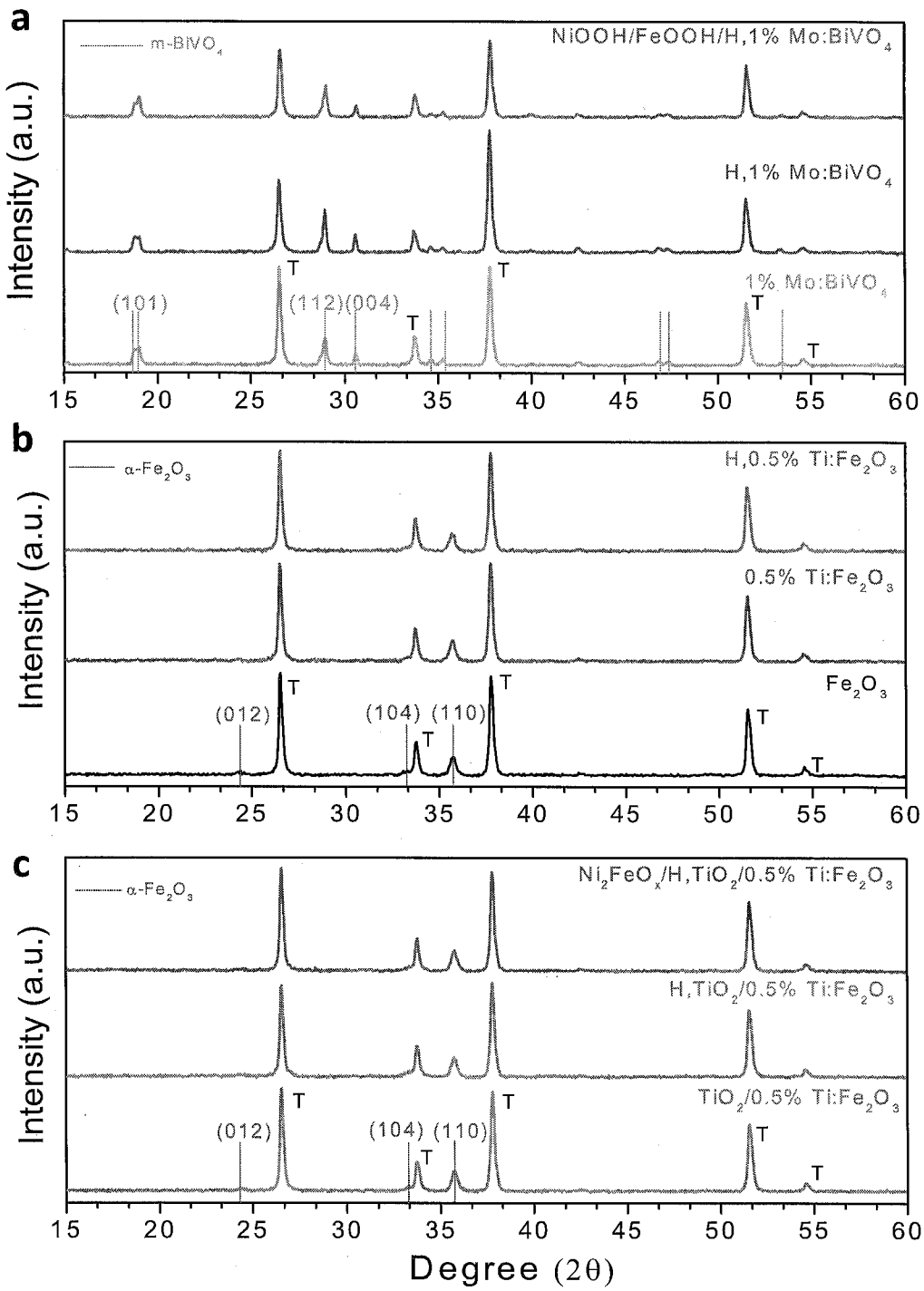
【도 2】


a
500 nm
1% Mo:BiVO4
b
H,1% Mo:BiVO4
c
NiOOH/FeOOH/H,1% Mo:BiVO4
d
300 nm
500 nm
H,1% Mo:BiVO4 (cross section)

