



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월04일
(11) 등록번호 10-1774353
(24) 등록일자 2017년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/06 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) C01G 29/00 (2006.01)
C01G 31/02 (2006.01) C01G 41/02 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0288 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/06 (2013.01)
C01G 23/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0078362
(22) 출원일자 2016년06월23일
심사청구일자 2016년06월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130009003 A*
KR1020120122020 A
KR101518301 B1
W02002043937 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)
조창열
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28, 107동 3905호 (송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오)
백수진
경상남도 김해시 삼계로 253, 102동 102호 (삼계동, 화정마을1단지부영아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

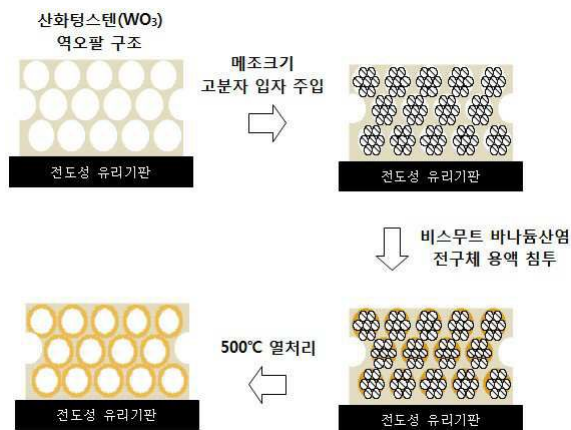
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 이중 다공성 구조체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 광전기화학전지용 전극

(57) 요약

이중 다공성 구조체, 상기 이중 다공성 구조체의 제조 방법, 상기 이중 다공성 구조체를 광전기적 물분해 반응용 전극으로서 포함하는 광전기화학전지용 전극, 및 상기 광전기화학전지용 전극을 포함하는 광전기화학전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 23/047 (2013.01)
C01G 29/00 (2013.01)
C01G 31/02 (2013.01)
C01G 41/02 (2013.01)
H01L 31/022425 (2013.01)
H01L 31/0288 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2004/82 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711028931
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	제한공간내 자기조립을 이용한 계층형 광전변환소재 구조제어 및 광전특성 분석
기 여 율	1/1
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체; 및,
 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 형성된 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하고,
 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체와 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 헤테로 접합되는 것이며,
 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 금속에 의해 도핑된 것을 포함하는 것인,
 이중 다공성 구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것인, 이중 다공성 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O , C_3N_4 , SrTiO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 이중 다공성 구조체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 도핑되는 금속은 몰리브덴을 포함하는 것인, 이중 다공성 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체는 100 nm 초과 내지 3,000 nm 이하의 동공을 가지는 것인, 이중 다공성 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 1 nm 내지 300 nm의 동공을 가지는 것인, 이중 다공성 구조체.

청구항 9

기체에 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계; 및,

상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체와 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 헤테로 접합되는 것이며,

상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 금속에 의해 도핑된 것을 포함하는 것인,

이중 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것인, 이중 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 기체에 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것은,

상기 기체에 제 1 고분자 입자를 포함하는 제 1 콜로이드 용액을 코팅하여 제 1 고분자 입자 희생층을 형성하고;

상기 제 1 고분자 입자 희생층에 제 1 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 열처리하여 상기 제 1 고분자 입자 희생층을 제거하여 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체가 형성되는 것

을 포함하는, 이중 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O , C_3N_4 , SrTiO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 이중 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것은,

상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에, 제 2 고분자 입자를 포함하는 제 2 콜로이드 용액을 코팅하여 제 2 고분자 입자 희생층을 형성하고;

상기 제 2 고분자 입자 희생층에 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 열처리하여 상기 제 2 고분자 입자 희생층을 제거하여 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체가 형성되는 것

을 포함하는, 이중 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 및 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 이중 다공성 구조체를 포함하는, 광전기화학전지용 전극.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 광전기화학전지용 전극은 광전기적 물분해 반응용 전극인 것인, 광전기화학전지용 전극.

