



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0090475
(43) 공개일자 2023년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/50 (2021.01) C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01) C25B 3/26 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 9/50 (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0179270
(22) 출원일자 2021년12월15일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강영수
서울특별시 마포구 서강대길 40, 103동 104호(대
홍동, 마포자이2차아파트)
강명중
강원도 강릉시 강릉대로 285, 516호(교동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

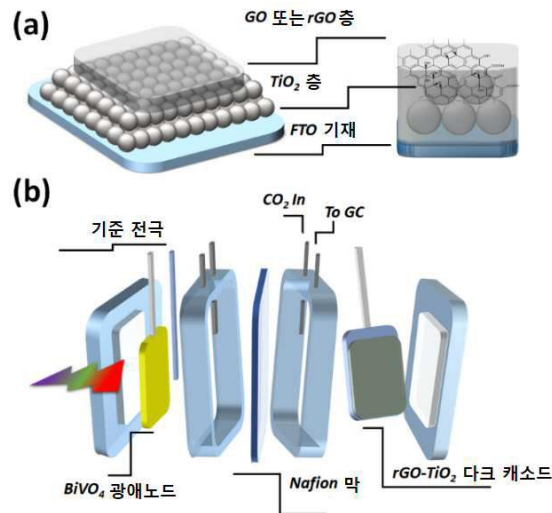
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 rGO 기능성 층 / TiO_2 다크 캐소드를 이용한 광전기화학적 CO_2 환원 반응 시스템

(57) 요약

본원은, 광애노드(photoanode), 다크 캐소드(dark cathode)), 및 상기 두 개의 전극들 사이의 전해질을 포함하는, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO_2 환원 반응 시스템으로서, 상기 다크 캐소드는, 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층이 코팅된 TiO_2 막을 포함하는 rGO/ TiO_2 전극이고, 상기 전해질 내로 CO_2 기체를 흘려주는 것인, 광전기화학적 CO_2 환원 반응 시스템을 제공한다. 본원의 일부 구현예들에서, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO_2 환원 반응 (CO_2RR) 시스템을 이용하여 다크 캐소드 자체의 계면 반응으로 인한 화학 연료의 선택성과 전환 효율 향상에 대한 기술을 개발하였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/052 (2021.01)

C25B 3/26 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2021022839
과제번호	2020R1A3B3079715
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	태양광에 의한 CO2의 액체 연료로의 환원반응: 화학 반응 열역학 및 반응속도론적
제어를 통한 고효율 생성물	선택반응 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

광애노드(photoanode),
다크 캐소드(dark cathode), 및
상기 두개의 전극들 사이의 전해질
을 포함하는, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO₂ 환원 반응 시스템으로서,
상기 다크 캐소드는 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층이 코팅된 TiO₂ 막을 포함하는 rGO/TiO₂ 전극이고,
상기 전해질 내로 CO₂ 기체를 흘려주는 것인,
광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 다크 캐소드의 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층의 환원 정도를 조정하여 상기 다크 캐소드의 에너지 준위가 조정된 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층의 환원 정도에 따라 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 0.1 내지 0.5로 조절되는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 감소하면 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극의 전도대 에너지 준위가 낮아지는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 감소하면 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 반응 과전위가 낮아지고 전자 수명이 증가되는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 광애노드에 가시광을 조사(irradiation) 하면 정공-전자 분리 및 물의 산화 반응이 발생하고,
상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에 외부 바이어스 전위를 인가하면 상기 rGO로부터 CO₂ 분자로 전자가 전달되어 CO₂ 환원 반응이 발생하여 CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{·-})이 형성되는 것인,

광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 광애노드에서 물의 산화 반응에 의하여 형성된 양성자(H⁺)가 상기 다크캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 형성된 CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{•-})로 전달되어 CHO 라디칼을 형성하여 C1-C2 액체 연료 화합물을 생성하는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 C1 액체 연료 화합물은 포름알데하이드(HCHO)를 포함하고, 상기 C2 액체 연료 화합물은 에탄올(C₂H₅OH)을 포함하는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 rGO의 환원 정도와 상기 다크 캐소드에 인가되는 외부 바이어스 전위의 조정에 의하여 상기 C1 액체 연료 화합물과 상기 C2 액체 연료 화합물의 선택도가 조정되는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 광애노드는 (040) 결정면이 엔지니어링된 BiVO₄를 포함하는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, BiVO₄ 광애노드 및 에너지 준위가 조정된 rGO/TiO₂ 다크 캐소드를 포함하는 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO₂ 환원 반응 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이하, 본원 명세서에서 []내 번호는 참고 문헌 번호를 지칭하는 것이다.

[0003] CO₂ 전환 시스템의 과학적 및 공학적 설계는 CO₂ 농도의 상승과 이를 재생 에너지로의 전환 시스템 개발로 지구 대기 관점에서 가장 시급한 문제 중 하나가 되었다 [1].

[0004] 인공 광합성, 즉, 태양광을 에너지원으로 하는 CO₂ 전환은 지속 가능한 에너지원으로서 환원 반응에 의해 다양한 종류의 탄화수소 화합물을 생성하는 일련의 양성자-보조 다중 전자 수반 반응이다. 이것은 환원 과정을 통해 CO₂를 부가가치 생성물로 전환하는 유망한 솔루션으로 수십 년 동안 제안되었다 [2]. 지금까지 메탄 및 일산화탄소 생성과 같은 기체 생성물은 유리한 동역학 및 열역학적으로 안정적인 경로의 관점에서 인공 광합성에 대한 예비 연구로 보고되었다 [3-5]. 이러한 수많은 보고는 지구 환경을 파괴하는 CO₂ 기체의 재활용에 대한 몇 가지 과학적 의미를 남겼다. 그러나 CO₂를 새로운 발전 에너지원으로 활용해야 한다는 우려를 해소 하기에는 역부족이다.

[0005] 이와 같이 태양광 에너지에 의해 자극된 CO₂로부터 생성되는 액체연료용 탄화수소의 생성은 태양에너지의 지속 가능한 이용 측면에서 높은 에너지 밀도와 용이한 수송성을 갖는 주목할만한 친환경 에너지원으로 여겨져 왔다

[6-8]. 이러한 측면에서 Inoue 등은 태양에너지 활용에 따른 CO₂ 환원을 보고한 바 있으며, 광촉매적 CO₂ 환원 반응(CO₂RR)이 널리 연구되고 있다 [9-11]. 그러나 광촉매적 CO₂RR의 낮은 효율과 열악한 생성물 선택성 때문에 추가 적용이 제한되었다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 우회로로서 전기화학적 CO₂RR에서 영감을 받아 1970년대 후반부터 연구가 진행되어 왔으며 [12-14], 광-보조 광전기화학(PEC) CO₂RR 시스템은 전기 에너지의 일부를 이용하여 반응을 위한 전기 에너지의 일부를 충족시킬 수 있기 때문에 연구되어 왔다 [15-17]. 위의 노력에도 불구하고 CO₂RR의 생성물 다양성은 PEC CO₂RR에 대한 추가 적용의 주요 제한 사항으로 간주되었다. 최근 연구 논문에서 광전기화학적(PEC) 접근법, 전기화학적(EC) 접근법 및 광촉매적(PC) 접근법에 의한, 열역학적으로 안정한 CO₂ 분자로부터 포름산(HCOOH), 포름알데하이드(HCHO), 메탄올(CH₃OH, MeOH) 및 에탄올(CH₃CH₂OH, EtOH)과 같은 많은 종류의 C₁ 및 C₂ 액체 탄소질(carbonaceous) 분자의 가능한 생성 경로들이 제안되었다 [18-25]. 더욱이, 액체 연료로의 CO₂ 환원을 위한 속도 결정 단계(RDS, rate determining step)에서 물리적-화학적 매개 변수(열역학 및 동역학적으로)에 대한 전산 DFT 계산이 연구되었다 [26, 27]. CO₂ 분자의 환원으로부터 얻을 수 있는 많은 종류의 생성물이 보고되었다 [28]. CO₂RR의 C₁과 C₂ 생성물 간의 선택성은 C₁ 라디칼 또는 중간체의 안정성에 의해 결정된다. 안정화된 C₁ 라디칼은 C-C 커플링 반응에 참여하여 C₂ CO₂RR 생성물을 생성한다 [29].

[0006] 지금까지 CO₂RR에 대한 생성물 선택성이 집중적으로 연구되었으며 선택성에 영향을 미치는 여러 매개변수가 발견되었다. 기본적으로 상이한 환원 생성물은 반응에 참여하는 전자의 수가 다르기 때문에 발생한다. 예를 들어, CO 생성의 경우 환원 반응 중에 2개의 전자가 관여하는 반면 환원 생성물로서 포름알데하이드를 생성하려면 4개의 전자가 필요하다 [30]. 중간체의 흡착/탈착, 광촉매의 밴드 구조, 표면 촉매 반응 및 활성 부위, 반응물의 흡착 및 활성화와 같은 CO₂RR의 생성물 선택성에 영향을 미치는 주요 요인들 외에도 [31, 32] C₁ 과 C₂ 화학 물질 사이의 생성물 선택성을 결정하는 상세한 메커니즘은 환원 반응 메커니즘과 열역학 및 동역학에 대한 기타 매개변수 조정에 대한 명확한 이해 부족으로 인해 아직 명확하지 않은 상태로 남아 있다.

[0007] 열역학적 자유 에너지 관련 전자 전달 모델은 1995년 D. Astruc에 의해 소개되었으며, 이는 상이한 영역들에서 전자 전달 외부-구(sphere) 프로세스를 위한 4가지 유형의 위치 에너지 표면이다 [33]. 그것은 자유 에너지를 나타내는 y-축과 두 개의 유사한 기하학적 곡선의 교차에 의해 구(sphere) 밖으로 전자 전달을 위한 위치 에너지 표면을 분류했다. 이러한 관점에서 Fujita 등이 제안한 Latimer-Frost 다이어그램은 환원 가능성과 CO₂RR에 의해 생성된 화학 물질의 상대 자유 에너지 사이의 관계를 보여준다 [34]. CH₃OH의 생성은 -0.38 V vs. NHE의 표준 환원 전위(E₀) 및 상태 함수 에너지를 기반으로 2.28 eV의 상대 형성 자유 에너지를 갖는 8개의 전자가 필요한 반면, HCHO의 생성은 -0.48 V vs. NHE의 E₀ 및 1.92 eV의 형성 자유 에너지를 갖는 4개의 전자를 필요로 한다. 그러나, 실제 실험적인 측면에서, 이전 연구에서는 HCHO 생성을 위한 E₀가 CH₃OH 생성보다 높지만 HCHO보다 CH₃OH를 생성하기 위해 더 높은 인가 바이어스 전위가 필요하다고 보고했다 [35, 36]. 따라서 CO₂RR과 관련된 다중 양성자 및 다중 전자 전달에 대한 형성 자유 에너지를 갖는 열역학적 해석의 관점에서, 이는 HCHO 생성보다 CH₃OH 생성에 더 높은 인가 바이어스 전위를 요구하는 이전 보고와 잘 일치한다 [37]. 이러한 관점에서 Pt [38,39], Ru [40], Ag [41,42], Cu [43,44], Zn [45] 및 금속 합금[46-49]과 같은 다양한 금속 캐소드는 CO₂RR을 통해 전극 재료와 부가가치 화학 생성물의 선택성 간의 상관 관계를 발견하기 위해 실험적으로 적용되었다.

[0008] 그래핀 옥사이드(GO)를 환원시켜 얻은 환원 그래핀 옥사이드(rGO, reduced Graphene Oxide)는 유망한 탄소질 나노물질로 여겨져 왔다. sp²-혼성화된 탄소 원자는 우수한 물리적 및 화학적 특성에 기여한다. 이러한 이유로 촉매적 태양광 이용 연료 생성 효율을 향상시키는 광촉매-그래핀 기반 탄소질 나노물질 및 환원 정도를 조절하여 밴드 에너지를 선택적으로 제어할 수 있는 rGO의 화학적 특성이 최근 흥미롭게 연구되고 있다 [50,51].