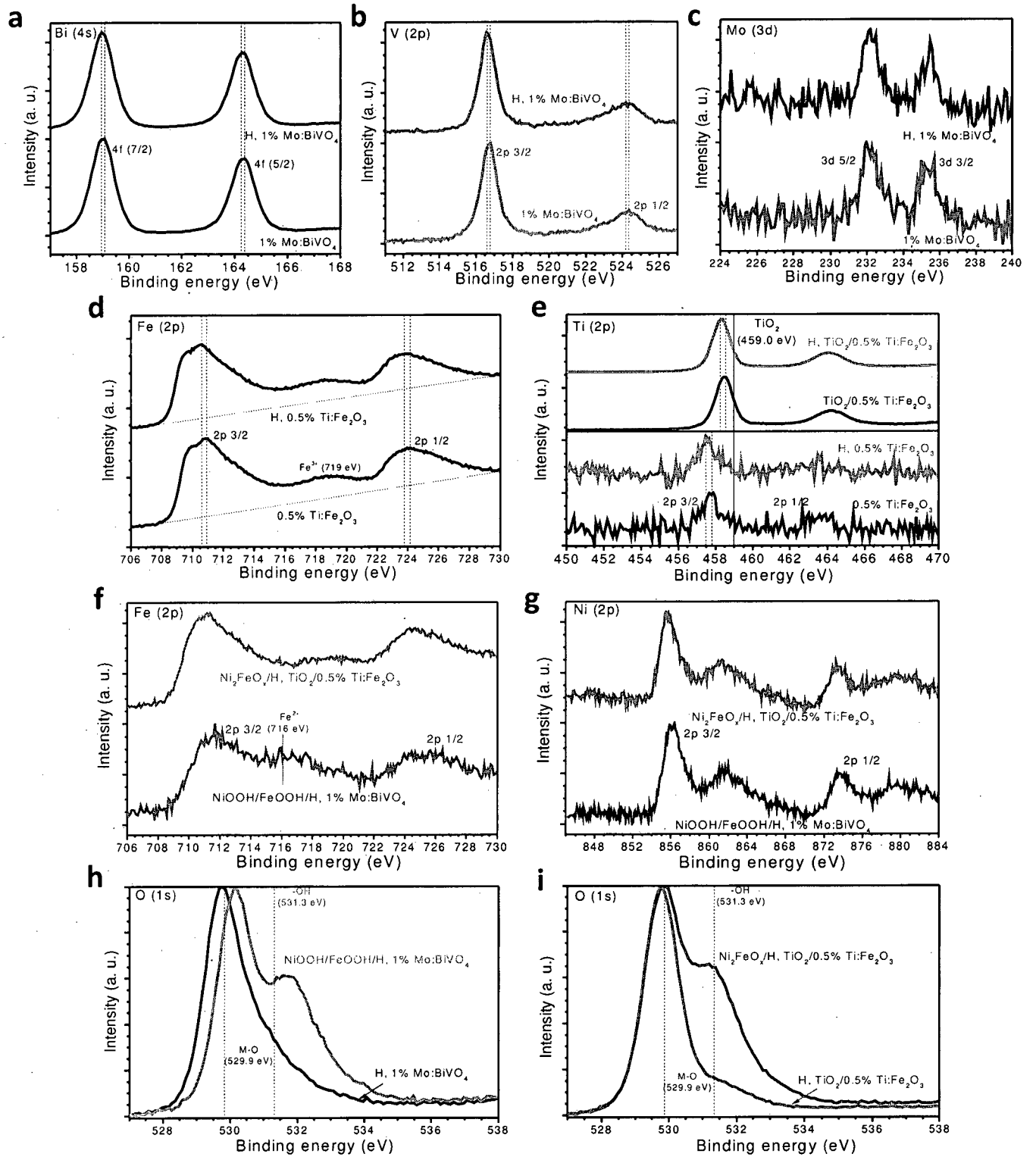
【도 3】



【도 4】

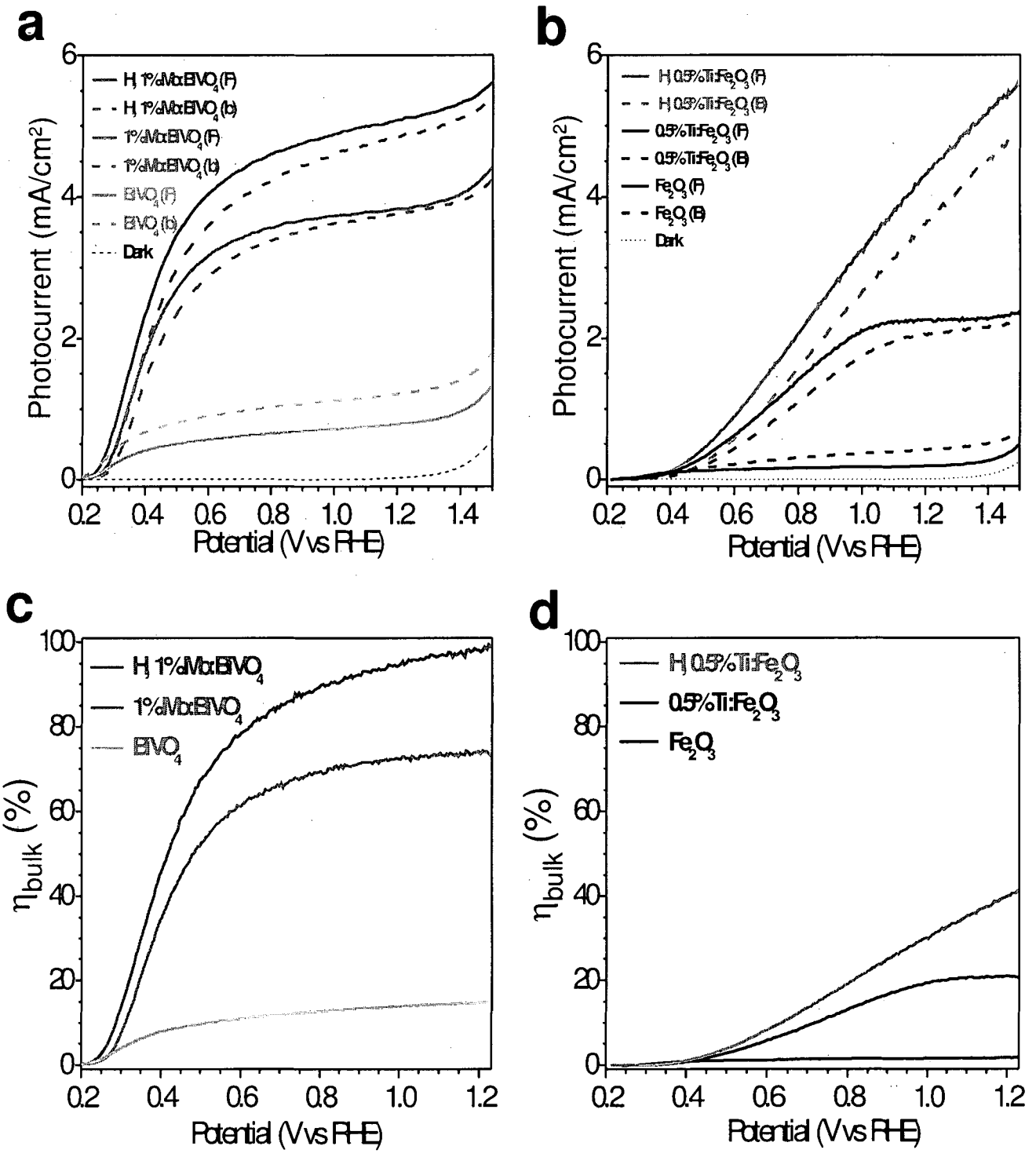

a
m-BiVO4
NiOOH/FeOOH/H,1% Mo:BiVO4
H,1% Mo:BiVO4
1% Mo:BiVO4
(101)
(112)(004)
T
Intensity (a.u.)
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
b
α-Fe2O3
H,0.5% Ti:Fe2O3
0.5% Ti:Fe2O3
Fe2O3
(012)
(104) (110)
T
Intensity (a.u.)
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
c
α-Fe2O3
Ni2FeOx/H,TiO2/0.5% Ti:Fe2O3
H,TiO2/0.5% Ti:Fe2O3
TiO2/0.5% Ti:Fe2O3
(012)
(104) (110)
T
Intensity (a.u.)
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
Degree (2θ)

【도 5】



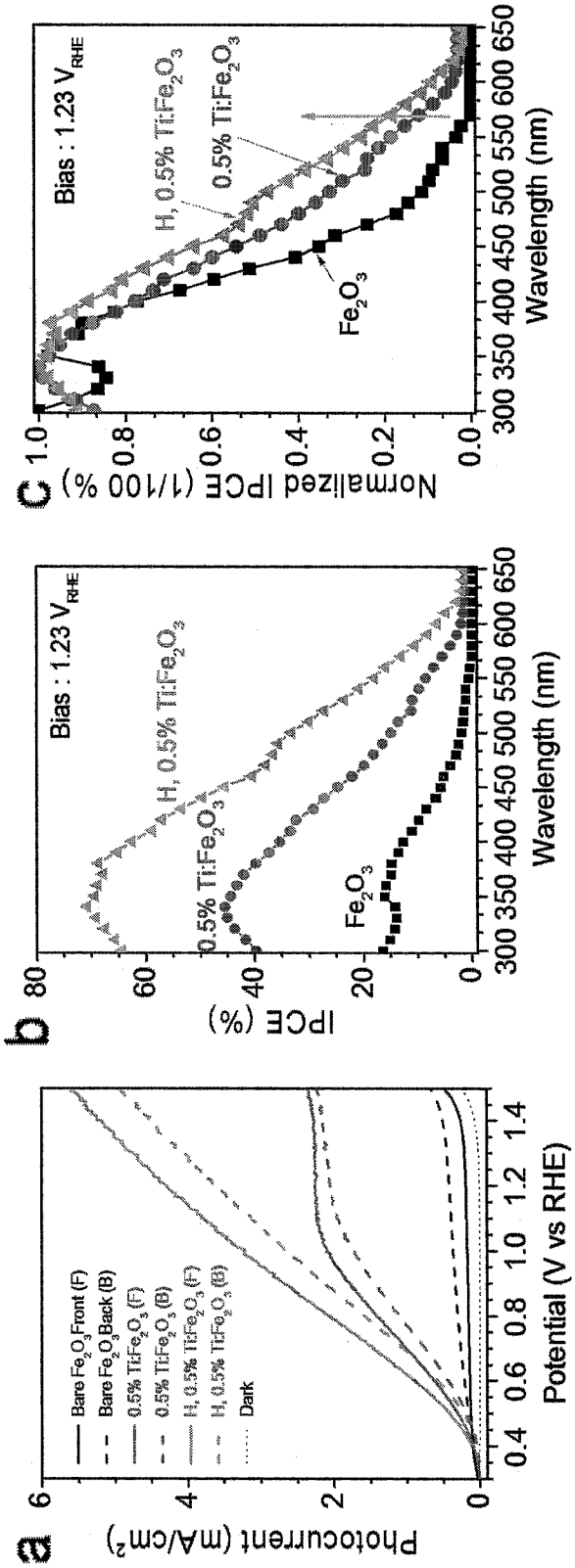
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 6】