청구항 17

제 15 항에 따른 광전기화학전지용 전극을 포함하는, 광전기화학전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 이중 다공성 구조체, 상기 이중 다공성 구조체의 제조 방법, 상기 이중 다공성 구조체를 광전기적 물분해 반응용 전극으로서 포함하는 광전기화학전지용 전극, 및 상기 광전기화학전지용 전극을 포함하는 광전기화학전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광을 에너지원으로 이용하여, 물을 원료로 수소생산을 할 수 있는 방법은 크게 두 가지 종류로 나누어 볼 수 있다. 첫째는 태양전지를 이용하여 전기를 생산한 후 물의 전기 분해를 통해 수소를 생산하는 방법[광전지+전기분해]이고, 둘째로는 상기 방법의 시스템에서 분리되어 있는 전기 생산 시스템과 물 분해 시스템을 합친 형태의 일체형 시스템을 이용한 직접 수소 생산 방법[광전기화학전지 또는 광분해]이다. 상기 두 가지 방법 모두 반도체 물질을 사용하여 태양광을 흡수하고, 생성된 전자-정공 쌍을 이용해 물을 분해시켜 수소를 생성한다는 원리 면에서 큰 차이는 없으나, 물 분해 반응이 광전극과 전해질 계면에서 일어나는지 여부에 따라 구분되고 있다. 즉, 반도체 물질로 이루어진 광전극이 수용액과 직접적으로 계면을 형성하여 물 분해 수소 생산을 하는 시스템을 광전기화학전지(PEC)라고 한다.

[0003] 상기 광전기화학전지를 이용하여 효율적으로 수소를 생산하기 위해서는, 산화 전극에 사용된 반도체 물질이 물의 산화환원에너지 준위를 포함해야 하며 동시에 태양광의 대부분을 차지하고 있는 가시광 영역의 에너지에서 전자-정공 쌍을 생성할 수 있어야 한다. 또한 산화 전극에 사용되는 물질은 광부식뿐만 아니라 전해질에서도 안정성이 확보되어야만 하고, 물분해의 과전압을 낮출 수 있는 촉매적 특성을 동시에 가지고 있어야 한다. 그러나, 실제로 이러한 특성을 모두 가지고 있는 반도체 물질은 극히 한정되어 있기 때문에, 초기 광전기화학전지 시스템으로는 대량의 수소 생산이 매우 어려웠다.

[0004] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제 2010-0007323호는 TiO_2 를 포함하는 광전기화학전지에 대해 개시하고

있다.

- [0005] TiO_2 와 같이 E_g 가 매우 큰 경우, 자외선 영역의 빛만을 물 분해를 위하여 사용하고, 나머지 빛에너지의 대부분을 차지하는 부분을 사용하지 못하는 단점을 가지고 있다. 그러므로 상기 TiO_2 를 사용할 경우, 태양광 스펙트럼의 약 5%만을 사용하여 수소를 발생하게 되므로 광효율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본원은, 이중 다공성 구조체, 상기 이중 다공성 구조체의 제조 방법, 상기 이중 다공성 구조체를 광전기적 물분해 반응용 전극으로서 포함하는 광전기화학전지용 전극, 및 상기 광전기화학전지용 전극을 포함하는 광전기화학전지를 제공하고자 한다.
- [0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체; 및, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 형성된 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 이중 다공성 구조체를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 기재에 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계; 및, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계를 포함하는, 이중 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 이중 다공성 구조체를 포함하는, 광전기화학전지용 전극을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 광전기화학전지용 전극을 포함하는, 광전기화학전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 일 구현예에 의하면, 3 차원 역오팔(inverse opal) 구조로 배열된 이중 다공성 구조체는, 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체에 가시광선의 흡수가 용이한 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 헤테로 접합함으로써 흡수 파장 범위가 확장될 수 있고, 전하 전달 특성 또한 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 우수한 전기화학적인 성능을 가지는 광전기화학전지용 전극을 제조할 수 있다.
- [0013] 더불어, 본원의 일 구현예에 따른 상기 이중 다공성 구조체에 의해 가시광선을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성할 수 있으며, 이를 포함하는 광전기화학전지는 상기 생성된 전자-정공 쌍을 이용하여 물을 분해시켜 수소를 용이하게 생성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, 이중 다공성 구조체의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염 나노입자가 코팅된 역오팔 구조의 산화 텅스텐의 전자현미경 이미지이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염 나노입자가 코팅된 역오팔 구조의 산화 텅스텐의 에너지 분광법(energy dispersive spectroscopy)을 이용한 맵핑 분석 수행 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예 및 비교예에 있어서, 광전기화학전지용 전극의 전류-전압 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분