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에, 본 발명자들은 탄소질 액체 연료의 생성물 선택성에 대하여 E_0 와 비교하여 자유 에너지의 차이에 대하여 고려하여 본 발명을 완성하였다. CO_2RR 이 양성자 결합 순차-다중 전자 전달 반응을 따른다는 점을 감안할 때, 전자 전달 역학은 생성물의 반응 자유 에너지에 의해 제어되는 C_1 및 C_2 화학 물질 간의 생성물 선택성과 연관된 CO_2RR 의 효율성에 기여할 것으로 예상된다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 제 1 측면은, 광애노드(photoanode), 다크 캐소드(dark cathode), 및 상기 두 개의 전극들 사이의 전해질을 포함하는, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO_2 환원 반응 시스템으로서, 상기 다크 캐소드는, 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층이 코팅된 TiO_2 막을 포함하는 rGO/ TiO_2 전극이고, 상기 전해질 내로 CO_2 기체를 흘려주는 것인, 광전기화학적 CO_2 환원 반응 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 일부 구현예들에서, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO_2 환원 반응 (CO_2RR) 시스템을 이용하여 다크 캐소드 자체의 계면 반응으로 인한 화학 연료의 선택성과 전환 효율 향상에 대한 기술을 개발하였다.

[0013] 본원의 일부 구현예들에서, 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 층이 코팅된 TiO_2 는_먼저 BiVO_4 광애노드의 도입과 함께 CO_2RR 을 통한 액체 연료의 선택적 생성을 위한 다크 캐소드로서 연구되었다. 본원에서 선택적 CO_2 환원 액체 연료 생성물을 위해 (040) 결정면이 엔지니어링된 $\text{BiVO}_4 \mid \text{KHCO}_3 \mid \text{rGO}/\text{TiO}_2$ 조합이 도입되었다. 전자의 상이한 자유 에너지 수준이 CO_2RR 에 수반되며, 이는 TiO_2 전극 상의 rGO 층의 환원 정도를 변경하고 CO_2RR 동안 인가된 바이어스 전위를 조절을 통한 밴드 에너지 조절에 의해 제어된다. TiO_2 상의 GO 또는 rGO 기능성 층의 상이한 환원 정도에 따른 여기 상태 전자의 상대적 수와 수명은 시간 분해 광발광 분광분석법(time-resolved photoluminescence spectroscopy)으로 연구되었다. CO_2RR 에서 액체 생성물 선택성의 메커니즘 및 경로는 ^{13}C 동위원소 표지 기술 및 인-시츄(in-situ) 전자 상자성 공명 분광분석법(electron paramagnetic resonance spectroscopy) 측정을 기반으로 제안되었다. 본원 발명은 인공 광합성 반응 동안 높은 생성물 선택성을 얻기 위한 실행 가능한 전략을 제시한다.

[0014] 본원 발명은 인공 광합성 반응 동안 높은 생성물 선택성을 얻기 위한 실행 가능한 전략을 제시한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, (a) GO 또는 rGO TiO_2 다크 캐소드, 및 (b) 다크 캐소드를 사용한 CO_2 환원 반응의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는, GTO(적색), $_{0.5}\text{GTO}$ (녹색), $_{3}\text{GTO}$ (청색) 및 $_{4}\text{GTO}$ (보라색)의 XRD 패턴을 나타낸다 (아나타제 TiO_2 의 경우 #, JCPDS #21-1272, 불소 도핑된 산화주석의 경우 *, JCPDS # 41-1445).

도 3은, GTO(적색), $_{0.5}\text{GTO}$ (녹색), $_{3}\text{GTO}$ (청색) 및 $_{4}\text{GTO}$ (보라색)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는, BVO 광애노드에 1 태양광 조사를 한 경우와 하지 않은 경우(○: 어두운 상태, ●: 1 태양광 조사)의 BVO의 LSV | KHCO_3 | $_{0.5}\text{GTO}$ 시스템의 LSV 를 나타낸다.

도 5는, CO_2 분위기에서 0.1M KHCO_3 전해질 내 GTO 다크 캐소드의 LSV 를 나타낸다 (흑색: TiO_2 , 적색: GTO 다크 캐소드, 녹색: $_{0.5}\text{GTO}$ 다크 캐소드, 청색: $_{3}\text{GTO}$ 다크 캐소드, 및 보라색: $_{4}\text{GTO}$ 다크 캐소드).

도 6은, TO(흑색), GTO(적색), $_{0.5}\text{GTO}$ (녹색), $_{3}\text{GTO}$ (청색) 및 $_{4}\text{GTO}$ (보라색) 다크 캐소드 각각의 J-V 곡선, (b) J-t 곡선, (c) HCHO 생성 곡선, 및 (d) EtOH 생성 곡선을 나타낸다.

도 7은, GTO 다크 캐소드 (a) $-0.4V$ vs. NHE, (b) $-0.8V$ vs. NHE 및 (c) $-1.2V$ vs. NHE (흑색: TiO_2 , 적색: GTO 다크 캐소드, 녹색: $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드, 청색: $_{3}GTO$ 다크 캐소드, 보라색: $_{4}GTO$ 다크 캐소드)에 대하여 상이하게 인가된 전위의 In-situ GC 분석 결과를 나타낸다.

도 8은, (a) HCHO 및 (b) 에탄올의 GC 보정 곡선을 나타낸다.

도 9는, (a) CO_2 퍼징(녹색) 및 N_2 퍼징(흑색)으로 나타낸 EPR 스펙트럼; $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드에서 생성된 (b) 포름알데하이드 및 (c) 에탄올의 인-시츄 GC-MS 스펙트럼; (d) $-0.8V$ vs. NHE 에서 다크 캐소드의 패러데이 효율을 나타낸다.

도 10은, (a) TiO_2 , 및 GTO 다크 캐소드 (b) GTO (c) $_{0.5}GTO$, (d) $_{3}GTO$ 및 (e) $_{4}GTO$ 다크 캐소드의 스캔 속도가 다른 순환 전압전류도(CV) 곡선을 나타낸다.

도 11은, GTO(적색), $_{0.5}GTO$ (녹색), $_{3}GTO$ (청색) 및 $_{4}GTO$ (보라색) 다크 캐소드 의 (a) 전하 커패시턴스 곡선, (b) 계산된 전하 커패시턴스, (c) Tafel 플롯, (d) 계산된 Tafel 기울기 및 PL 감쇠 시간, 및 (e) 2D 시간 분해 PL 이미지를 나타낸다.

도 12는, GTO 다크 캐소드 (a) GTO (b) $_{0.5}GTO$, (c) $_{3}GTO$ 및 (d) $_{4}GTO$ 다크 캐소드 의 PL 감쇠 곡선을 나타낸다.

도 13은, GTO 다크 캐소드 (a) GTO (b) $_{0.5}GTO$, (c) $_{3}GTO$ 및 (d) $_{4}GTO$ 다크 캐소드 의 XPS C 1s 스펙트럼을 나타낸다.

도 14는, (a) TiO_2 및 GTO 다크 캐소드의 UV-Vis 스펙트럼, (b) GTO (c) $_{0.5}GTO$, (d) $_{3}GTO$ 및 (e) $_{4}GTO$ 다크 캐소드의 UPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 15는, GTO 다크 캐소드에 대한 밴드 에너지 다이어그램을 나타낸다.

도 16은, (a) Latimer-Frost 다이어그램을 기반으로 하는 생성된 생성물들의 상대 자유 에너지 준위 계산 및 (b) CO_2 환원 반응 동안 인가된 바이어스 전위와 통합된 GTO 다크 캐소드에 대한 상대 자유 에너지 준위 최적화에 대한 제안된 스킴 을 나타낸다.

도 17은, GTO 다크 캐소드에 의한 포름알데하이드 및 에탄올 생성에 대하여 제안된 메커니즘을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 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 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.

- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 광애노드(photoanode), 다크 캐소드(dark cathode)), 및 상기 두 개의 전극들 사이의 전해질을 포함하는, 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) CO₂ 환원 반응 시스템으로서, 상기 다크 캐소드는, 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층이 코팅된 TiO₂ 막을 포함하는 rGO/TiO₂ 전극이고, 상기 전해질 내로 CO₂ 기체를 흘려주는 것인, 광전기화학적 CO₂ 환원 반응 시스템을 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다크 캐소드의 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층의 환원 정도를 조정하여 상기 다크 캐소드의 에너지 준위가 조정된 것이다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층의 환원 정도에 따라 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 약 0.1 내지 약 0.5로 조절되는 것이다. 예를 들어, 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.4, 약 0.1 내지 약 0.3, 약 0.1 내지 약 0.2, 약 0.2 내지 약 0.5, 약 0.3 내지 약 0.5, 약 0.4 내지 약 0.5, 약 0.2 내지 약 0.4, 약 0.2 내지 약 0.3, 약 0.3 내지 약 0.4로 조절되는 것이나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 감소하면 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극의 전도대 에너지 준위가 낮아지는 것이다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다크 캐소드의 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 기능성 층 내 C-O 결합 대 C-C 결합의 비율이 감소하면 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 반응 과전위가 낮아지고 전자 수명이 증가되는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드에 가시광을 조사(irradiation) 하면 정공-전하 분리 및 물의 산화 반응이 발생하고, 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에 외부 바이어스 전위를 인가하면 상기 rGO로부터 CO₂ 분자로 전자가 전달되어 CO₂ 환원 반응이 발생하여 CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{•-})이 형성되는 것인 것이다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드에서 물의 산화 반응에 의하여 형성된 양성자(H⁺)가 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 형성된 CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{•-})로 전달되어 CHO 라디칼을 형성하여 C₁-C₂ 액체 연료 화합물들을 생성하는 것이다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 C₁ 액체 연료 화합물은 포름알데하이드(HCHO)를 포함하고, 상기 C₂ 액체 연료 화합물은 에탄올(C₂H₅OH)을 포함하는 것이다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다크 캐소드인 rGO/TiO₂ 전극에서 rGO의 환원 정도와 상기 다크 캐소드에 인가되는 외부 바이어스 전위의 조정에 의하여 상기 C₁ 액체 연료 화합물과 상기 C₂ 액체 연료 화합물의 선택도가 조정되는 것이다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드는 (040) 결정면이 엔지니어링된 BiVO₄를 포함하는 것이다.
- [0036] 본원에서, 본 발명은 광애노드 및 다크 캐소드의 포괄적인 시스템을 사용하여 CO₂RR를 제시한다. (040) 결정면(crystal facet)이 엔지니어링된 BiVO₄ 전극(BVO)은 효율적인 전하 분리 및 높은 태양광 흡수에 의한 높은 광전류를 위한 광애노드로서 채택된다 [52]. rGO의 환원 정도를 제어하여 rGO의 밴드 위치를 조정할 수 있는 것을 이용하여, 밴드 위치가 제어된 rGO/TiO₂ 하이브리드 다크 캐소드는, 이 다크 캐소드의 환원 정도를 변화시켜 열

역학적 에너지 수준과 동역학적 매개변수를 조정하는 데 사용된다. CO₂RR에 의해 생성된 C₁과 C₂ 화학 물질들 사이의 생성물 선택성에 대한 열역학적 매개변수의 영향에 대한 조사는 먼저 상이한 환원 정도 및 외부 바이어스 전위 변화 내에서 GO 또는 rGO 기능성 층을 통해 본원 발명에서 시도되었다. CO₂ 분자로의 첫 번째 전자 전달에 의해 형성되는 중간체인 CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{•-})의 검출을 위해 인-시츄 전자 상자성 공명(EPR) 분광분석법이 사용되고, 액체 생성물의 탄소 소스 추적에 위하여 ¹³C 표지 CO₂의 분석 질량 분석계 검출기를 구비한 인-시츄 기체 크로마토그래피(GC-MS)가 사용된다. C₁ 및 C₂ 액체 탄소질 화학 물질들을 높은 선택도로 생성하는 본원 시스템을 이용하여 시험하여 자세한 메커니즘을 제안했다.