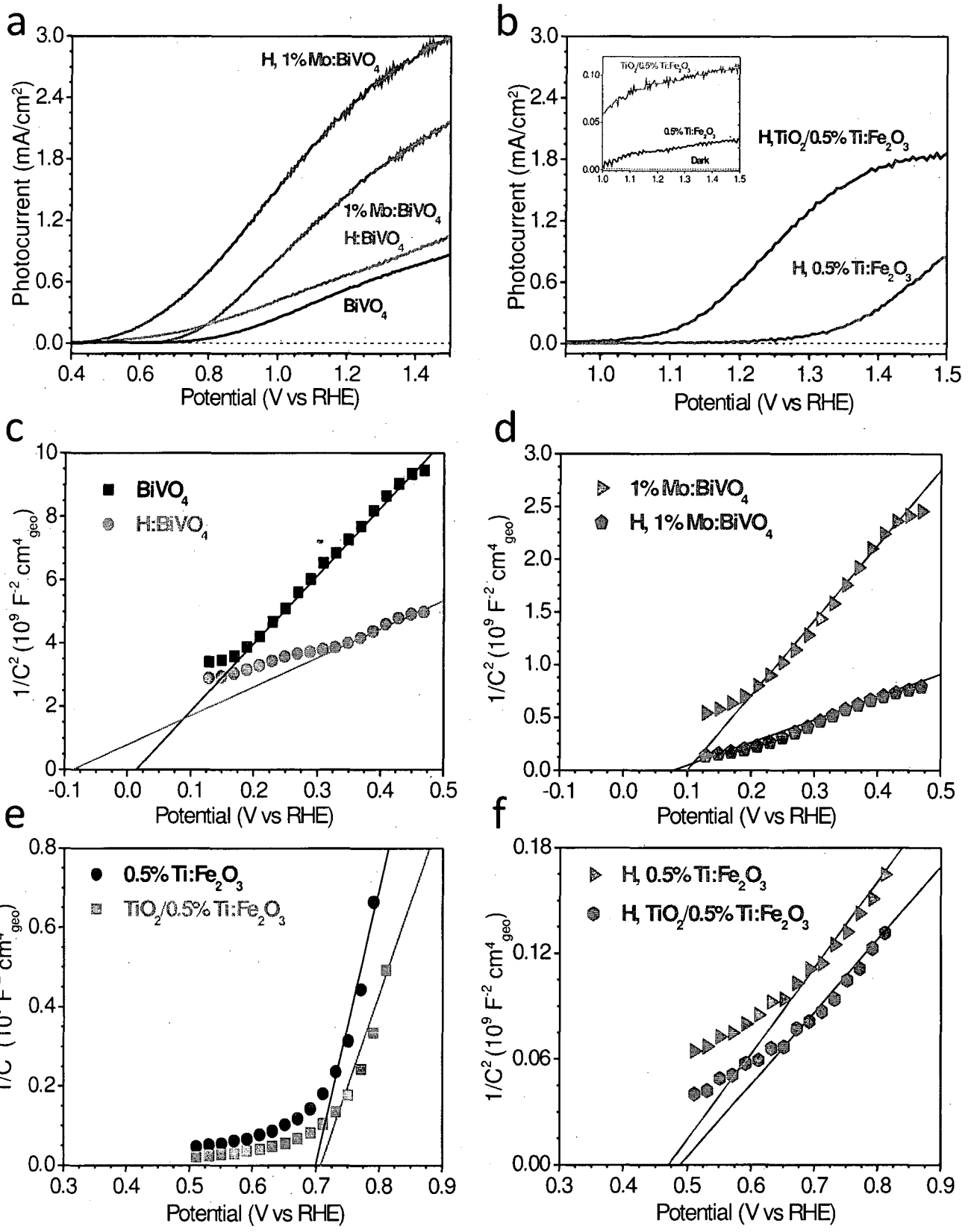


정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 7】

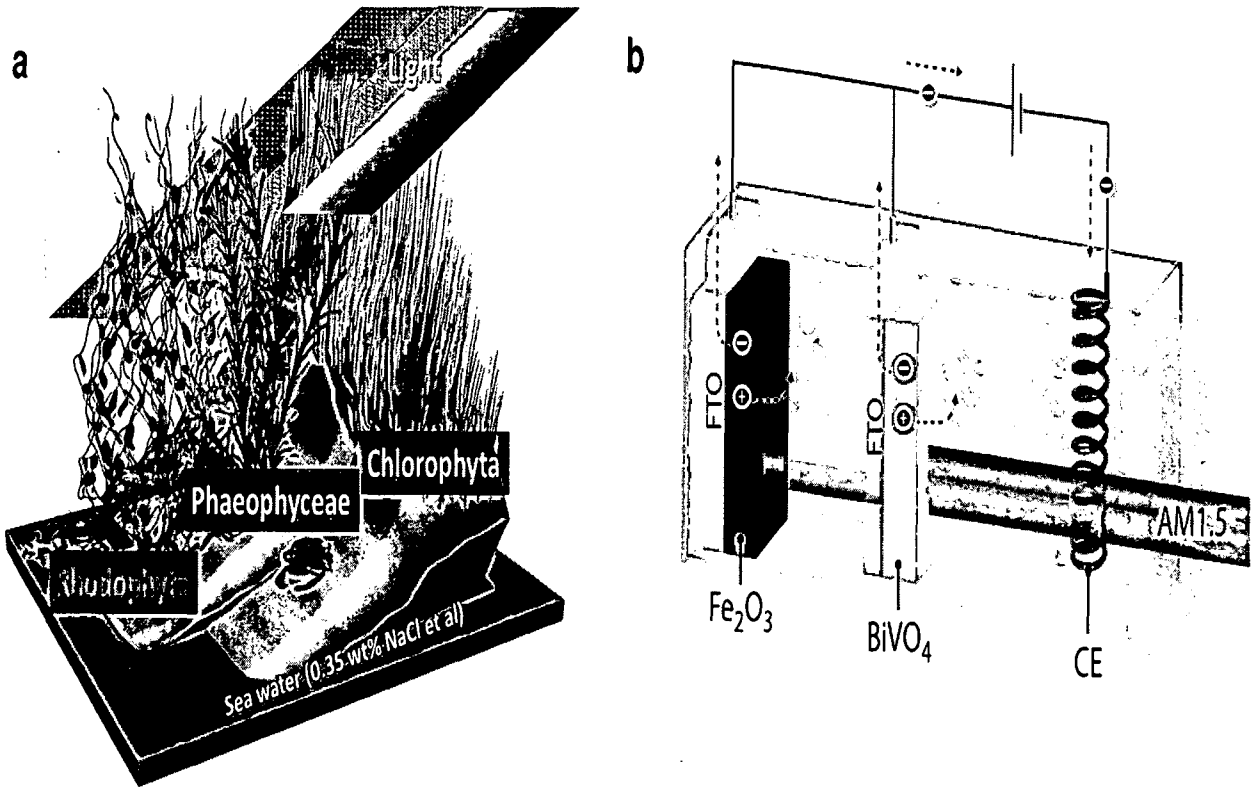

a
Photocurrent (mA/cm²)
Potential (V vs RHE)
Bare Fe2O3 Front (F)
Bare Fe2O3 Back (B)
0.5% Ti:Fe2O3 (F)
0.5% Ti:Fe2O3 (B)
H, 0.5% Ti:Fe2O3 (F)
H, 0.5% Ti:Fe2O3 (B)
Dark
b
IPCE (%)
Wavelength (nm)
Bias : 1.23 V RHE
H, 0.5% Ti:Fe2O3
0.5% Ti:Fe2O3
Fe2O3
c
Normalized IPCE (1/100 %)
Wavelength (nm)
Bias : 1.23 V RHE
H, 0.5% Ti:Fe2O3
0.5% Ti:Fe2O3
Fe2O3

【도 8】



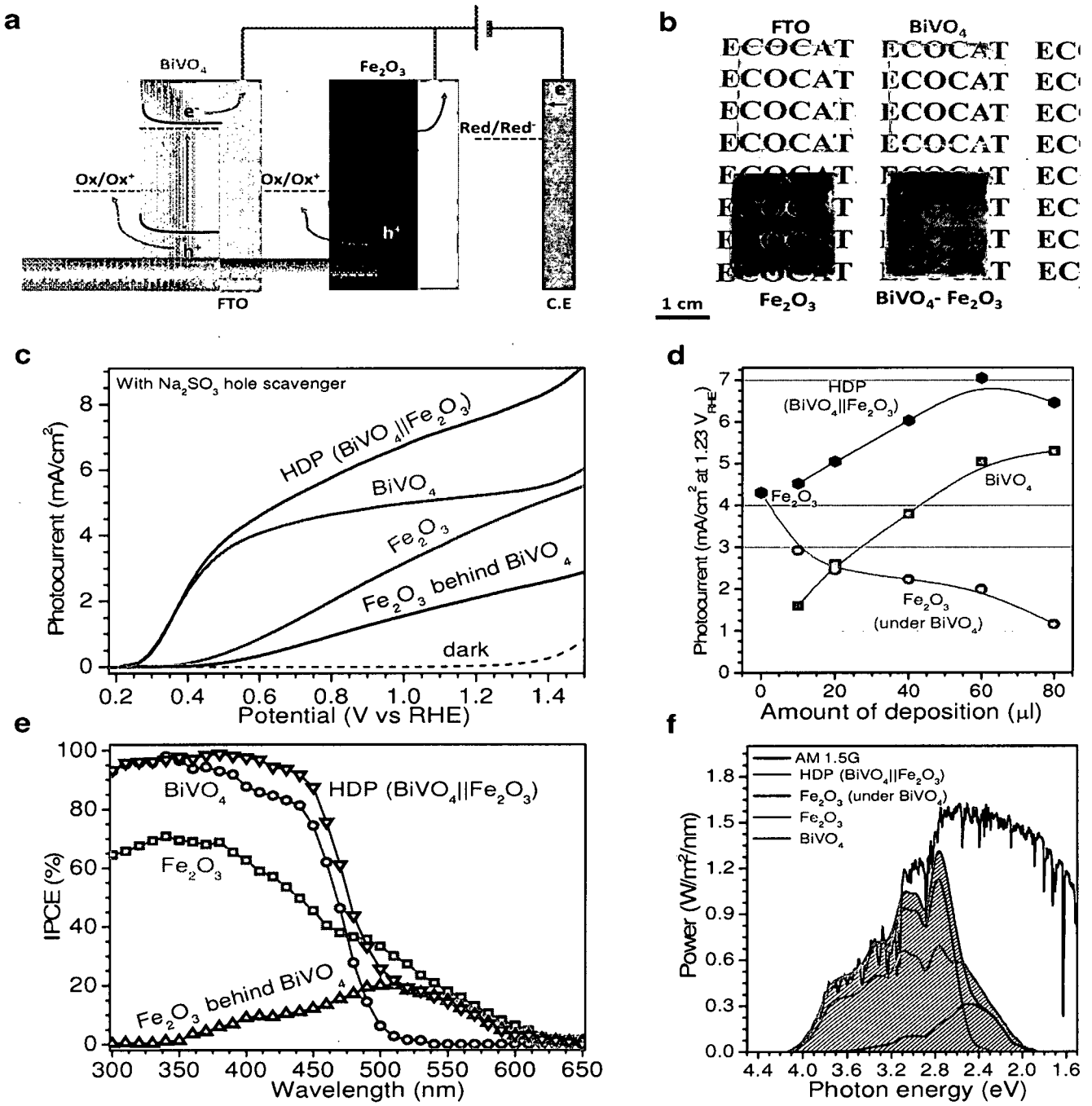
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 9】



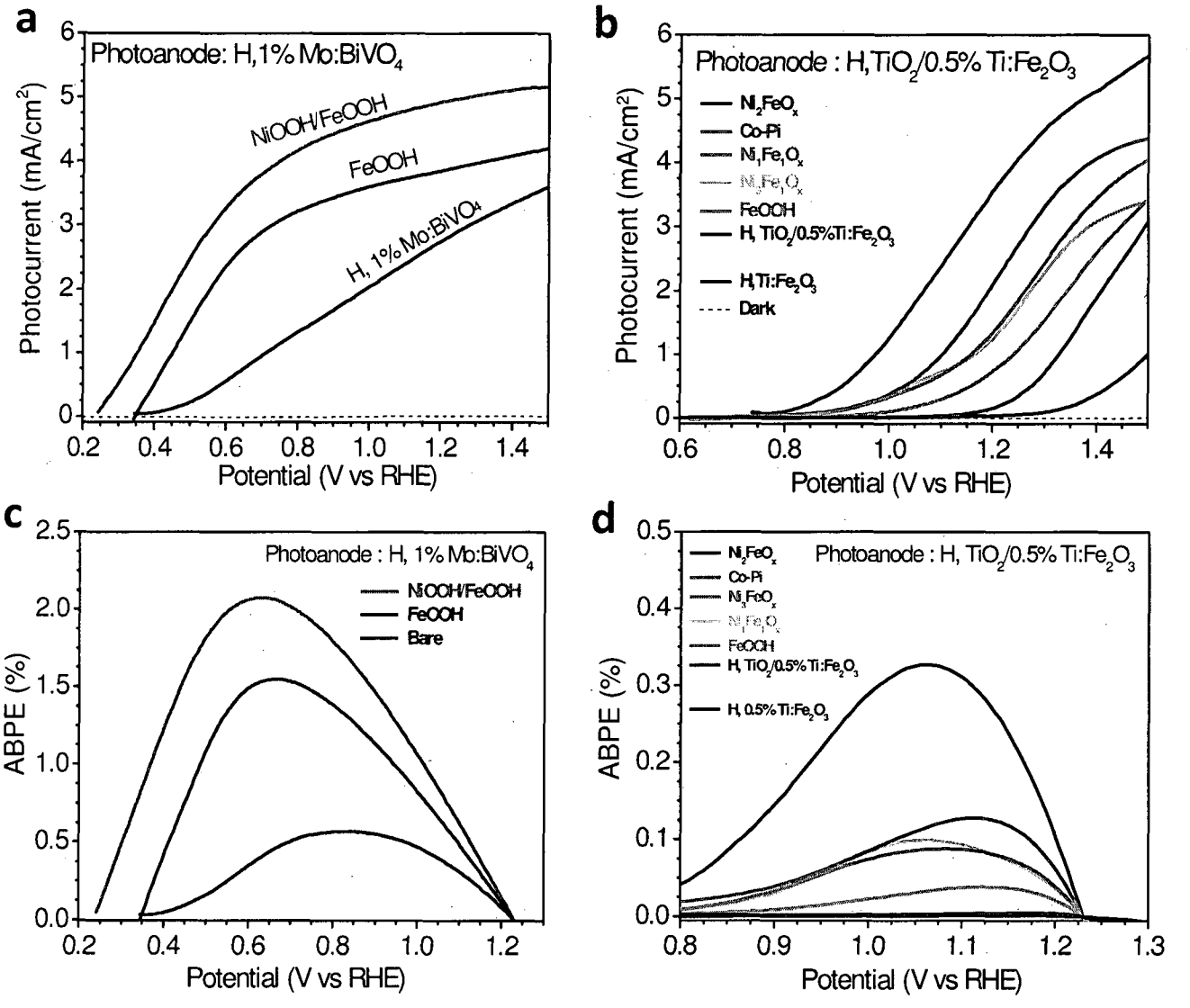
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 10】