은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체; 및, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 형성된 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하는, 이중 다공성 구조체를 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중 다공성 구조체는 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체가 헤데로 접합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체에 가시광선의 흡수가 용이한 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 헤데로 접합함으로써 상기 흡수 파장 범위가 확장될 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역오팔 구조는 3 차원의 다공성 구조이며, 입자들이 규칙적으로 배열된 오팔 구조를 역전시켜 형성될 수 있다. 상기 역오팔 구조는 정렬된 벌크-공극(ordered bulk-pores)을 통하여 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공할 수 있으며, 이를 광전극에 적용할 경우 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 광전 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체는 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체는 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하, 약 500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 100 nm 초과 내지 약 2,500 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 2,000 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 1,500 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 1,000 nm 이하, 또는 약 100 nm 초과 내지 약 500 nm 이하의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 약 1 nm 내지 약 300 nm의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 250 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 150 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 50 nm의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중 다공성 구조체는 상이한 크기의 고분자 입자를 템플레이트로서 사용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O , C_3N_4 , SrTiO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 물분해에 적용가능한 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 금속에 의해 도핑된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 도핑에 의해 상기 제 2 전이금속 산화물의 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도핑되는 금속은 몰리브덴을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 제 2 측면은, 기재에 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계; 및, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 단계를 포함하는, 이중 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0037] 본원의 제 2 측면에 따른 이중 다공성 구조체의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0038] 이와 관련하여, 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, 이중 다공성 구조체의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.
- [0039] 먼저, 기재에 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성한다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재에 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것은, 상기 기재에 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하의 크기의 고분자 입자를 포함하는 제 1 콜로이드 용액을 코팅하여 제 1 고분자 입자 회생층을 형성하고; 상기 제 1 고분자 입자 회생층에 제 1 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 열처리하여 상기 제 1 고분자 입자 회생층을 제거하여 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체가 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 전도성 투명 기재를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유리 기재 또는 투명 고분자 기재를 사용할 수 있다. 상기 투명 고분자 기재의 재료로는, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기재를 사용함으로써 태양광이 투과되어 내부로 입사될 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 고분자 콜로이드 용액에 포함되는 상기 고분자 입자는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리페닐렌옥사이드(PP0), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 700℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 고분자 입자 회생층에 상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 400℃ 내지 약 700℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 또는 약 300℃ 내지 약 400℃에서 열처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형성된 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O , C_3N_4 , SrTiO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것

일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 물분해에 적용가능한 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 이어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성한다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것은, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에, 고분자 입자를 포함하는 제 2 콜로이드 용액을 코팅하여 제 2 고분자 입자 회생층을 형성하고; 상기 제 2 고분자 입자 회생층에 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 열처리하여 상기 제 2 고분자 입자 회생층을 제거하여 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체가 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에, 상기 제 2 콜로이드 용액을 주입하고 스핀코팅하여 용매를 증발시키는 것일 수 있다. 이어서, 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 열처리하여 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 벽면에 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 형성하는 것일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 고분자 콜로이드 용액에 포함되는 상기 고분자 입자는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리페닐렌옥사이드(PP0), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 상기 열처리는 약 300℃ 내지 약 700℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 고분자 입자 회생층에 상기 제 2 전이금속 산화물 전구체 용액을 충전한 후, 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 400℃ 내지 약 700℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 또는 약 300℃ 내지 약 400℃에서 열처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체와 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 헤테로 접합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 이중 다공성 구조체는 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공 내에 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체가 헤테로 접합되는 것일 수 있다. 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체에 가시광선의 흡수가 용이한 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 헤테로 접합함으로써 상기 흡수 파장 범위가 확장될 수 있고, 전하 전달 특성이 향상될 수 있다.

[0054] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 이중 다공성 구조체를 포함하는, 광전기화학전지용 전극을 제공한다.

[0055] 본원의 제 3 측면에 따른 광전기화학전지용 전극에 대하여, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학전지용 전극은 약 1 nm 내지 약 300 nm의 동공 및 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하의 동공을 갖는 이중 다공성 구조체를 포함함으로써 상기 전극의 표면적이 증가하여 광전류 특성이 향상될 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학전지용 전극은 광전기적 물분해 반응용 전극인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중 다공성 구조체는 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체에 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 헤테로 접합함으로써, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체에 의해 가시광선의 흡수가 용이해지고, 이에 따라 흡수 파장이 확장되고, 전하 전달 특성이 향상된 광전기화학전지용 전극을 제공할 수 있다.

- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체의 동공이 역오팔 구조로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역오팔 구조는 3 차원의 다공성 구조이며, 입자들이 규칙적으로 배열된 오팔 구조를 역전시켜 형성될 수 있다. 상기 역오팔 구조는 정렬된 벌크-공극(ordered bulk-pores)을 통하여 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공할 수 있으며, 이를 광전극에 적용할 경우 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 광전 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체는 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 제 1 전이금속 산화물 구조체는 약 100 nm 초과 내지 약 3,000 nm 이하, 약 500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,000 nm 내지 약 3,000 nm, 약 2,500 nm 내지 약 3,000 nm, 약 100 nm 초과 내지 약 2,500 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 2,000 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 1,500 nm 이하, 약 100 nm 초과 내지 약 1,000 nm 이하, 또는 약 100 nm 초과 내지 약 500 nm 이하의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 약 1 nm 내지 약 300 nm의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 250 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 150 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 50 nm의 동공을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중 다공성 구조체는 상이한 크기의 고분자 입자를 템플레이트로서 사용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O , C_3N_4 , SrTiO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 전이금속 산화물 구조체 및 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 물분해에 적용가능한 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 산화물 구조체는 금속에 의해 도핑된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 도핑에 의해 상기 제 2 전이금속 산화물의 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도핑되는 금속은 몰리브덴을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0069] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 광전기화학전지용 전극을 포함하는, 광전기화학전지를 제공한다.
- [0070] 본원의 제 4 측면에 따른 광전기화학전지에 대하여, 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다더라도 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면에 기재된 내용은 본원의 제 4 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학전지는, 가시광선을 흡수하는 다공성 제 2 전이금속 산화물 구조체를 포함하는 이중 다공성 구조체에 의해 가시광선을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성할 수 있다. 상기 광전기화학전지는 상기 생성된 전자-정공 쌍을 이용하여 물을 분해시켜 수소를 생성할 수 있다.
- [0073] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0075] [실시예]
- [0076] WO_3 (산화텅스텐) 및 Mo:BiVO_4 (몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염) 전구체 용액의 제조
- [0077] W 파우더(0.9 g, Aldrich)를 H_2O_2 (10 mL)에 용해하였다. Mo:BiVO_4 전구체 용액은 0.5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0014 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{44} \cdot 44\text{H}_2\text{O}$, 및 0.49 mmol NH_4VO_2 을 질산 및 탈이온수 혼합물(10 mL, 1:1 부피비)에 첨가하

여 초음파 처리 후, Mo:BiVO₄ 용액을 에탄올(10 mL)에 희석하였다.

[0079] **Mo:BiVO₄/WO₃ 역오팔 구조의 제조**

[0080] 폴리스티렌(PS) 입자는 분산 중합을 거쳐 합성되었다. 상기 폴리스티렌 입자는 단분산되었고, 700 nm 이하의 크기를 갖는다. 상기 수득된 PS 콜로이드는 FTO 기재 상에 코팅한 후, 컨벡션 오븐 70℃에서 용매를 건조시켰다. 상기 WO₃ 전구체 용액(20 μL)은 상기 PS 콜로이드 결정들의 빈 공간으로 주입되었고, 80℃ 핫플레이트에서 용매를 건조시켰다. 상기 PS 콜로이드 결정을 제거하기 위하여, 상기 수득된 샘플을 500℃에서 2 시간 동안 열처리하였고, 매크로-크기의 기공이 형성된 WO₃ 역오팔 구조를 제조하였다. WO₃ 역오팔 구조 표면에 Mo:BiVO₄ 나노입자를 증착시키기 위하여, 단분산 PS 콜로이드(99 nm 크기, Bangs Lab)를 매크로-크기의 기공이 형성된 WO₃ 역오팔 구조에 몇 분 동안 주입하였고, 표면에 존재하는 초과된 PS 콜로이드를 제거하기 위해 1,500 rpm에서 스핀코팅 하였다. 이어서, 상기 PS 콜로이드 입자 사이에 Mo:BiVO₄ 전구체 용액을 주입하였고, 500℃에서 2 시간 동안 열처리하여, Mo:BiVO₄ 입자를 WO₃ 역오팔 구조의 벽면에 형성하였다.

[0082] **비교예 1**

[0083] 상기 본 실시예와 동일한 과정을 거쳐 매크로-크기의 기공이 형성된 WO₃(산화텅스텐) 역오팔 구조만을 포함하는 시료를 제조하였다.

[0085] **비교예 2**

[0086] 상기 본 실시예의 폴리스티렌 입자를 이용하여 역오팔 구조를 형성하는 과정을 제외하고 동일한 과정을 거쳐 제조하였다.