[0038] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] [실시예]

[0041] 실험 방법

[0042] 1. 그래핀 옥사이드(GO)의 합성

[0043] 그래핀 옥사이드(GO, graphene oxide)를 변형된 Hummer 방법으로 합성하였다[53]. 그래핀 플레이크(Sigma Aldrich Ltd.) 1.0 g을 볼 밀러로 분쇄한 후, 분쇄된 그래핀 분말을 NaNO₃(Sigma Aldrich Ltd.) 1.0 g 및 H₂SO₄(Samchun Chemical Ltd.) 46 mL와 혼합하였다. 이 혼합 용액을 273 K로 냉각하고 1 시간 동안 교반하였다. KMnO₄(Sigma Aldrich Ltd.) 6.0 g을 283 K에서 천천히 첨가하고 30 분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이 용액을 5 분 동안 초음파 처리하고 308 K 내지 315 K의 온도 범위에서 25 분 동안 교반했다. 교반 과정과 함께 상기 초음파 처리를 4 회 반복하였다. 상기 용액의 색이 짙은 녹색에서 짙은 갈색으로 변할 때 물 80 mL로 희석하였다. 산화 반응을 켜칭(quenching)하기 위해 200 mL의 물과 6 mL의 H₂O₂ (Sigma Aldrich Ltd.)를 첨가하였다. 이렇게 합성된 GO 용액을 여과하고 HCl 용액(HCl/H₂O, v/v, 9:1)으로 세척하였다. GO 용액을 원심분리하여 여과된 GO 분말을 수집하고 진공 오븐에서 48 시간 동안 건조시켰다.

[0045] 2. GO/TiO₂ 및 rGO/TiO₂ 다크 캐소드의 제작

[0046] TiO₂ 다크 캐소드(TO)는 TiO₂ 페이스트(18NR-T 투명 티타니아 페이스트, Dyesol®)를 사용하여 닥터 블레이드 방식으로 불소 도핑된 산화주석(FTO) 기재 상에 제작하고 모든 유기 잔류물을 제거하기 위해 전기로에서 30 분 동안 723 K에서 소결했다. 0.35 mL의 GO 용액(1 mg mL⁻¹)을 상기 TO에 적가하고 진공 데시케이터에서 48 시간 동안 건조하여 GO/TiO₂ 다크 캐소드(GTO)를 제작하였다. 각각 0.5GTO, 3GTO, 4GTO 각각에 대해 623 K에서 5%의 H₂ 기체(나머지는 Ar)를 흘려보내면서 30 분, 3 시간, 4 시간 동안 GTO를 소성하여 환원 그래핀 옥사이드(rGO)/TiO₂ 다크 캐소드를 수득하였다.

[0048] 3. 특성분석

[0049] GTO, 0.5GTO, 3GTO 및 4GTO의 표면 형태 및 단면 이미지는 20 kV 입사 전자빔으로 작동되는 SEM(Hitachi Horiba S-4300)으로 조사되었다. 그 결정 구조는 Cu Kα 방사선을 사용하는 2θ 모드에서 20° ~ 80° 범위에서 0.5° min⁻¹의 스캔 속도에서 XRD(Rigaku Ultima 2000)에 의하여 정의되었다.

[0050] UV-Vis 분광분석법은 300 nm 내지 800 nm 범위의 Agilent 5000으로 측정되었다. 시간 분해 광발광 분광분석법(TR-PL) 및 각 샘플의 3D 스캔 이미지는 여기 파장이 375 nm인 Hitachi F-7000 형광 분광계로 측정되었다. 상기 제작된 다크 캐소드의 전기화학적 및 광전기화학적 분석은 3 M KCl 포화 Ag/AgCl 기준 전극과 0.1 M KHCO₃

용액을 전해질로 하는 3전극 시스템을 사용하여 정전위(VSP-3, Biologics Ltd.)에 의해 측정되었다. Ag/AgCl에 의해 측정된 전위는 다음 식과 같이 NHE로 변환된다:

$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + E_{Ag/AgCl} + 0.059 \times pH$$

[0051]

[0052] 여기서, $E_{Ag/AgCl}^0$ 은 25°C에서 0.1976 V이다. 특히 BiVO₄ 광애노드에 대한 광-조사(light-illumination) 효과를 관찰하기 위해 2전극계 측정을 수행하였다.

[0053] 상기 다크 캐소드 표면의 GO 환원 정도는 Al K α 방사선과 He 램프를 사용하여 X-선 광전자 분광분석법과 자외선 광전자 분광분석법(XPS 및 UPS, Kratos Ultra DLD)으로 조사했다.

[0055] 4. 인-시츄 특성분석

[0056] CO₂ 환원 반응 후, 캐소드 전지(cathodic cell)에서의 액체 생성물을 수집하고 FID 검출기, 퍼지 및 트랩(Perkin Elmer) 전처리를 구비한 GC(Agilent 7890B)로 분석했다. ¹³C 표지 분석은 ¹³C CO₂(Sigma Aldrich Ltd.)로 표지된 0.1 M KHCO₃(Sigma Aldrich Ltd.) 용액을 전해질로서 사용하여 수행되었다. ¹³C 표지된 CO₂ 환원 반응의 환원 생성물은 GC-MS(5933 MSD가 구비된 Agilent 7890B)로 검증되었다. 전자 상자성 공명 분광분석법(EPR)은 100 KHz의 변조 주파수로 4.5 K의 온도에서 X-밴드 주파수에서 작동하는 Bruker EMX/Plus 분광기로 측정되었다. CO₂ 음이온 라디칼(CO₂^{•-})의 포획을 위하여 CO₂ 환원 반응 동안 0.1 M의 N-tert-부틸- α -페닐니트론(PBN)-전해질 용액을 상기 반응 전지에 첨가하였다.

[0058] 시험 결과 및 검토

[0059] 1. GO, rGO/TiO₂(GTO) 다크 캐소드의 특성분석

[0060] Gong 교수[54]의 Cu₂O 다크 캐소드 활용 연구를 참고하여, 본원에서 C₁과 C₂ 액체 생성물 사이의 생성물 선택성을 위해 그래핀 옥사이드(GO)과 환원 그래핀 옥사이드(rGO, reduced graphene oxide) 기능성 층에 의해 각각 코팅된 TiO₂ 전극을 도입하였다. GO 층이 코팅된 TiO₂ 다크 캐소드(GTO)는, 불소 도핑 주석 산화물(FTO) 기재 위에 Facile Doctor blading 방법에 의하여 TiO₂ 막(film)을 코팅하여 형성된TiO₂ 전극에 GO 용액을 드롭 캐스팅하여 제조되었다. TiO₂막의 표면에 GO층을 적층하고 H₂ 분위기에서 열처리하여 GO층을 환원시켜 rGO층으로 전환시켰다. rGO 층의 환원 정도는 도 1에 나타난 반응식 (a)에 도시된 GTO 다크 캐소드의 스킴과 같이 상이한 환원 반응 시간 내에서 조정되었다. 예상대로 GTO 다크 캐소드는 아나타제 상(JCPDS #21-1272) 및 FTO(JCPDS #41-1445)를 갖는 TiO₂의 본래(pristine) 결정 구조를 보여주었다. 상기 표면 적층된 GO 또는 rGO 기능성 층은 비정질 구조로서 감지하기에는 너무 얇기 때문에 XRD 분석에서 GO 또는 rGO 기능성 층에 대한 피크가 나타나지 않는다(도 2). GTO 다크 캐소드의 SEM 이미지는 얇은 GO 및 rGO 기능성 층이 TiO₂ 표면에 완전히 덮여 있음을 보여주었다(도 3). PEC CO₂RR 시스템은 광자(photon) 흡수체로서 BVO 광애노드와, 캐소드 표면으로의 양성자 전달 매체로서 애노드 구획과 캐소드 구획 사이를 분리하는 Nafion 멤브레인과 함께, GO 층의 상이한 환원 정도에 따른 4종류의 다크 캐소드인 GTO, _{0.5}GTO, ₃GTO 및 ₄GTO(도 1(b))로 구성된다. 상기 환원 그래핀 옥사이드(rGO)/TiO₂ 다크 캐소드는 각각 _{0.5}GTO, ₃GTO, ₄GTO각각에 대해 623 K에서 5%의 H₂ 기체(Ar 밸런스)를 흘려 보내면서 30 분, 3 시간, 4 시간 동안 GTO를 소성하여 얻었다. BVO 광애노드 | rGO/TiO₂ 다크 캐소드 시스템에 대한 태양광 조사의 영향을 시험하기 위해, -0.005 mA/cm²의 비전류밀도(specific current density)에서 태양광 조사가 있는 경우 또는 없는 경우의 2전극 시스템에서 광전류 밀도를 측정했다. 암(dark) 조건 하에서, BVO | _{0.5}GTO 구성에서 -0.32 V의 V_{onset}이 관찰되었다. 흥미롭게도, 1 태양광 조사(1 sun illumination) 하에서 V_{onset}이 -0.04 V로 변경되었으며, 그 결과 V_{onset}의 0.28 V 이동(shift)을 나타내었다(도 4). BVO에 1 태양광 조사에 의

한 V_{onset} 이동은 GTO 전극에 의한 환원 반응의 과전위(overpotential)를 변경하는 것에 해당하지 않지만, 이는 제안된 CO_2RR 시스템의 상대 전기화학적 반쪽-전지 반응으로서 BVO 광애노드에서 향상된 정공-전하 분리 및 물(water) 산화 반응에 대한 감소된 과전위에 해당한다 [55] [56]. BVO 광애노드에 대한 1 태양광 조사에 의해 달성된, 산화 반응에 대한 감소된 과전위는 전체 광전기화학적 CO_2RR 시스템의 더 낮은 작동 과전위를 가능하게 하여, 그 결과 V_{onset} 의 이동을 초래했다.

[0062] 2. GTO 다크 캐소드에 의한 PEC CO_2 환원

[0063] 전해질로서 0.1 M KHCO_3 용액 내에 CO_2 기체를 흐르게 하여, CO_2 의 산화-환원 과정에 대한 GTO, $_{0.5}\text{GTO}$, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 다크 캐소드의 전기화학적 특성을 선형 스위프 전압전류법(Linear Sweep voltammetry, LSV) 측정에 의해 조사하였다 (도 1(a)). 순수한 TiO_2 다크 캐소드에서 -0.08 V (vs. NHE)의 온셋(onset) 전위(V_{onset})와 비교하여, GO 기능화된 다크 캐소드의 V_{onset} 은 TiO_2 표면에 GO 층 코팅 후 0.29 V로 이동했다(도 5). GO를 rGO 기능성 층으로 환원하면 V_{onset} 이 $_{0.5}\text{GTO}$ 에 대해 0.39 V로 추가로 이동한다. 이는 rGO에서 CO_2 분자로의 전자 이동이 GO보다 낮은 과전위에서 발생함을 나타낸다. 그러나 V_{onset} 은 $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 의 경우 각각 -0.02 V 및 -0.07 V로 다시 증가했는데, 이는 작용기들의 환원으로 인해 전도대 에너지 준위가 낮아져 GTO에서 CO_2 분자로의 전자 전달을 위한 에너지 장벽이 증가했기 때문이다. 이것은 도 5와 같이 GTO 다크 캐소드의 LSV에 의해 증명되는데, TiO_2 상의 rGO 층의 열악한 전자 전도도는 환원 시간의 증가에 따른 rGO의 소수성 증가로 인해 rGO와 TiO_2 사이의 계면에서 결함(defect) 형성으로부터 유래되었음을 보여준다 [57, 58]

[0064] BVO 광애노드 | GTO 다크 캐소드 시스템 내에 흐르는 CO_2 를 사용하여 1 태양광 조사 하에서 $-0.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도가 관찰되었다(도 1b). 흥미롭게도, $_{0.5}\text{GTO}$ 다크 캐소드를 사용하여 전류 밀도는 $-0.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 증가했다. 그러나 광전류 밀도는 $_{3}\text{GTO}$ 와 $_{4}\text{GTO}$ 에서 각각 $-0.19 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 와 $-0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 $_{0.5}\text{GTO}$ 다크 캐소드가 다른 GTO 다크 캐소드와 비교하여 CO_2RR 에서 가장 낮은 과전위를 갖는다는 것을 나타낸다. CO_2RR 에 rGO를 적용하는 이전 연구에 따르면, Park et al. 및 Hsu et al.는 rGO가 촉매 부식 없이 유사한 반응 조건(0.1 M NaHCO_3 전해질 또는 pH ~5)에서 CO_2RR 동안 안정적이었다고 보고했다 [59, 60]. 유사하게, 도 6(b)의 j-t 곡선은 또한 유의미한 전류 변화가 없음을 보여주었으며, 이는 상기 제작된 GTO 압 전극이 전체 반응 기간(3 시간) 동안 안정적임을 입증하였다. 광전류 밀도에 대한 구동력을 기반으로, -0.4 V 내지 -1.2 V (vs. NHE) 범위에서 서로 다른 외부 바이어스 전위로 PEC CO_2RR 을 수행하고 생성된 액체 생성물을 GC로 정성 및 정량 분석했다.