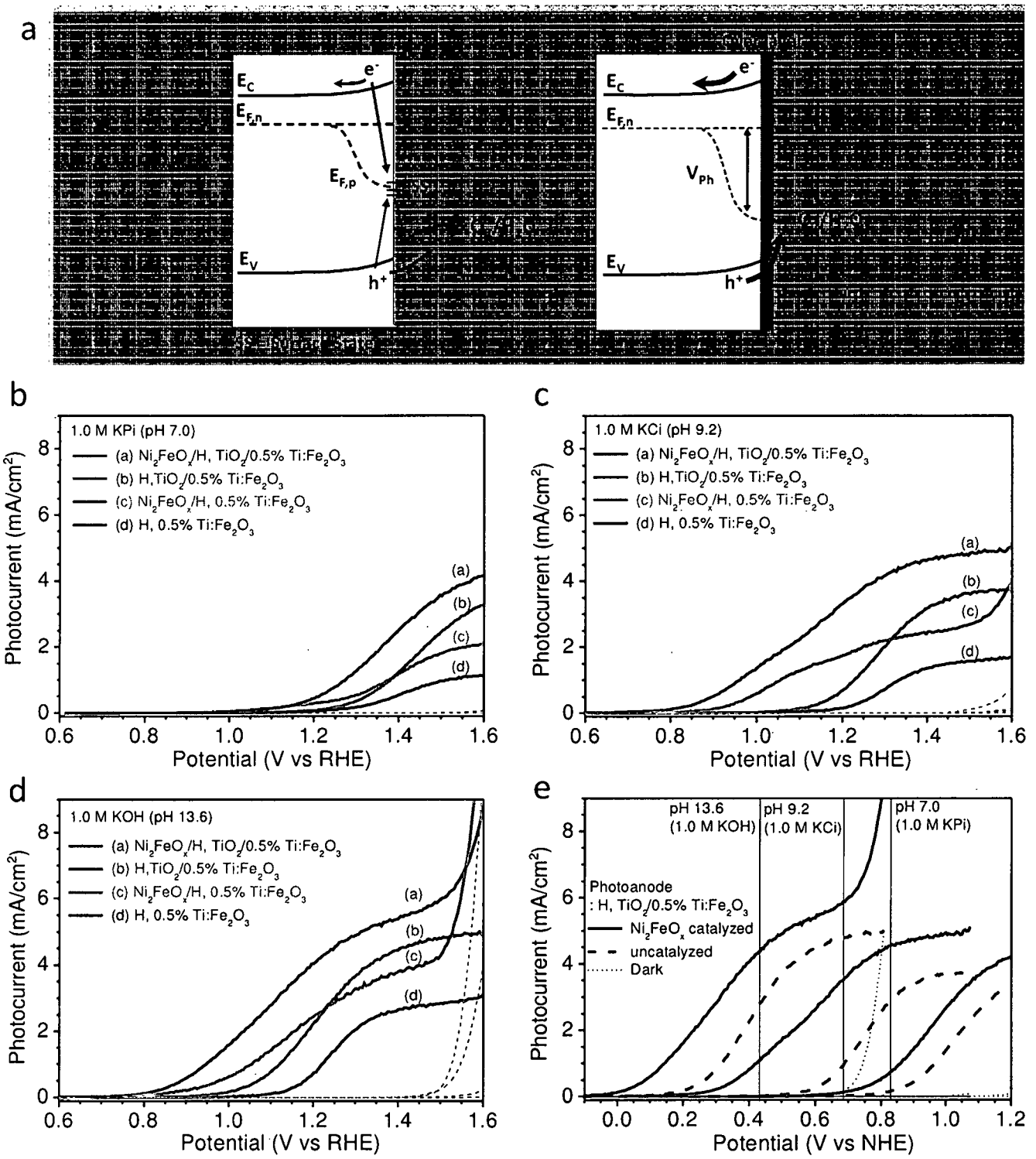
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 11】



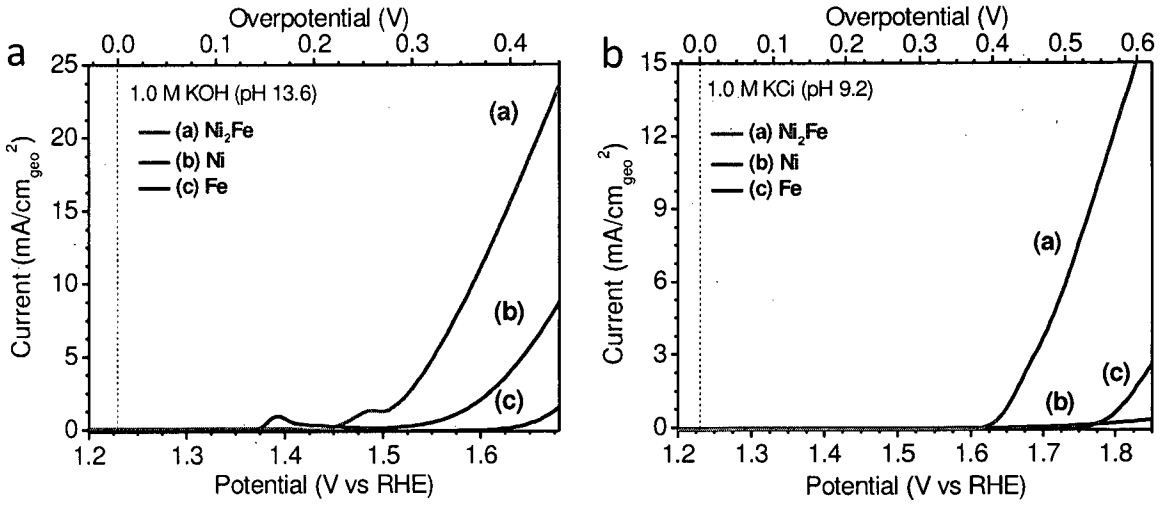
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 12】