[0087] 구체적으로, 상기 본 실시예와 동일한 농도와 양의 산화텅스텐(WO₃) 및 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염(Mo:BiVO₄) 전구체를 이용하여, 산화텅스텐과 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염의 평면 헤테로 접합 구조를 제조하였다. 상기 산화텅스텐 전구체 용액을 기재 상에 적하하여 산화텅스텐 박막을 제조한 후, 그 위에 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염을 코팅하여 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염 박막을 제조하였다.

[0089] **특성 분석**

[0090] 도 2는 본 실시예에 따른 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염(Mo:BiVO₄)이 코팅된 역오팔 구조의 산화텅스텐(WO₃)의 전자현미경 이미지이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 바나듐산 비스무트 나노입자가 산화텅스텐의 표면에 증착된 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 도 3은 본 실시예에 있어서, 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염 나노입자가 코팅된 역오팔 구조의 산화텅스텐의 에너지 분광법(energy dispersive spectroscopy)을 이용한 맵핑 분석 수행 결과를 나타낸 이미지이다.

[0092] 본 실시예에 따른 역오팔 구조의 산화텅스텐과, 몰리브덴-도핑 바나듐산 비스무트 구조의 시너지 효과를 평가하기 위해, 비교예로서 역오팔 구조의 산화텅스텐(비교예 1) 및 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염과 산화텅스텐의 평면 헤테로 접합 구조(비교예 2)를 제조하였다.

[0094] 본 실시예에 따른 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염이 코팅된 역오팔 구조의 산화텅스텐의 광전기화학전지용 전극으로서의 적용을 위해, 3 전극법(작용전극, Pt 상대전극, Ag/AgCl 기준전극)으로 일정 전위기(potentiostat)(Versastat. Ametek)를 이용하여 선형주사전위법(linear sweep voltametry) 실험을 수행하였다.

[0095] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 실시예를 적용할 경우, 최대 광전류밀도는 1.23 V의 전압에서 3.9 mA/cm²으로서, 비교예 1 및 2와 대비하였을 때, 약 2.4 배 내지 약 7.5 배 높은 수치를 나타냈다. 이는, 산화텅스텐 역오팔 구조로 인해 몰리브덴-도핑 비스무트 바나듐산염이 균일하게 상기 역오팔 구조의 산화텅스텐에 균일하게 코팅되어, 홀전자쌍의 분리가 용이하게 일어나기 때문인 것으로 사료되었다.

[0097] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된

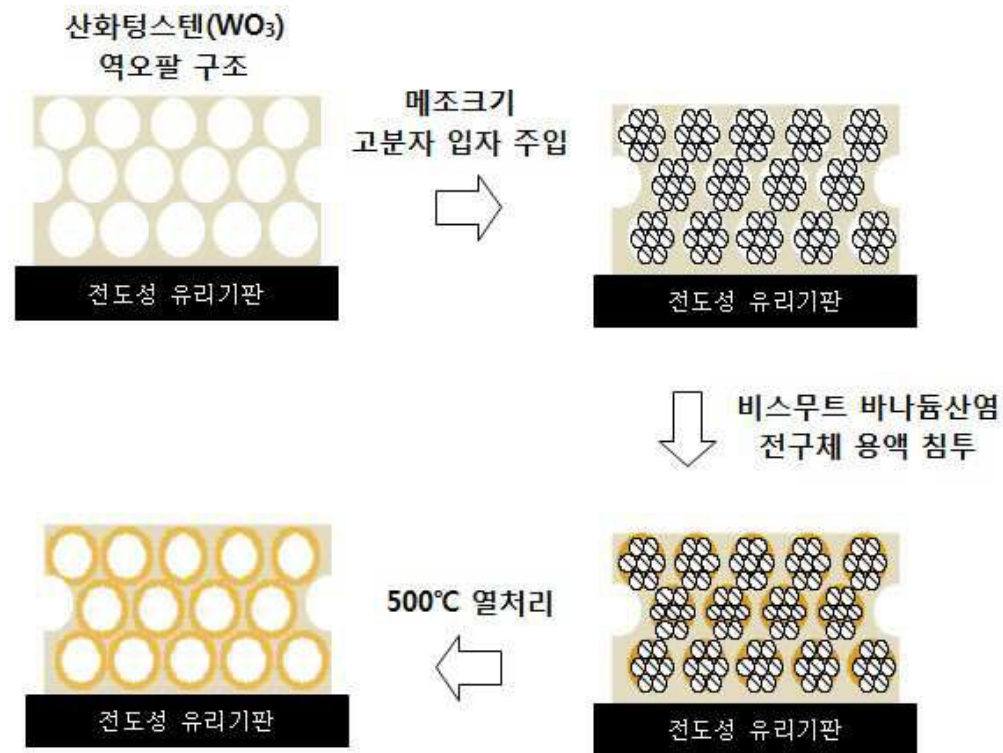
것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0098]