[0065] 본원 CO_2RR 시스템에서, 7.2 분 및 7.9 분의 체류 시간으로 생성된 HCHO 및 EtOH가 각각 주요 생성물과 부생성물로서 검출되었다(도 7). HCHO 및 EtOH의 보정 곡선을 따라(도 8), 각 CO_2RR 생성물의 정량이 수행된다.

[0066] PEC CO_2RR 에 대해 -0.4 V (vs. NHE)의 바이어스 전위를 인가했을 때, GTO 다크 캐소드는 3 시간 반응 동안 $356.3 \mu\text{M}$ 의 HCHO를 생성한 반면, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 다크 캐소드 각각의 $348.5 \mu\text{M}$ 및 $84.65 \mu\text{M}$ 에 비해, $_{0.5}\text{GTO}$ 는 $438.1 \mu\text{M}$ 의 가장 높은 HCHO 생성을 보여준다. 동일한 반응 시간에서, EtOH의 생성물 농도는 각각 $26.2 \mu\text{M}$, $35.3 \mu\text{M}$, $26.4 \mu\text{M}$ 및 $27.8 \mu\text{M}$ 으로 측정되었다. -0.8 V (vs. NHE)의 외부 바이어스 전위에서, GTO, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 각각에서 $258.2 \mu\text{M}$, $294.1 \mu\text{M}$ 및 $250.4 \mu\text{M}$ 에 비하여, $_{0.5}\text{GTO}$ 에서 가장 높은 HCHO 양은 $317.5 \mu\text{M}$ 로 생성되었다. EtOH의 생성은 $_{0.5}\text{GTO}$ 에서도 $39.8 \mu\text{M}$ 으로 관찰되었다. GTO, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 는 각각 $28.4 \mu\text{M}$, $31.6 \mu\text{M}$ 및 $36.9 \mu\text{M}$ 의 EtOH를 생성했다. 외부 바이어스 전위가 -1.2 V (vs. NHE)에 적용되었을 때 HCHO의 생성물 농도는 각각 GTO, $_{0.5}\text{GTO}$, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 의 $238.5 \mu\text{M}$, $257.5 \mu\text{M}$, $261.7 \mu\text{M}$ 및 $443 \mu\text{M}$ 으로 결정되었다. GTO, $_{0.5}\text{GTO}$, $_{3}\text{GTO}$ 및 $_{4}\text{GTO}$ 는 3 시간 반응에서 각각 $40.7 \mu\text{M}$, $47.9 \mu\text{M}$, $34.3 \mu\text{M}$ 및 $42.0 \mu\text{M}$ 의 EtOH를 생성했다. 도 1(c) 및 도 1(d)에서 생성물 농도 대 적용된 외부 바이어스 전위의 플롯은 GTO, $_{0.5}\text{GTO}$ 및 $_{3}\text{GTO}$ 다크 캐소드

에서 외부 바이어스 전위가 증가함에 따라 생성된 HCHO가 점진적으로 감소함을 나타낸다. 반면, GTO 다크 캐소드의 경우 인가된 외부 바이어스 전위가 증가함에 따라 증가된 HCHO 생성물 농도가 관찰된다. 흥미롭게도 생성된 EtOH는 모든 다크 캐소드에서 인가된 외부 바이어스 전위가 증가함에 따라 점진적으로 증가한다.

[0068] 3. GTO 다크 캐소드를 사용한 CO_2RR 의 인-시츄 특성분석

[0069] 생성물 HCHO와 EtOH의 탄소 소스를 추적하기 위해, 도 9와 같이 전자 상자성 공명 분광분석법(electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR) 측정과 CO_2 로 표지된 ^{13}C 동위원소를 이용한 $^{13}\text{CO}_2$ 분석도 수행하였다. PEC CO_2RR 동안 인-시츄 특성화에 대한 이전 보고를 기반으로, CO_2 라디칼 음이온($\text{CO}_2^{\cdot-}$)의 존재는 라디칼 트래핑제(N-tert-부틸- α -페닐니트론(PBN))에 의해 포획하여 감지되었으며, 상기 트래핑제는 CO_2 라디칼 음이온을 $[\text{CO}_2^{\cdot-}\text{-PBN}]$ 착물의 형태로 포획한다 [22]. 상기 포획된 CO_2 음이온 라디칼은 CO_2RR 의 액체 연료로의 속도 결정 단계로서 rGO에서 CO_2 로의 첫 번째 전자 전달 반응에 의한 중간체이다. $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 의 EPR 신호는 BVO | 다크 캐소드의 구성에서 N_2 분위기에서 감지되지 않았다. CO_2 퍼지 조건에서 EPR 신호는 g 값이 2.006이고 분할(splitting) 상수가 45 G로 검출되었으며 이는 이전에 보고된 $[\text{CO}_2^{\cdot-}\text{-PBN}]$ s착물의 EPR 신호와 일치한다(도 2(a)) [57, 61]. 이것은, CO_2 음이온 라디칼($\text{CO}_2^{\cdot-}$)이 PEC CO_2RR 하에서 다크 캐소드의 rGO로부터 CO_2 분자로의 전자를 수용하여 생성되었음을 나타낸다.

[0070] 또한, rGO/GO 층에는 분해가능한 탄소 작용기가 있기 때문에 PEC CO_2RR 에 의해 생성된 HCHO 및 EtOH에 대한 탄소 소스의 기원은 ^{13}C 로 표지된 $^{13}\text{CO}_2$ GC-MS 분석에 의해 추적되었다.

[0071] PEC $^{13}\text{CO}_2\text{RR}$ 에 의해 발생된 HCHO는 $^{13}\text{CH=O}^+$ 이온($m/z = 30$)의 피크로도 확인되었다(도 9(b)). 생성된 EtOH는 도 8(c)에서 $^{13}\text{CH}_2\text{OH}^+$ 이온($m/z = 32$)과 $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}^+$ 이온($m/z = 45$)의 피크를 보였다. HCHO 및 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 에서 m/z 값보다 높은 각 이온의 검출된 피크는 ^{13}C EtOH 및 HCHO의 m/z 값에 대한 이전 보고와 잘 일치한다 [62, 63]. 위의 in-situ EPR 및 ^{13}C 동위원소 표지된 GC-MS 분석은 생성된 액체 생성물이 TiO_2 다크 캐소드에 코팅된 GO 또는 rGO 기능성 층과 같은 다른 탄소 소스에서 유래한 것이 아니라 퍼지된 CO_2 에서 유래되었음을 확인했다. 양성자 환원 반응에 의해 생성된 수소를 제외하고는 in-situ GC 측정에 의해 다른 기체 생성물이 검출되지 않았다. PEC CO_2RR 동안의 j-t 곡선과 함께 생성물의 패러데이 효율이 계산되어 도 9(d)에 표시되었다. 수소 기체를 포함한 생성물의 총 패러데이 효율은 상기 4종류의 다크 캐소드에서 99% 이상으로 계산되었는데, 이는 액체 생성물의 경우 HCHO와 EtOH를 제외한 다른 부산물이 발생하지 않았음을 의미하며 기체 상태 생성물로서 수소가 각각 생성됨을 의미한다. 액체 생성물의 패러데이 효율의 95% 이상이 BVO | GTO 다크 캐소드의 구성에서 얻어졌다는 점에 특히 주목해야 한다.

[0072] H_2 기체만 방출된 TiO_2 다크 캐소드에서 생성된 생성물과 비교하여, 관찰된 액체 생성물은 다중-전자 셔틀링(multi-electron shuttling) 기능을 제공할 수 있는 GTO 기능성 층의 역할에 기인한다. 생성물 선택성에 대한 반응 메커니즘은 전하 이동 열역학 및 다크 캐소드의 동역학 측면에서 전하 커패시턴스, Tafel 분석 및 TR-PL(time-resolved photoluminescence) 분석에 의해 조사되었다.

[0073] 4종류의 상기 다크 캐소드의 전하 커패시턴스는 스캔 속도에 따른 순환전압전류법(CV, cyclic voltammetry) 곡선을 측정하여 다음 식과 같이 전류밀도-전위 거동을 통해 결정하였다(도 10):

$$\frac{l_a - l_c}{2} = C_{dt} \frac{dv}{dt} \quad (\text{Equation 1})$$

[0074]

[0075] 여기서 l_a 는 애노드 전류, l_c 는 캐소드 전류, C_{dt} 는 전하 커패시턴스, dv 는 전위차, dt 는 CV 측정을 위한 스캔

속도를 의미한다. 상기 스캔 속도에서의 기울기-전류 밀도 거동의 관계가 캐소드의 C_{dt} 값[64]을 나타낸다는 것을 고려하여, 계산된 전하 커패시턴스 값은 순수(bare) TiO_2 , GTO, $_{0.5}GTO$, $_3GTO$ 및 $_4GTO$ 다크 캐소드 각각에 대해 $13.77 \mu F \cdot cm^{-2}$, $20.96 \mu F \cdot cm^{-2}$, $22.91 \mu F \cdot cm^{-2}$, $19.57 \mu F \cdot cm^{-2}$ 및 $16.18 \mu F \cdot cm^{-2}$ 로 결정되었다(도 11(a) 및 (b)).

[0076] 본 발명자들의 상기 관찰 결과는, $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드의 가장 큰 전하 커패시턴스가 다크 캐소드에서 CO_2 분자로의 가장 유리한 전하 이동을 허용하고 전자 이동을 위한 가장 낮은 과전위와 함께 가장 낮은 V_{onset} 을 구동한다는 것을 나타낸다. 이러한 경향은 다크 캐소드에서 Tafel 분석 및 TR-PL 측정의 경향과도 일치하였다. Tafel 기울기는 GTO, $_{0.5}GTO$, $_3GTO$ 및 $_4GTO$ 에 대해 각각 $-384 mV \cdot dec^{-1}$, $-206 mV \cdot dec^{-1}$, $-297 mV \cdot dec^{-1}$ 및 $-520 mV \cdot dec^{-1}$ 로 계산되었다(도 11(c)). Tafel 곡선(A)의 기울기는 전하이동계수(α)에 반비례하므로[65], Tafel 기울기에서 가장 낮은 값을 가장 큰 전하이동계수로 간주하여 이것은 상기 전자전달에 대한 가장 낮은 반응 과전위가 PEC CO_2RR 동안 $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드로부터 CO_2 분자로 구동되었음을 나타낸다.

[0077] 4 종류의 다크 캐소드에서 여기된 전자의 수명은 GTO, $_{0.5}GTO$, $_3GTO$, $_4GTO$ 에서 각각 3.4 ns, 120 ns, 3.3 ns 및 3.5 ns로 결정되었다(도 10(d)). 다크 캐소드의 여기된 전자의 수명은 도 11(e)의 2D TR-PL 이미지와 도 12의 자세한 TR-PL 감쇠 곡선으로 조사되었다.

[0079] 4. GTO 다크 캐소드를 이용한 선택적 PEC CO_2RR 에 대한 가능한 메커니즘

[0080] $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드에 대한 위의 통합적 관찰은 낮은 반응 과전위로 전자 전달에 가장 유리한 조건을 허용하여, 이것은 가장 큰 커패시턴스와 더 높은 전류 밀도를 초래했다. 이는 $BVO | _{0.5}GTO$ 다크 캐소드의 시스템에서 더 긴 수명과 더 많은 상대적 여기 전자에 기인한다.