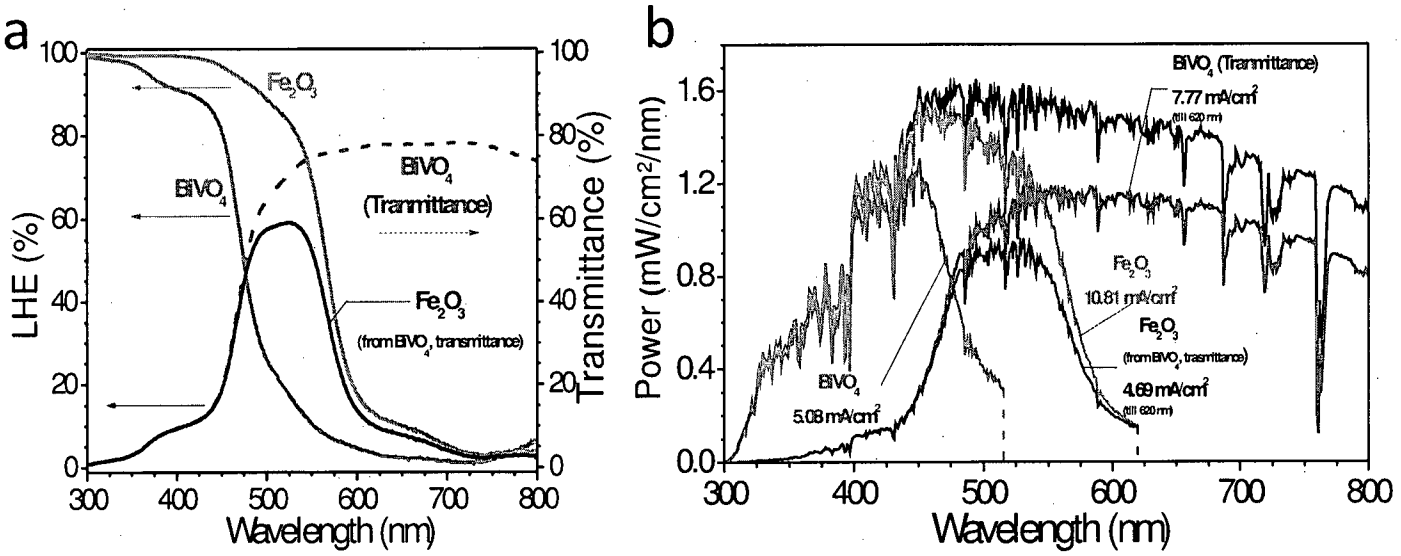


정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 13】

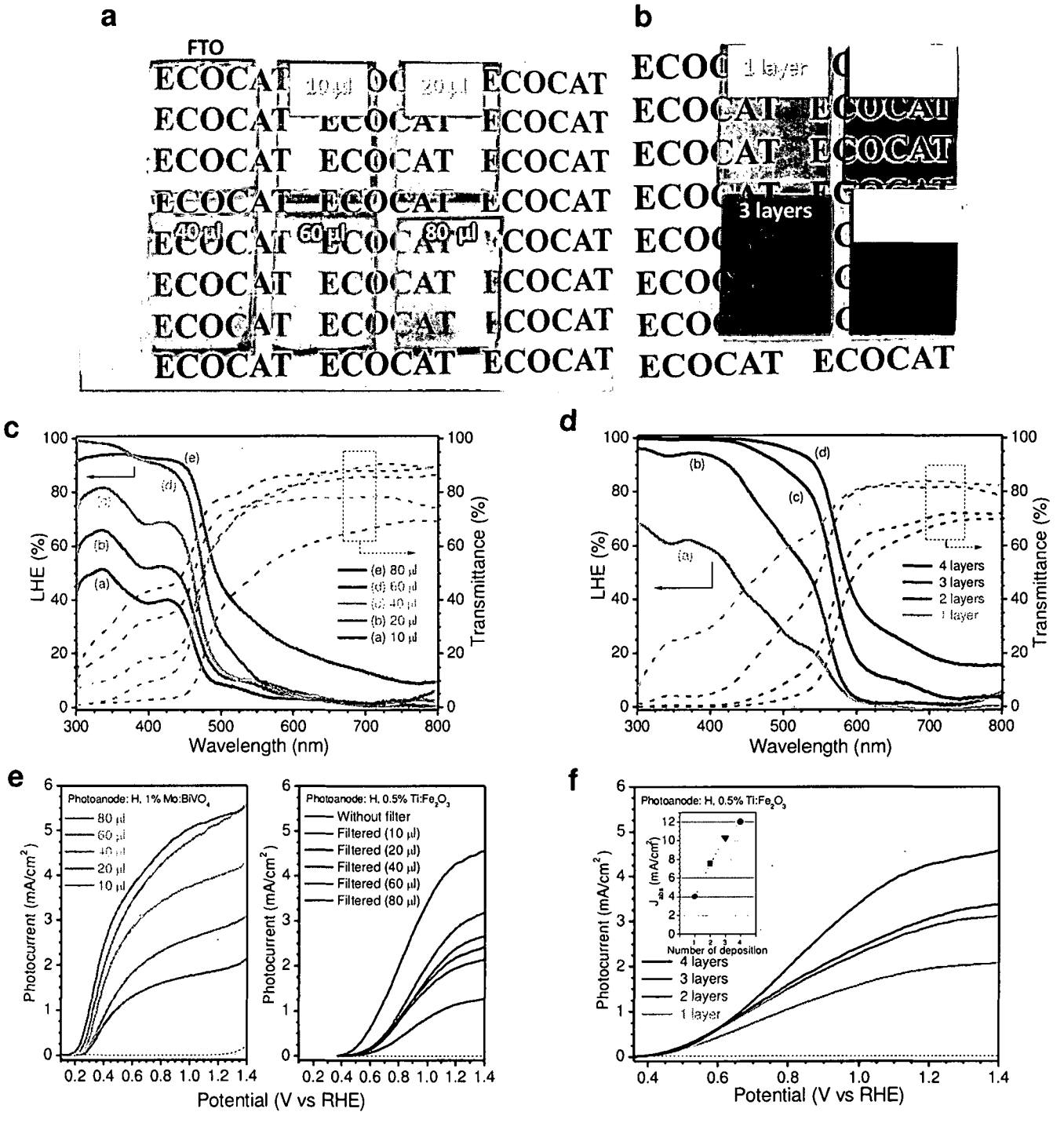


【도 14】



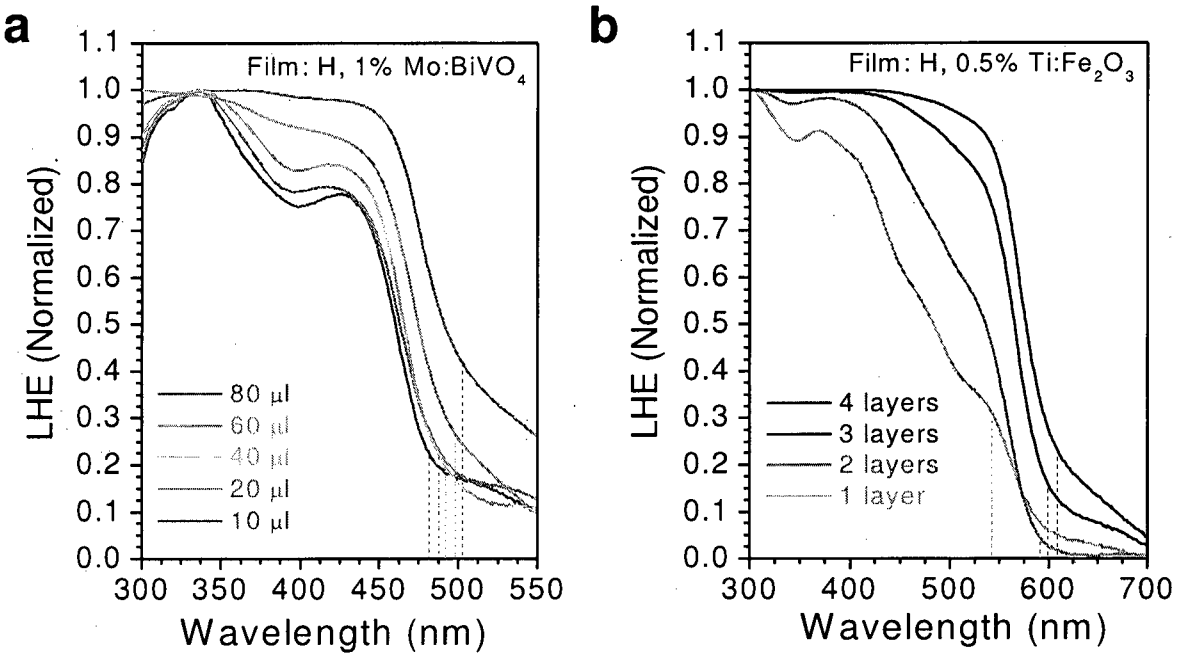
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 15】



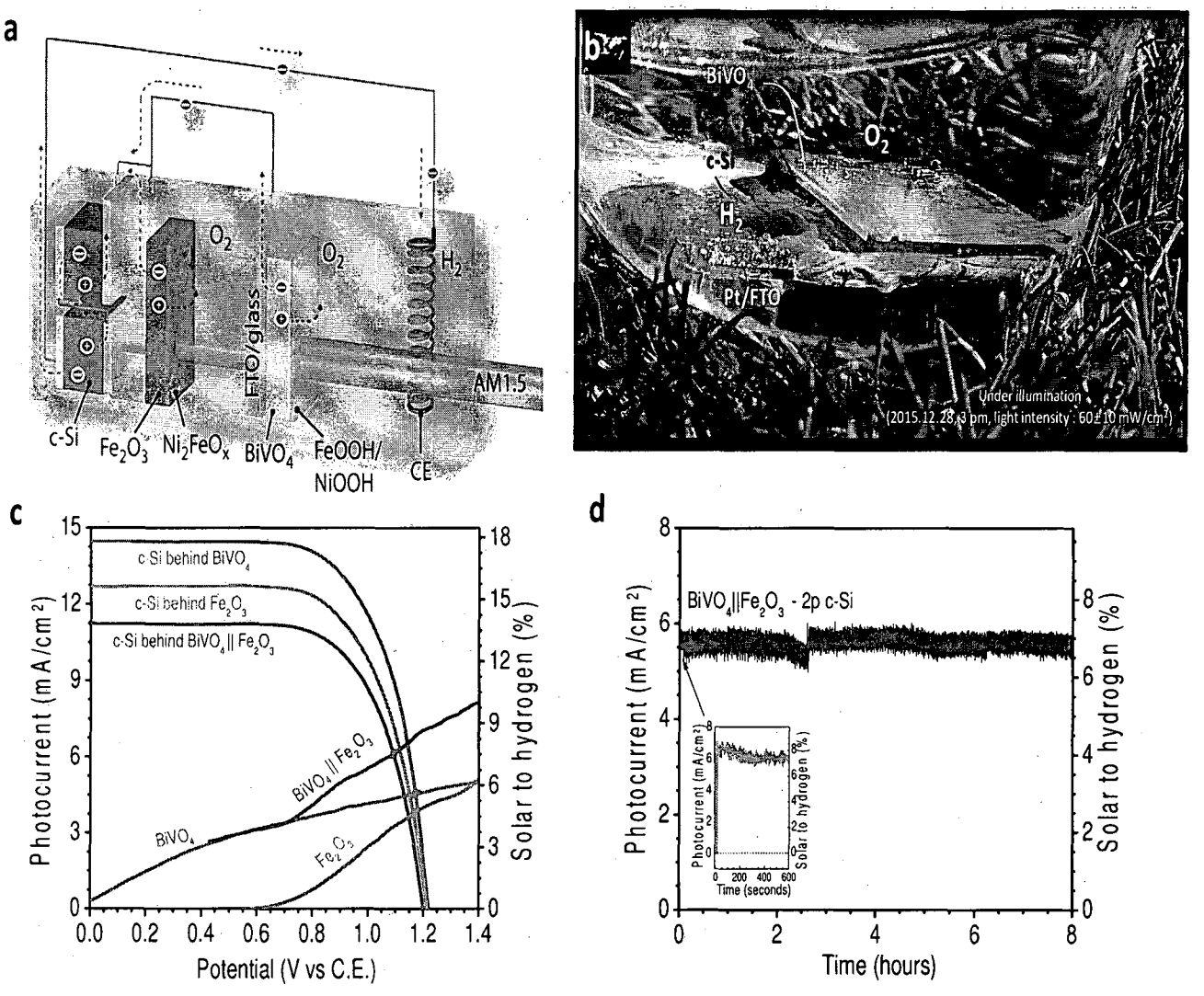
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 16】