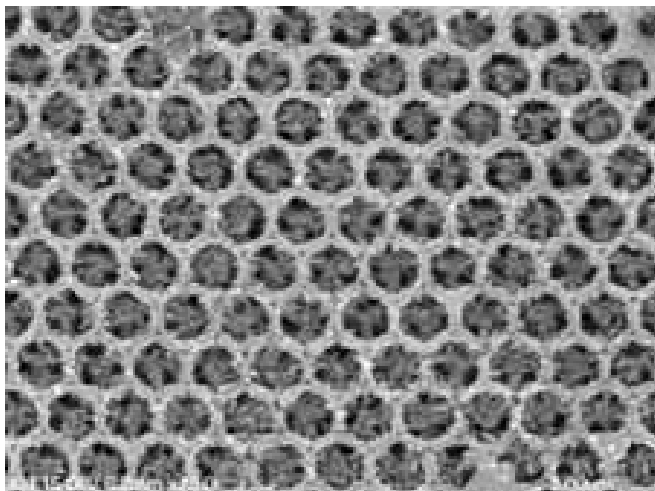
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

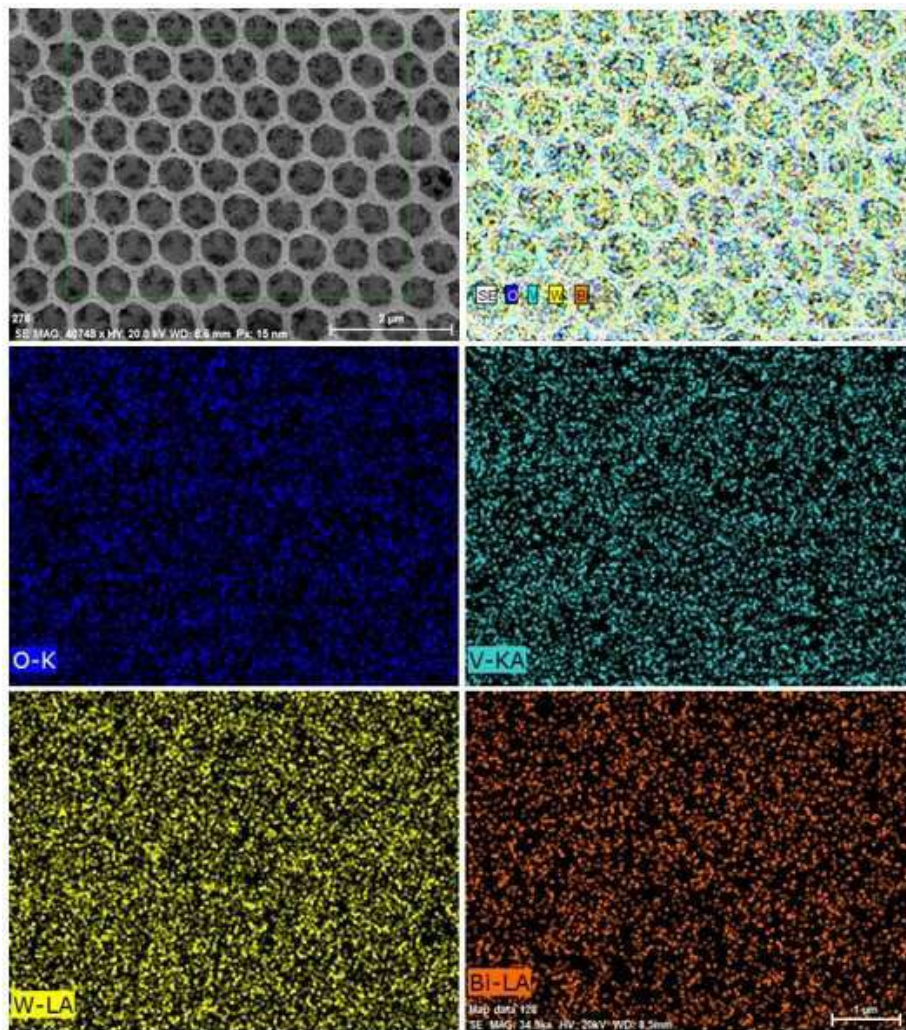
도면1



도면2



도면3



도면4