[0081] $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드가 GTO 다크 캐소드 중에서 유리한 전자전달 반응 과전위를 나타냈음에도 불구하고, $_3GTO$ 다크 캐소드가 CO_2RR 생성물에서 가장 높은 패러데이 효율(> 95%)을 보인 반면, 수소 발생 반응은 $_{0.5}GTO$ 다크 캐소드에서 패러데이 효율의 20% 이상을 차지하였다. TiO_2 다크 캐소드에서 GTO 기능성 층의 환원 정도에 따른 CO_2RR 생성물 선택성의 이유를 알아보기 위해, XPS 분석을 통해 다크 캐소드에서 GO의 환원 정도를 조사하였다. rGO 기능성 층에서 환원 정도가 증가함에 따라, C-O 대 C-C 결합의 피크 강도 비율이 감소하였으며, 이 비율은 GTO 다크 캐소드에서 0.715, $_{0.5}GTO$, $_3GTO$ 및 $_4GTO$ 에서 각각 0.419, 0.350 및 0.190으로 계산되었다(도 13). GO 층이 rGO 기능성 층으로 환원된 결과, GO의 산소 원자 수가 감소하고 무산소 C 원자를 갖는 sp^2 하이브리드 탄소의 방향족 고리에서 π -전자 비편재화가 증가하도록 유도되었다 [66]. 더욱이, 증가된 π -전자 비편재화는 환원된 GTO 캐소드의 전도대 에너지 준위를 낮추는 결과를 가져왔다 [67, 68]. 도 14와 같이 UV-Vis 및 UPS 측정 결과에 기초한 GTO 다크 캐소드의 전도대 에너지 위치에 따르면 GO의 환원도가 증가할수록 전도대 최소(CBM, conduction band minimum) 에너지 준위는 낮아지지만 포름알데하이드(-0.48 V vs. NHE) 및 에탄올(-0.33 V vs. NHE)로의 CO_2 의 표준 환원 전위보다 더 높은 에너지 수준에서(도 15) 여전히 유지되고 있다. 이전에 보고된 아나타제 TiO_2 (~4.5 eV)[69] 및 rGO(~4.3 eV)의 일함수[70]를 고려하면, TiO_2 보다 rGO의 더 낮은 일함수 값은 쇼트키 접합(schottky junction)을 통해 TiO_2 층에서 rGO 층으로 전자 이동을 가능하게 하여, rGO/ TiO_2 다크 캐소드에서 rGO 층 표면에 전자를 축적하며, 이것은 도 15에서 rGO/ TiO_2 다크 캐소드의 밴드 에너지 위치와 잘 일치한다 [71-73].

[0082] 또한, 표면 축적 전자에 의해 야기되는 표면 rGO/ TiO_2 다크 캐소드의 더 높은 전자 밀도는 더 높은 C_{dt} 값과 TR-PL 결과에 대한 이유를 설명한다.

[0083] 그러나 포름알데하이드와 에탄올의 표준환원전위가 상기 반응 경향을 나타내더라도, CO_2RR 생성물의 자유 에너지 준위는 CO_2RR 에서 생성물 선택성에 관여하며, 이는 도 1에서 CO_2RR 액체 생성물 분포로 나타내었다. Calvo et al.에 의해 소개된 전자 반응물의 좌표 곡선 대 자유 에너지에 대한 전극 전위의 영향에 대한 이론, 그리고 다

중 전자 및 다중 양성자 관련 CO₂RR의 Latimer-Frost 다이어그램을 기반으로 하여 상기 생성된 생성물의 자유 에너지 준위를 계산하고 도 16의 스킴 (a)에 표시했다 [74]. 청색 선은 각 CO₂ 환원 생성물의 상대 자유 에너지 수준에 해당하고 적색 점선은 표준 환원 전위에 해당한다. 모든 CO₂RR 생성물의 경우, 자유 에너지를 초기 반응물 CO₂로부터 추가된 전자 수로 나눈 값이 이를 생성하기 위한 고유 열역학적 과전위를 결정한다. 예를 들어, CO₂RR의 Latimer-Frost 다이어그램을 따르면, PEC CO₂RR 동안 다크 캐소드의 전도대 에너지 준위 결정에 대한 스킴에 나타난 것과 같이, 포름알데하이드는 1.92 eV의 상대 자유 에너지를 가져 -0.48 V vs. RHE의 표준 환원 전위의 전자 4개가 필요한 반면, 에탄올은 3.96 eV의 상대 자유 에너지를 가져 -0.33 V vs. RHE의 표준 환원 전위의 12개가 필요하다 (도 16의 스킴 2(b)). 간단히 말해서, 생성된 광전자(photoelectron)는 BVO 광애노드에서 다크 캐소드로 수송되었으며, 상기 광애노드의 CBM에 추가로 인가된 바이어스 전위의 에너지를 갖는다. 다음과 같이, 인가 전위가 증가함에 따라 생성되는 EtOH의 양은 꾸준히 증가하는 반면, ₄GTO를 제외하고 생성된 HCHO의 양은 꾸준히 감소한다. 이러한 결과는 GTO, _{0.5}GTO 및 ₃GTO 다크 캐소드의 상대 전도대 전자 에너지 준위가 HCHO의 상대 자유 에너지와 EtOH의 상대 자유 에너지 사이에 위치하지만, ₄GTO 다크 캐소드에서 전자의 상대 에너지는 여전히 HCHO의 자유 에너지 미만으로 유지되고 있음을 나타낸다. 이 결과에 기초하여, 인가된 바이어스 전위가 증가함에 따라 전자의 상대 에너지가 HCHO 생성의 상대 에너지보다 높기 때문에, 인가된 바이어스 전위가 증가함에 따라 GTO, _{0.5}GTO 및 ₃GTO 다크 캐소드에서 HCHO 생성량이 감소한다. 그러나 ₄GTO 다크 캐소드의 경우 인가된 바이어스 전위가 증가하면 HCHO 생성의 상대 자유 에너지에 대하여 전자 에너지 준위가 더 가까워져, 인가된 바이어스 전위가 증가함에 따라 HCHO 생성량이 증가한다. 이러한 경향은 EtOH 생성에서도 잘 일치하는데, 모든 다크 캐소드에서 전자의 상대 자유 에너지 준위가 EtOH 생성의 상대 자유 에너지보다 낮기 때문에, 생성된 EtOH 양은 인가된 바이어스 전위가 증가함에 따라 꾸준히 증가한다.

[0084] 이러한 결과는 HCHO와 EtOH 사이의 생성된 생성물의 CO₂ 환원 효율과 선택성이 다크 캐소드의 전자의 상대 자유 에너지 준위와 관련이 있음을 나타낸다. 위의 결과는 CO₂RR에 대한 생성물 선택성이 인가된 바이어스 전위 및 캐소드의 CBM과 결합하여 상대 전자 자유 에너지에 의해 결정된다는 것을 입증했다. 그러나, _{0.5}GTO 다크 캐소드 시스템에서 낮은 반응 과전위와 긴 전자 수명으로서 관찰된 과잉 전자 수송 효율은, CO₂RR보다 더 유리한 양성자 환원 반응을 유도하여, 다른 다크 캐소드보다 많은 양의 생성물을 생성했음에도 불구하고 CO₂RR 생성물의 낮은 패러데이 효율을 보였다.

[0085] BVO | 다크 캐소드의 구성에서 in-situ 특성분석에 기초하여, HCHO와 EtOH의 C1과 C2 화학 물질들 사이의 생성물 선택성에 대한 메커니즘은 도 17의 스킴과 같이 제안되었다. 초기에, BVO 광애노드로부터 광자-유도 여기 전자는 광애노드의 CBM을 기준으로 인가된 바이어스 전위의 에너지에 의해 외부 와이어를 통해 수송되며, 이는 GTO 다크 캐소드의 GO 또는 rGO 층 표면으로 전자 전달을 용이하게 한다(도 17의 스킴 (a)). 그 후, 상기 캐소드의 GO 또는 rGO 층에 있는 전자가 전극 표면에서 전극 표면에 흡착되어 있는 CO₂ 분자로 이동하여, CO₂ 라디칼 음이온(CO₂^{•-})이 형성된다 (도 17의 스킴 (b)). 상기 캐소드액(catholyte) 중 양성자는 양성자 전달과 함께 전자 전달 단계를 따라 CO₂ 음이온 라디칼로 전달되어 CHO 라디칼을 형성하며 이 단계에서 C₁-C₂ 경로가 분할된다(도 17의 스킴 (c)). 더 높은 인가 전위를 갖는 생성 경로는 열역학적으로 더 유리한 수소 발생 반응을 수용하기 때문에, 수소 발생으로 인한 캐소드액에서 양성자 결핍 조건 및 긴 수명 및 풍부한 CO₂ 음이온 라디칼 중간체(CO₂^{•-})는 이전 연구에서 보고된 에탄올과 같은 C₂ 분자 생성을 위한 C-C 이량체화로 이어진다(도 17의 스킴 (d)) [22]. 그러나 에탄올의 상대 자유 에너지 준위는 포름알데하이드보다 훨씬 높기 때문에, 전자를 전달하는 상대 자유 에너지 준위는 상기 다크 캐소드에서 형성되는 포름알데하이드의 상대 자유 에너지 준위에 더 적합하다. 따라서, CHO 라디칼에 양성자 결합 전자 전달은 포름알데하이드와 같은 단순한 C₁ 생성물의 생성을 유도한다(도 11(e)).

[0087] 결론적으로, 본원은 광애노드와 다크 캐소드, (040) 결정면 엔지니어링된 BiVO₄ 광애노드 | rGO 기능성 층이 코팅된 TiO₂ 다크 캐소드를 도입하여 PEC CO₂RR의 제어 경로를 확인하였다. 광애노드 | 다크 캐소드에서 PEC CO₂RR

은, 표준 환원 전위 대신에, 광애노드와 다크 캐소드의 CBM 대 생성되는 화학 물질들의 상대적 자유에너지에 기초하여 rGO의 환원 정도와 외부 바이어스 전위 사이의 조합된 요인들에 의해 수행되었다. 수성 CO₂RR의 부반응으로서 H₂ 발생 반응을 제외하고, CO₂ 환원에 의한 액체 탄화수소 생성은 주로 다크 캐소드의 rGO 기능성 층에 의해 영향을 받았다. 3GTO 캐소드는 다크 캐소드로부터 표면에 흡착된 CO₂ 분자로의 효율적인 다중 전자 수송을 허용하여 PEC CO₂RR에서 액체 생성물로의 가장 높은 패러데이 효율(~ 95%)을 수득하였다. 인-시츄 모니터링에 의하면, 상기 다크 캐소드는 큰 전하 커패시턴스와 빠른 전하 이동 동역학을 제공하여 고유한 액체 연료 생성물로서 C₁ 및 C₂ 화학 물질인 HCHO 및 EtOH를 생성한다. 본원은, 환원 전위 조정에 의해 액체 화학 물질에 대한 생성물 선택성을 달성하기 위해, PEC CO₂ 환원 경로 제어의 새로운 관점을 제안한다.

[0089] 참고문헌:

- [0090] [1] T.J. Crowley, R.A. Berner, CO₂ and Climate Change, *Science*, 292 (2001) 870-872.
- [0091] [2] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *PNAS*, 103 (2006) 15729-15735.
- [0092] [3] Z.D. Dong, L.J. Long, Q.S. Zhang, Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 3423-3452.
- [0093] [4] S.M. Lee, H. Lee, J. Kim, S.H. Ahn, S.T. Chang, All-water-based solution processed Ag nanofilms for highly efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to CO, *Appl. Catal. B-Environ.*, 259 (2019) 118045.
- [0094] [5] Q. Zhang, M. Mao, Y. Li, Y. Yang, H. Huang, Z. Jiang, Q. Hu, S. Wu, X. Zhao, Novel photoactivation promoted light-driven CO₂ reduction by CH₄ on Ni/CeO₂ nanocomposite with high light-to-fuel efficiency and enhanced stability, *Appl. Catal. B-Environ.*, 239 (2018) 555-564.
- [0095] [6] M.J. Kang, Y.S. Kang, Efficient Approaches on Photochemical CO₂ Reduction to Alcohol by Solar Light with Functional Multi-layered Membrane Catalysts, *MRS Adv.*, 3 (2018) 3271-3280.
- [0096] [7] J.H. Kim, G. Magesh, H.J. Kang, M. Banu, J.H. Kim, J. Lee, J.S. Lee, Carbonate-coordinated cobalt co-catalyzed BiVO₄/WO₃ composite photoanode tailored for CO₂ reduction to fuels, *Nano Energy*, 15 (2015) 153-163.
- [0097] [8] Z.-j. Wang, H. Song, H. Pang, Y. Ning, T.D. Dao, Z. Wang, H. Chen, Y. Weng, Q. Fu, T. Nagao, Y. Fang, J. Ye, Photo-assisted methanol synthesis via CO₂ reduction under ambient pressure over plasmonic Cu/ZnO catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 250 (2019) 10-16.
- [0098] [9] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*, 277 (1979) 637-638.
- [0099] [10] A. Meng, B. Cheng, H. Tan, J. Fan, C. Su, J. Yu, TiO₂/polydopamine S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced CO₂-reduction selectivity, *Appl. Catal. B: Environ.*, 289 (2021) 120039.
- [0100] [11] S. Ali, J. Lee, H. Kim, Y. Hwang, A. Razzaq, J.-W. Jung, C.-H. Cho, S.-I. In, Sustained, photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ in a continuous flow reactor by earth-abundant materials: Reduced titania-Cu₂O Z-scheme heterostructures, *Appl. Catal. B: Environ.*, 279 (2020) 119344.
- [0101] [12] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, Electrochemical CO₂ reduction on a glassy carbon electrode under high pressure, *J. Electroanal. Chem.*, 421 (1997) 1-4.
- [0102] [13] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO₃ Media, *J. Electrochem. Soc.*, 137

(1990) 1772-1778.