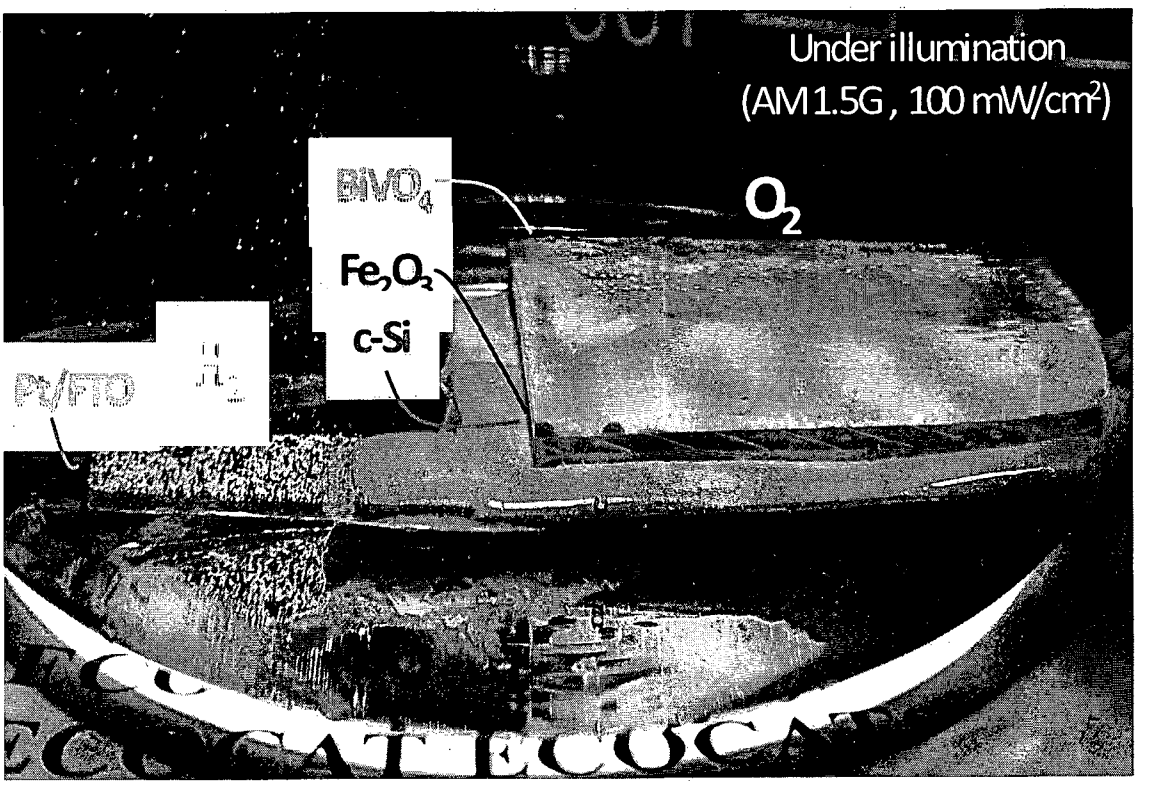
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 17】

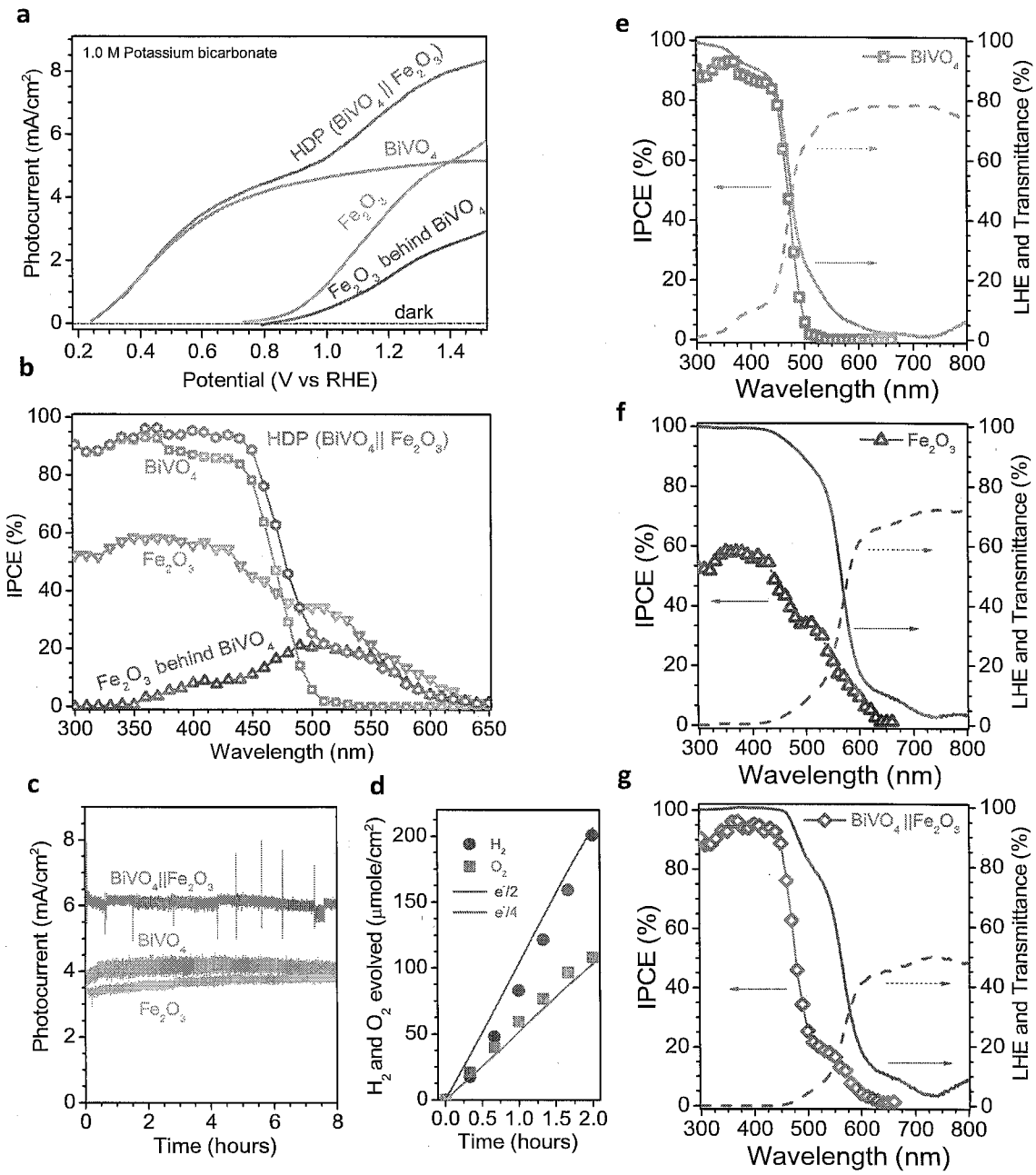


정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

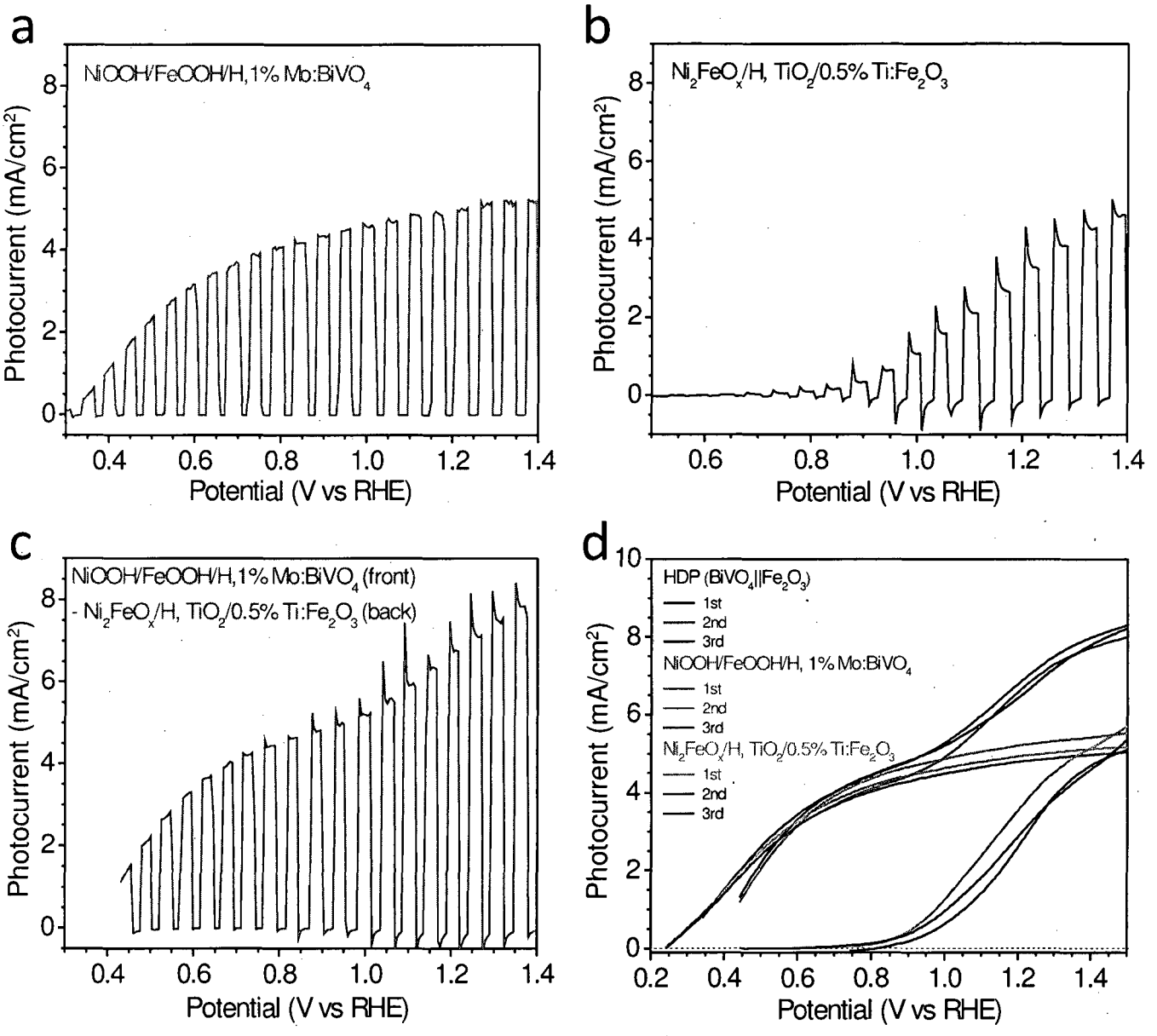
【도 18】


Under illumination
(AM1.5G, 100 mW/cm²)
BiVO4
Fe2O3
c-Si
O2
Pt/FTO
H2

【도 19】

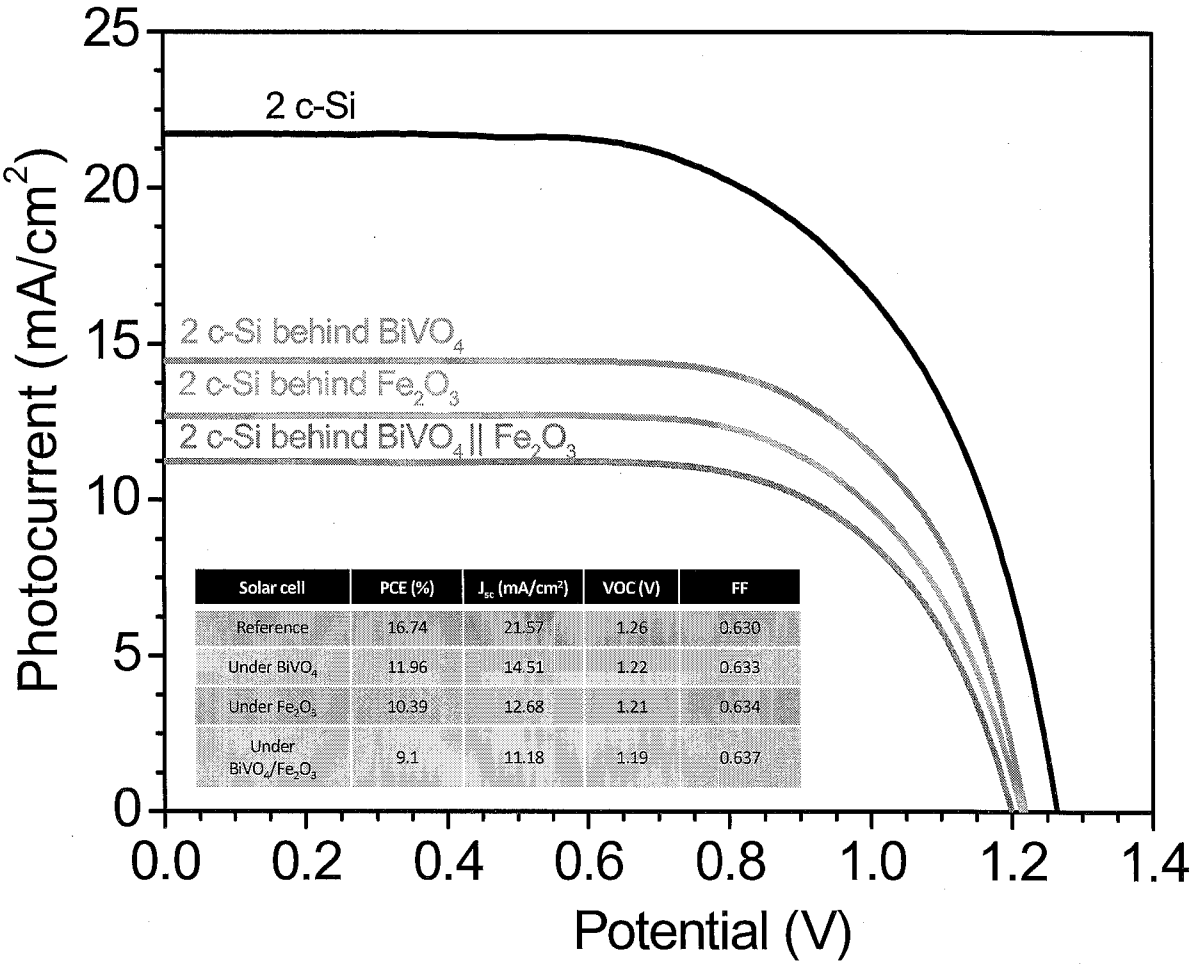

a
1.0 M Potassium bicarbonate
HDP (BiVO4|| Fe2O3)
BiVO4
Fe2O3
Fe2O3 behind BiVO4
dark
Photocurrent (mA/cm2)
Potential (V vs RHE)
b
HDP (BiVO4|| Fe2O3)
BiVO4
Fe2O3
Fe2O3 behind BiVO4
IPCE (%)
Wavelength (nm)
c
BiVO4||Fe2O3
BiVO4
Fe2O3
Photocurrent (mA/cm2)
Time (hours)
d
H2
O2
e-/2
e-/4
H2 and O2 evolved (μmole/cm2)
Time (hours)
e
BiVO4
IPCE (%)
LHE and Transmittance (%)
Wavelength (nm)
f
Fe2O3
IPCE (%)
LHE and Transmittance (%)
Wavelength (nm)
g
BiVO4||Fe2O3
IPCE (%)
LHE and Transmittance (%)
Wavelength (nm)

【도 20】



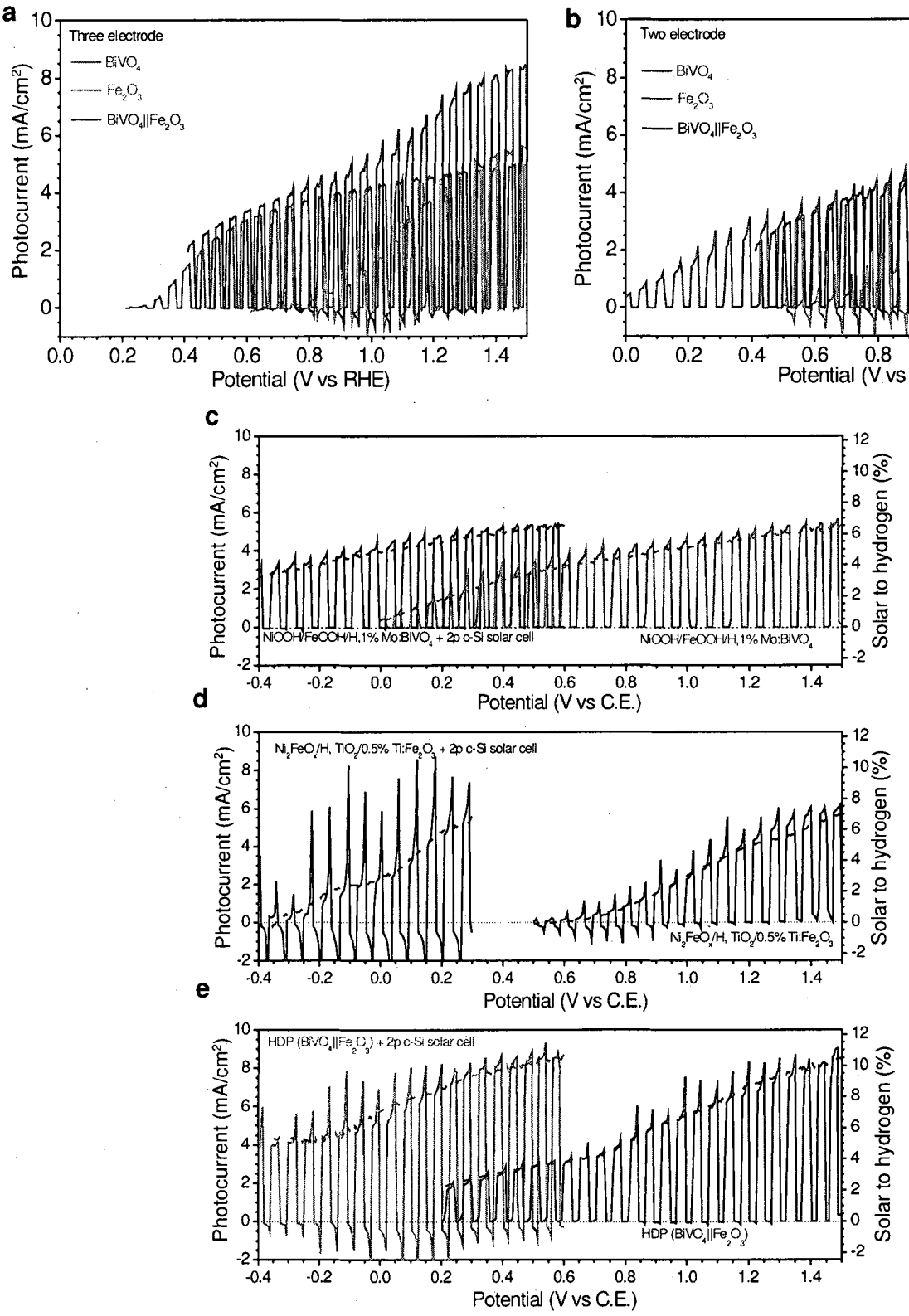
정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 21】