- [0103] [14] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, M. Watanabe, High Efficiency Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide under High Pressure on a Gas Diffusion Electrode Containing Pt Catalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L57-L59.
- [0104] [15] R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, Y. Nakato, An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 974-980.
- [0105] [16] Y. Xu, Y. Jia, Y. Zhang, R. Nie, Z. Zhu, J. Wang, H. Jing, Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over the multi-functionalized TiO₂ photocathodes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 205 (2017) 254-261.
- [0106] [17] J.C. Cardoso, S. Stulp, J.F. de Brito, J.B.S. Flor, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, *Appl. Catal. B: Environ.*, 225 (2018) 563-573.
- [0107] [18] W. Sheng, S. Kattel, S. Yao, B. Yan, Z. Liang, C.J. Hawxhurst, Q. Wu, J.G. Chen, Electrochemical reduction of CO₂ to synthesis gas with controlled CO/H₂ ratios, *Energy Environ. Sci.*, 10 (2017) 1180-1185.
- [0108] [19] W. Ju, A. Bagger, X. Wang, Y. Tsai, F. Luo, T. Möller, H. Wang, J. Rossmeisl, A.S. Varela, P. Strasser, Unraveling Mechanistic Reaction Pathways of the Electrochemical CO₂ Reduction on Fe-N-C Single-Site Catalysts, *ACS Energy Lett.*, 4 (2019) 1663-1671.
- [0109] [20] T.-T. Li, B. Shan, T.J. Meyer, Stable Molecular Photocathode for Solar-Driven CO₂ Reduction in Aqueous Solutions, *ACS Energy Lett.*, 4 (2019) 629-636.
- [0110] [21] W.-H. Cheng, M.H. Richter, M.M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H.A. Atwater, H.-J. Lewerenz, Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency, *ACS Energy Lett.*, 3 (2018) 1795-1800.
- [0111] [22] M.J. Kang, C.W. Kim, A.U. Pawar, H.G. Cha, S. Ji, W.-B. Cai, Y.S. Kang, Selective Alcohol on Dark Cathodes by Photoelectrochemical CO₂ Valorization and Their In Situ Characterization, *ACS Energy Lett.*, 4 (2019) 1549-1555.
- [0112] [23] J.Y. Kim, C.H. Ryu, J.H. Lee, A.U. Pawar, W.-D. Jang, Y.S. Kang, H.S. Ahn, Electrodeposited CuAgHg Multimetallic Thin Films for Improved CO₂ Conversion: the Dramatic Impact of Hg Incorporation on Product Selectivity, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 6670-6677.
- [0113] [24] Y. Liu, D. Shen, Q. Zhang, Y. Lin, F. Peng, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction in H₂O vapor by atomically thin Bi₂WO₆ nanosheets with hydrophobic and nonpolar surface, *Appl. Catal. B-Environ.*, 283 (2021) 119630.
- [0114] [25] X. Jiang, X. Wang, Z. Liu, Q. Wang, X. Xiao, H. Pan, M. Li, J. Wang, Y. Shao, Z. Peng, Y. Shen, M. Wang, A highly selective tin-copper bimetallic electrocatalyst for the electrochemical reduction of aqueous CO₂ to formate, *Appl. Catal. B-Environ.*, 259 (2019) 118040.
- [0115] [26] W. Zhu, S. Kattel, F. Jiao, J.G. Chen, Shape-Controlled CO₂ Electrochemical Reduction on Nanosized Pd Hydride Cubes and Octahedra, *Adv. Ener. Mater.*, 9 (2019) 1802840.
- [0116] [27] Z. Zhang, J. Xiao, X.-J. Chen, S. Yu, L. Yu, R. Si, Y. Wang, S. Wang, X. Meng, Y. Wang, Z.-Q. Tian, D. Deng, Reaction Mechanisms of Well-Defined Metal-N₄ Sites in Electrocatalytic CO₂ Reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 16339-16342.

- [0117] [28] M.T. Tang, H. Peng, P.S. Lamoureux, M. Bajdich, F. Abild-Pedersen, From electricity to fuels: Descriptors for C₁ selectivity in electrochemical CO₂ reduction, *Appl. Catal. B-Environ.*, 279 (2020) 119384.
- [0118] [29] W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, S. Yan, S. Bao, X. Wang, M. Xiao, Z. Zou, An In Situ Simultaneous Reduction-Hydrolysis Technique for Fabrication of TiO₂-Graphene 2D Sandwich-Like Hybrid Nanosheets: Graphene-Promoted Selectivity of Photocatalytic-Driven Hydrogenation and Coupling of CO₂ into Methane and Ethane, *Adv. Fun. Mater.*, 23 (2013) 1743-1749.
- [0119] [30] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 7372-7408.
- [0120] [31] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions, *Mater. Today*, 32 (2020) 222-243.
- [0121] [32] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, X. Chen, Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels, *Chem. Rev.*, 119 (2019) 3962-4179.
- [0122] [33] D. Astruc, Electron transfer and radical processes in transition-metal chemistry, VHC Publishers Inc, New York 1995.
- [0123] [34] J. Schneider, H. Jia, J.T. Muckerman, E. Fujita, Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 2036-2051.
- [0124] [35] Y. Liu, Y. Zhang, K. Cheng, X. Quan, X. Fan, Y. Su, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhang, H. Yu, M.R. Hoffmann, Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 15607-15611.
- [0125] [36] A.K. Singh, J.H. Montoya, J.M. Gregoire, K.A. Persson, Robust and synthesizable photocatalysts for CO₂ reduction: a data-driven materials discovery, *Nat. Comm.*, 10 (2019) 443.
- [0126] [37] D. Yang, Q. Zhu, C. Chen, H. Liu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, S. Liu, B. Han, Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts, *Nat. Comm.*, 10 (2019) 677.
- [0127] [38] M.Z. Ertem, S.J. Konezny, C.M. Araujo, V.S. Batista, Functional Role of Pyridinium during Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ on Pt(111), *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 745-748.
- [0128] [39] Y. Tomita, S. Teruya, O. Koga, Y. Hori, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Platinum Electrode in Acetonitrile-Water Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4164-4167.
- [0129] [40] G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru(II)-Re(I) Complex Photocatalyst and a CoOx/TaON Photoanode, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 14152-14158.
- [0130] [41] J. Rosen, G.S. Hutchings, Q. Lu, S. Rivera, Y. Zhou, D.G. Vlachos, F. Jiao, Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Nanostructured Ag Surfaces, *ACS Catal.*, 5 (2015) 4293-4299.
- [0131] [42] D.A. Vermaas, W.A. Smith, Synergistic Electrochemical CO₂ Reduction and Water Oxidation with a Bipolar Membrane, *ACS Energy Lett.*, 1 (2016) 1143-1148.
- [0132] [43] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7050-7059.
- [0133] [44] D. Raciti, C. Wang, Recent Advances in CO₂ Reduction Electrocatalysis on Copper, *ACS Energy*

Lett., 3 (2018) 1545-1556.

- [0134] [45] Y. Wang, J. Liu, Y. Wang, Y. Wang, G. Zheng, Efficient solar-driven electrocatalytic CO₂ reduction in a redox-medium-assisted system, Nat. Comm., 9 (2018) 5003.
- [0135] [46] R. Kortlever, I. Peters, S. Koper, M.T.M. Koper, Electrochemical CO₂ Reduction to Formic Acid at Low Overpotential and with High Faradaic Efficiency on Carbon-Supported Bimetallic Pd-Pt Nanoparticles, ACS Catal., 5 (2015) 3916-3923.
- [0136] [47] M. Watanabe, M. Shibata, A. Kato, M. Azuma, T. Sakata, Design of Alloy Electrocatalysts for CO₂ Reduction: III . The Selective and Reversible Reduction of on Cu Alloy Electrodes, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3382-3389.
- [0137] [48] W. Zhu, L. Zhang, P. Yang, C. Hu, H. Dong, Z.-J. Zhao, R. Mu, J. Gong, Formation of Enriched Vacancies for Enhanced CO₂ Electrocatalytic Reduction over AuCu Alloys, ACS Energy Lett., 3 (2018) 2144-2149.
- [0138] [49] S. Sun, Q. An, M. Watanabe, J. Cheng, H. Ho Kim, T. Akbay, A. Takagaki, T. Ishihara, Highly correlation of CO₂ reduction selectivity and surface electron Accumulation: A case study of Au-MoS₂ and Ag-MoS₂ catalyst, Appl. Catal. B-Environ., 271 (2020) 118931.
- [0139] [50] X. An, K. Li, J. Tang, Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂, ChemSusChem, 7 (2014) 1086-1093.
- [0140] [51] M.A. Velasco-Soto, S.A. Perez-Garcia, J. Alvarez-Quintana, Y. Cao, L. Nyborg, L. Licea-Jimenez, Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents, Carbon, 93 (2015) 967-973.
- [0141] [52] C.W. Kim, Y.S. Son, M.J. Kang, D.Y. Kim, Y.S. Kang, (040)-Crystal Facet Engineering of BiVO₄ Plate Photoanodes for Solar Fuel Production, Adv. Ener. Mater., 6 (2016) 1501754.
- [0142] [53] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, Nat. Nanotech., 4 (2009) 217.
- [0143] [54] X. Chang, T. Wang, P. Zhang, Y. Wei, J. Zhao, J. Gong, Stable Aqueous Photoelectrochemical CO₂ Reduction by a Cu₂O Dark Cathode with Improved Selectivity for Carbonaceous Products, Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 8840-8845.
- [0144] [55] T.W. Kim, K.-S. Choi, Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting, Science, 343 (2014) 990-994.
- [0145] [56] H.G. Cha, K.S. Choi, Combined Biomass Valorization and Hydrogen Production in a Photoelectrochemical Cell, Nat. Chem., 7 (2015) 328.
- [0146] [57] Y. Te-Fu, S. Jhih-Ming, C. Ching, C. Ting-Hsiang, T. Hsisheng, Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water, Adv. Fun. Mater., 20 (2010) 2255-2262.
- [0147] [58] D. Chen, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, Energy Environ. Sci., 6 (2013) 1362-1387.
- [0148] [59] H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin, K.-H. Chen, Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion, Nanoscale, 5 (2013) 262-268.
- [0149] [60] H.R. Park, A.U. Pawar, U. Pal, T. Zhang, Y.S. Kang, Enhanced solar photoreduction of CO₂ to

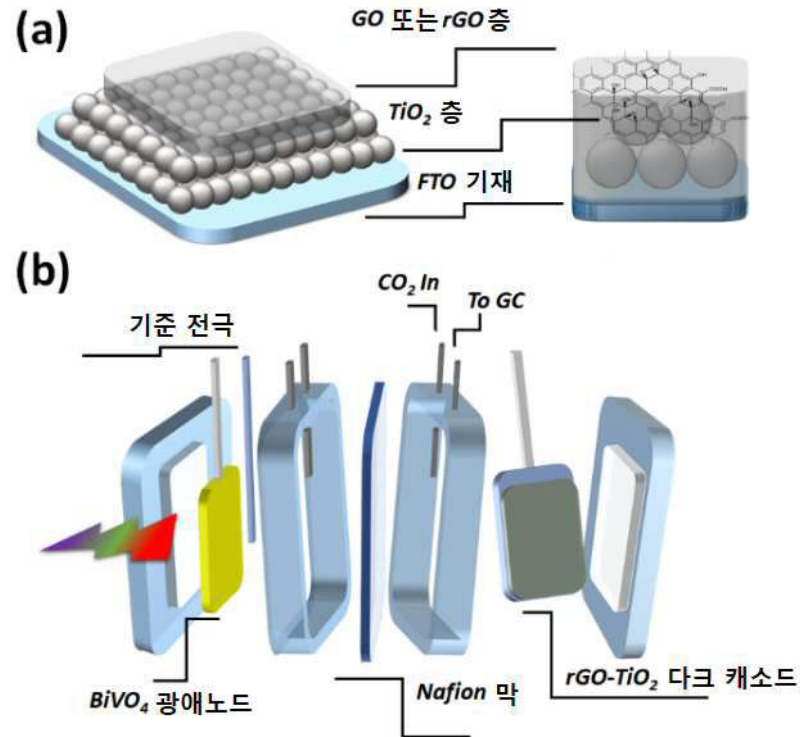
liquid fuel over rGO grafted NiO-CeO₂ heterostructure nanocomposite, Nano Energy, 79 (2021) 105483.