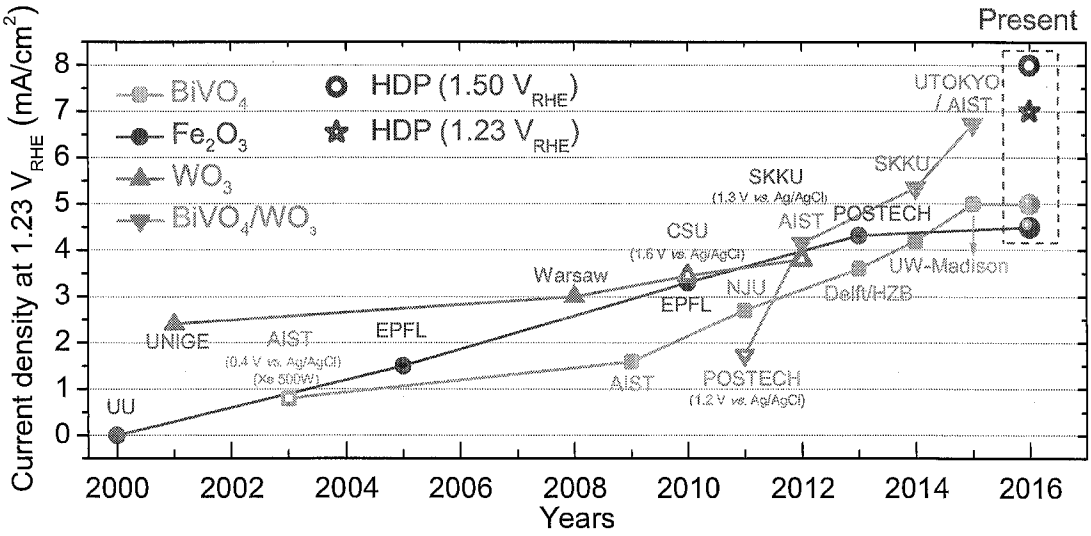
Solar cell	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	VOC (V)	FF
Reference	16.74	21.57	1.26	0.630
Under $BiVO_4$	11.96	14.51	1.22	0.633
Under Fe_2O_3	10.39	12.68	1.21	0.634
Under $BiVO_4$/Fe_2O_3	9.1	11.18	1.19	0.637

【도 22】

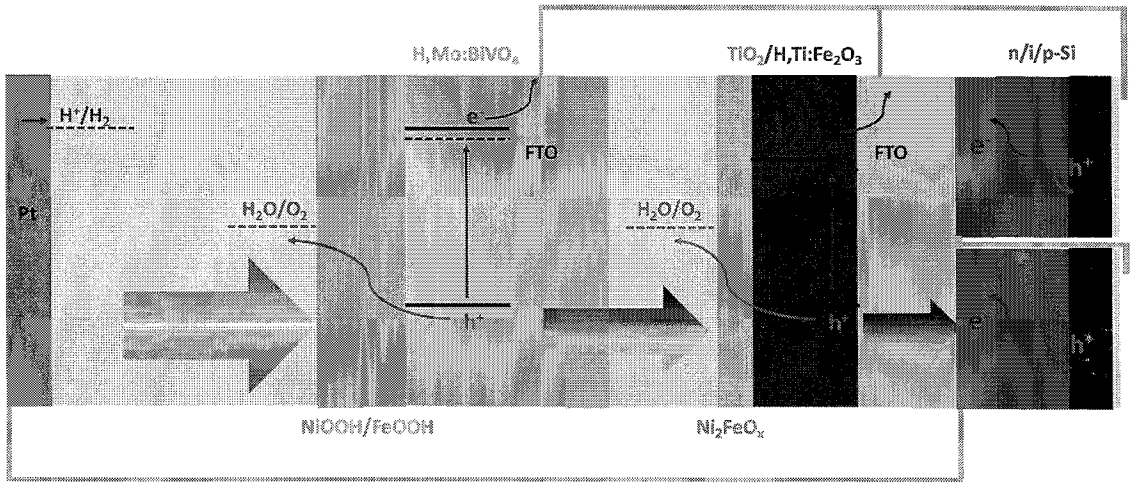


정정용지 (규칙 제91조) ISA/KR

【도 23】



【도 24】



1) Make figure more well arranged
2) Possibly, band bending mark on Si solar cell (if possible, preferably done and assessed)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/009216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/072(2006.01)i, H02S 10/30(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0224; C25B 11/02; C25B 1/04; C25B 3/00; C02F 1/04; H01L 31/04; H01G 9/20; C25B 11/08; H01L 31/042; H01L 31/072; H02S 10/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: photoelectrochemistry cell, photoelectrode, electrolyte, counter electrode, parallel, water electrolysis system

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1074781 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2011 See paragraphs [0028], [0032]-[0033] and figure 1.	1,15
Y		3-10,14,16-18,20,25,27-31
A		2,11-13,19,21-24,26
Y	KR 10-2014-0068671 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 09 June 2014 See paragraph [0041], claim 3 and figure 1.	3,14
Y	KR 10-1404795 B1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 June 2014 See paragraphs [0018], [0031] and figure 1.	4-10,16-18,20,30-31
Y	CN 104711627 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 June 2015 See paragraphs [0019], [0021], [0058], [0067]-[0068] and claim 3.	5-10,17-18,20
Y	KR 10-1596250 B1 (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 24 February 2016 See paragraphs [0020]-[0021], [0046], [0053], claims 1, 8 and figure 4.	25,27-31
A	KR 10-2014-0072303 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 13 June 2014 See paragraphs [0028]-[0039] and figures 1-6.	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 NOVEMBER 2017 (15.11.2017)	**15 NOVEMBER 2017 (15.11.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/009216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1074781 B1	19/10/2011	US 2011-0126905 A1	02/06/2011
KR 10-2014-0068671 A	09/06/2014	EP 2737941 A1	04/06/2014
		EP 2737941 B1	16/11/2016
		JP 2014-107273 A	09/06/2014
		US 2014-0144773 A1	29/05/2014
KR 10-1404795 B1	13/06/2014	KR 10-2014-0061621 A	22/05/2014
CN 104711627 A	17/06/2015	CN 104711627 B	15/02/2017
KR 10-1596250 B1	24/02/2016	KR 10-2015-0009076 A	26/01/2015
KR 10-2014-0072303 A	13/06/2014	KR 10-1520249 B1	18/05/2015
		KR 10-2015-0023599 A	05/03/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/009216

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/072(2006.01)i, H02S 10/30(2014.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 31/0224; C25B 11/02; C25B 1/04; C25B 3/00; C02F 1/04; H01L 31/04; H01G 9/20; C25B 11/08; H01L 31/042; H01L 31/072; H02S 10/30

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 광전기화학 셀, 광전극, 전해질, 상대전극, 병렬, 물 전기분해 시스템

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1074781 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2011.10.19 단락 [0028], [0032]-[0033] 및 도면 1 참조.	1,15
Y		3-10,14,16-18,20,25,27-31
A		2,11-13,19,21-24,26
Y	KR 10-2014-0068671 A (삼성전자주식회사) 2014.06.09 단락 [0041], 청구항 3 및 도면 1 참조.	3,14
Y	KR 10-1404795 B1 (재단법인대구경북과학기술원) 2014.06.13 단락 [0018], [0031] 및 도면 1 참조.	4-10,16-18,20,30-31
Y	CN 104711627 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2015.06.17 단락 [0019], [0021], [0058], [0067]-[0068] 및 청구항 3 참조.	5-10,17-18,20
Y	KR 10-1596250 B1 (한국전기연구원) 2016.02.24 단락 [0020]-[0021], [0046], [0053], 청구항 1, 8 및 도면 4 참조.	25,27-31
A	KR 10-2014-0072303 A (한국전기연구원) 2014.06.13 단락 [0028]-[0039] 및 도면 1-6 참조.	1-31

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 11월 15일 (15.11.2017)	2017년 11월 15일 (15.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김성우
전화번호 +82-42-481-3348

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/009216

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1074781 B1	2011/10/19	US 2011-0126905 A1	2011/06/02
KR 10-2014-0068671 A	2014/06/09	EP 2737941 A1	2014/06/04
		EP 2737941 B1	2016/11/16
		JP 2014-107273 A	2014/06/09
		US 2014-0144773 A1	2014/05/29
KR 10-1404795 B1	2014/06/13	KR 10-2014-0061621 A	2014/05/22
CN 104711627 A	2015/06/17	CN 104711627 B	2017/02/15
KR 10-1596250 B1	2016/02/24	KR 10-2015-0009076 A	2015/01/26
KR 10-2014-0072303 A	2014/06/13	KR 10-1520249 B1	2015/05/18
		KR 10-2015-0023599 A	2015/03/05