- [0150] [61] L.B. LaCagnin, H.D. Connor, R.P. Mason, R.G. Thurman, The carbon dioxide anion radical adduct in the perfused rat liver: relationship to halocarbon-induced toxicity, Mol. Pharmacol., 33 (1988) 351-357.
- [0151] [62] R.L. Cordell, H. Pandya, M. Hubbard, M.A. Turner, P.S. Monks, GC-MS analysis of ethanol and other volatile compounds in micro-volume blood samples—quantifying neonatal exposure, Anal. Bioanal. Chem., 405 (2013) 4139-4147.
- [0152] [63] Y.X. Yu, S. Wen, Y.L. Feng, X.H. Bi, X.M. Wang, P.A. Peng, G.Y. Sheng, J.M. Fu, Development of a Compound-Specific Carbon Isotope Analysis Method for Atmospheric Formaldehyde via NaHSO₃ and Cysteamine Derivatization, Anal. Chem., 78 (2006) 1206-1211.
- [0153] [64] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nat. Mater., 7 (2008) 845.
- [0154] [65] D.S. Gnanamuthu, J.V. Petrocelli, A Generalized Expression for the Tafel Slope and the Kinetics of Oxygen Reduction on Noble Metals and Alloys, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 1036-1041.
- [0155] [66] M. Lundie, Z. Sljivancanin, S. Tomic, Electronic and optical properties of reduced graphene oxide, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 7632-7641.
- [0156] [67] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide, Nano Lett., 9 (2009) 1058-1063.
- [0157] [68] S. Ye, J. Feng, P. Wu, Deposition of Three-Dimensional Graphene Aerogel on Nickel Foam as a Binder-Free Supercapacitor Electrode, ACS Appl. Mater. Inter., 5 (2013) 7122-7129.
- [0158] [69] V. Mansfeldova, M. Zlamalova, H. Tarabkova, P. Janda, M. Vorokhta, L. Piliiai, L. Kavan, Work Function of TiO₂ (Anatase, Rutile, and Brookite) Single Crystals: Effects of the Environment, J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 1902-1912.
- [0159] [70] L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galiotis, D. Tasis, Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films, J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 281-290.
- [0160] [71] Y. Gao, Z. Wang, L. Chen, Workfunction, a new viewpoint to understand the electrolyte/electrode interface reaction, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 23420-23425.
- [0161] [72] J. Freitag, D.W. Bahnemann, Influence of the Metal Work Function on the Photocatalytic Properties of TiO₂ Layers on Metals, ChemPhysChem, 16 (2015) 2670-2679.
- [0162] [73] Y. Xia, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, G. Liu, Unraveling Photoexcited Charge Transfer Pathway and Process of CdS/Graphene Nanoribbon Composites toward Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution, Small, 15 (2019) 1902459.
- [0163] [74] E. Calvo, Fundamentals. The current - potential relationship. In: Bard AJ, Stratmann M, Gileadi E, Urbakh M (eds) Encyclopedia of electrochemistry, thermodynamics and electrified interfaces. 1:3, Wiley2002.
- [0165] 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.
- [0166] 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 해

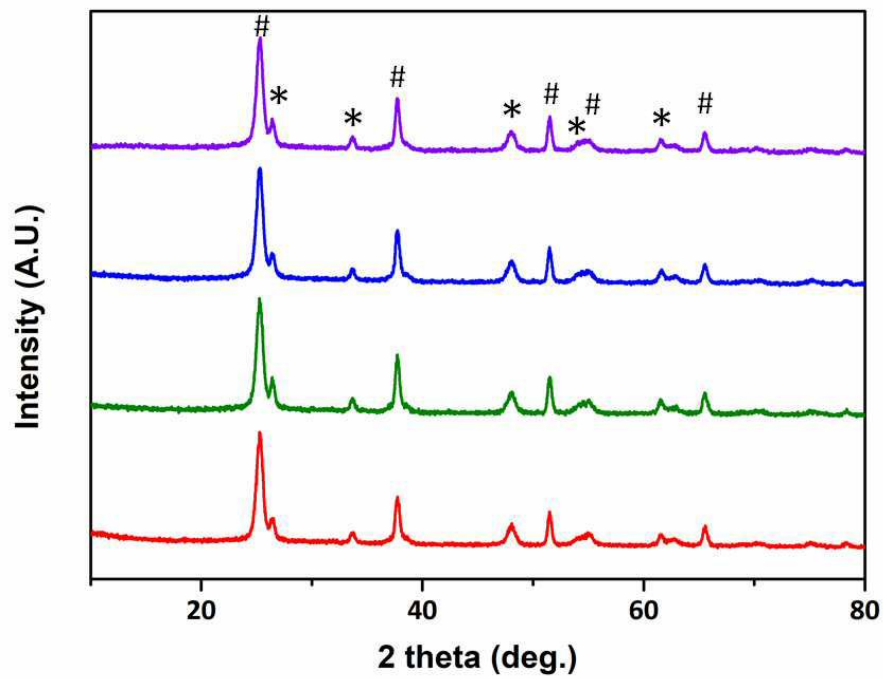
석되어야 한다.

도면

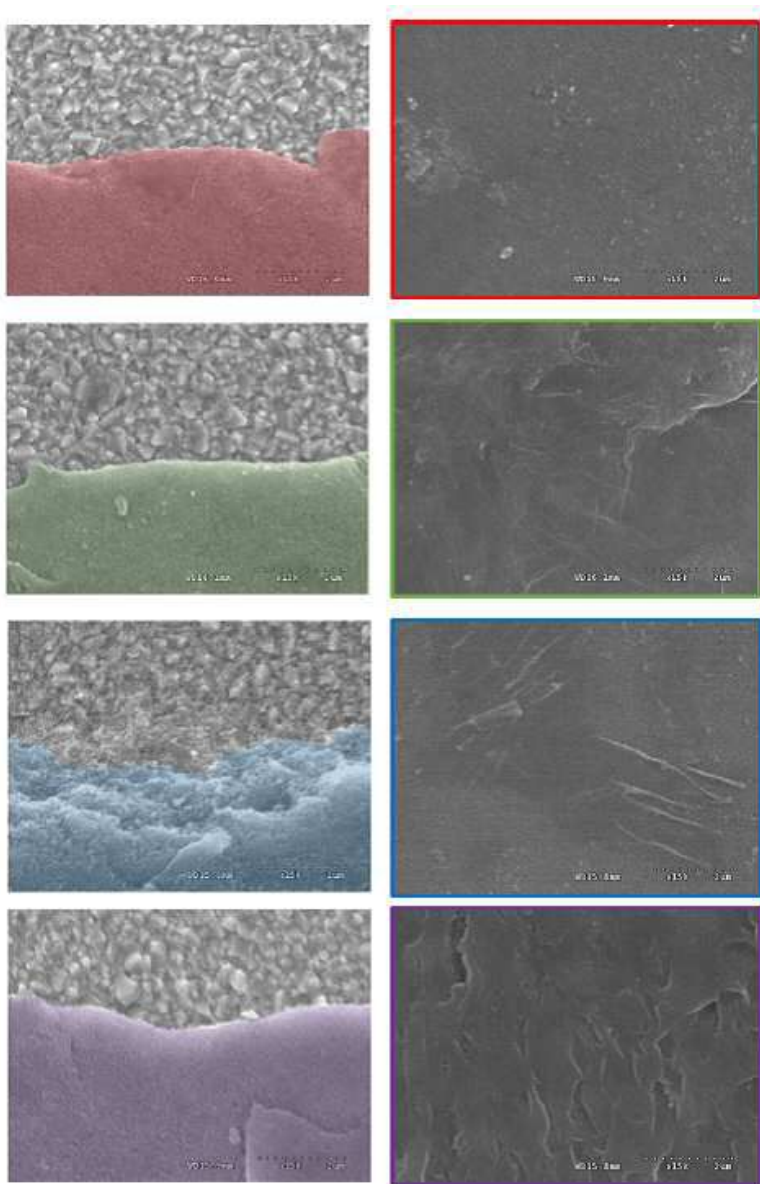
도면1



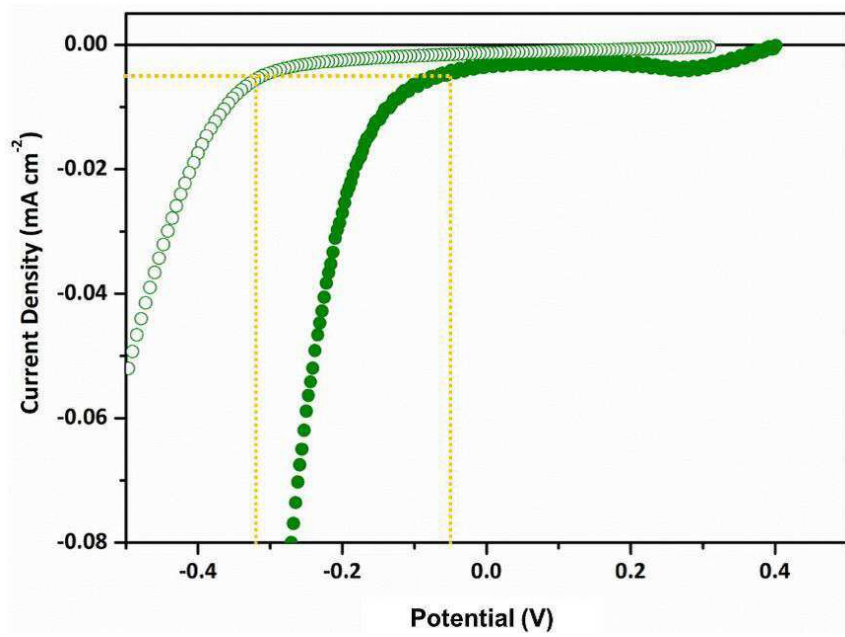
도면2



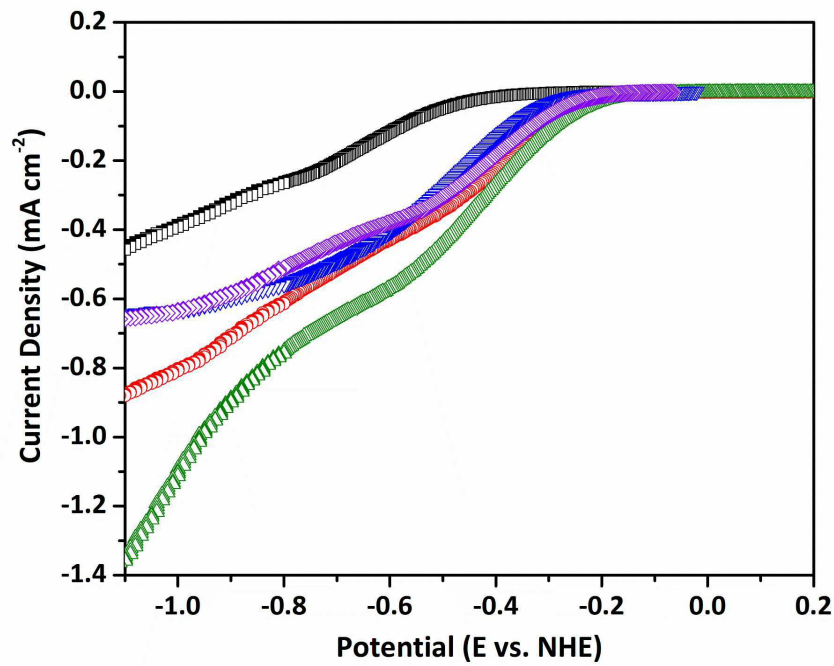
도면3



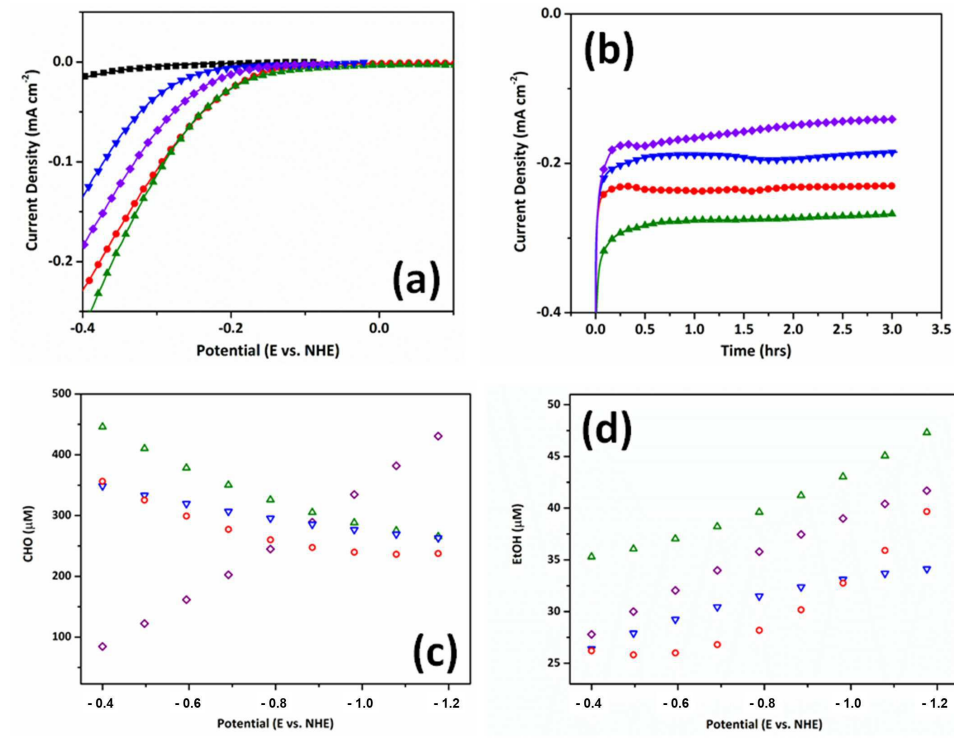
도면4



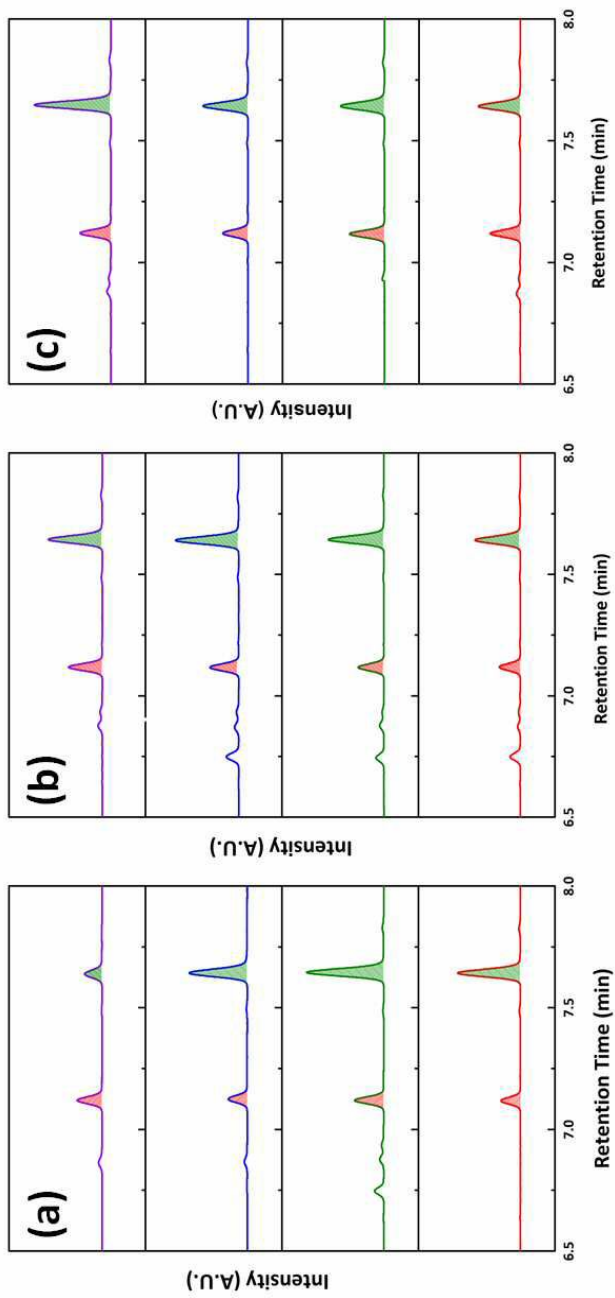
도면5



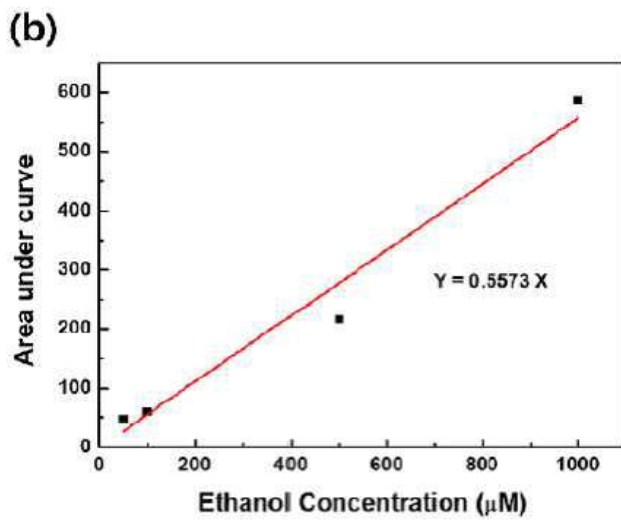
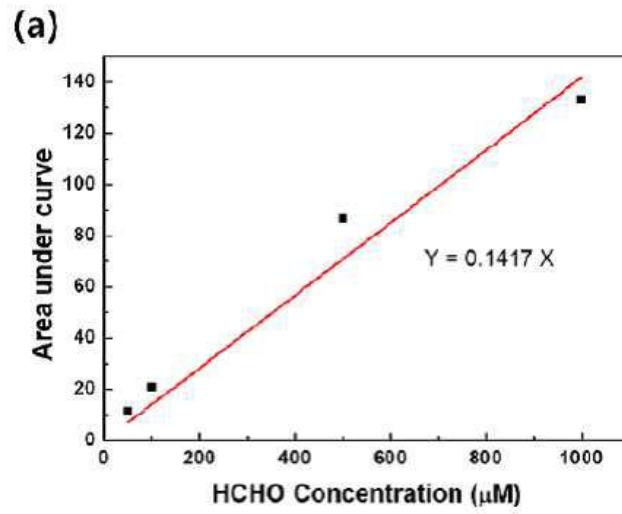
도면6



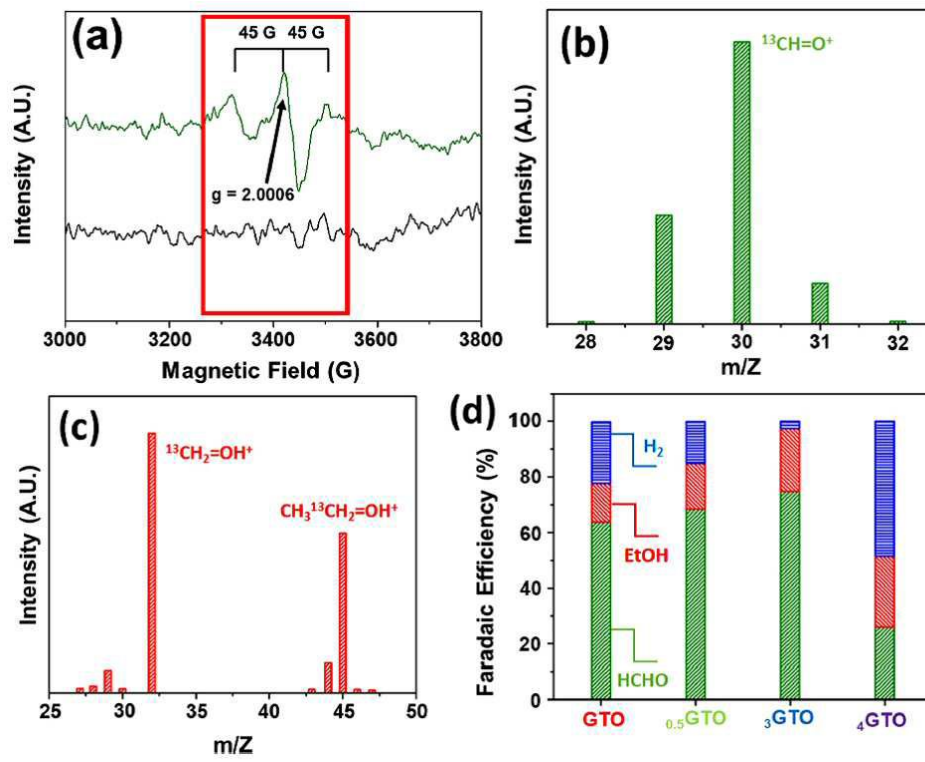
도면7



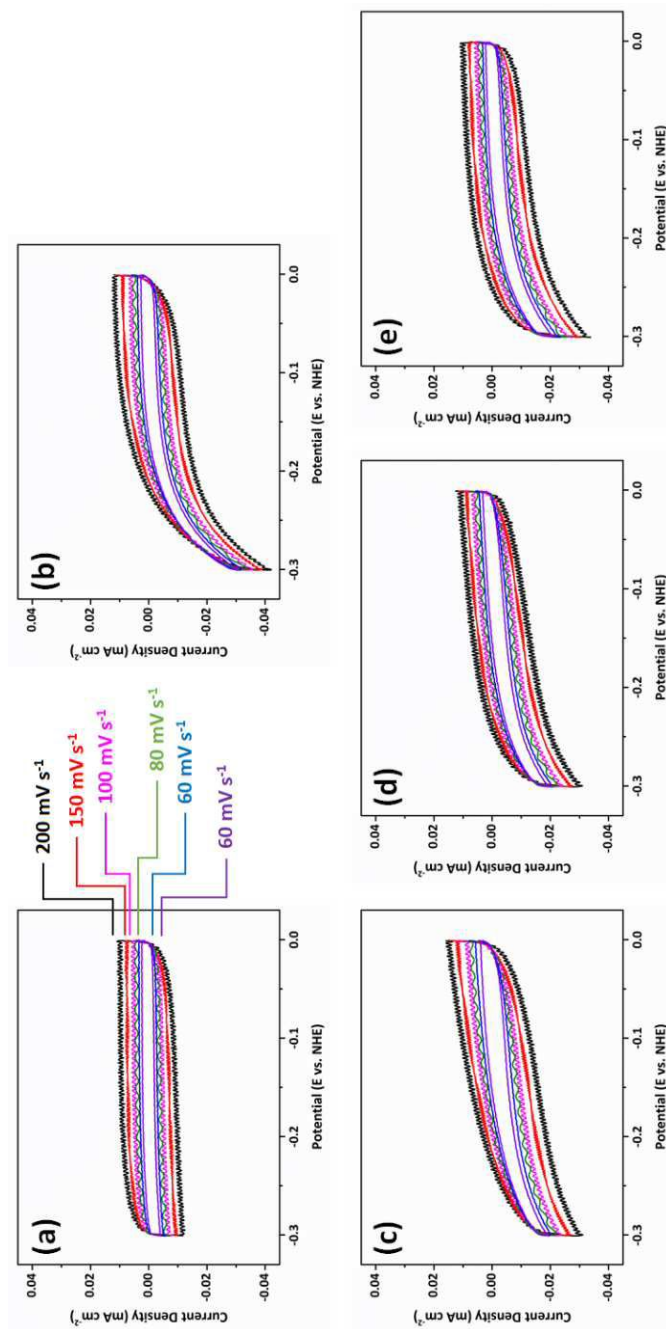
도면8



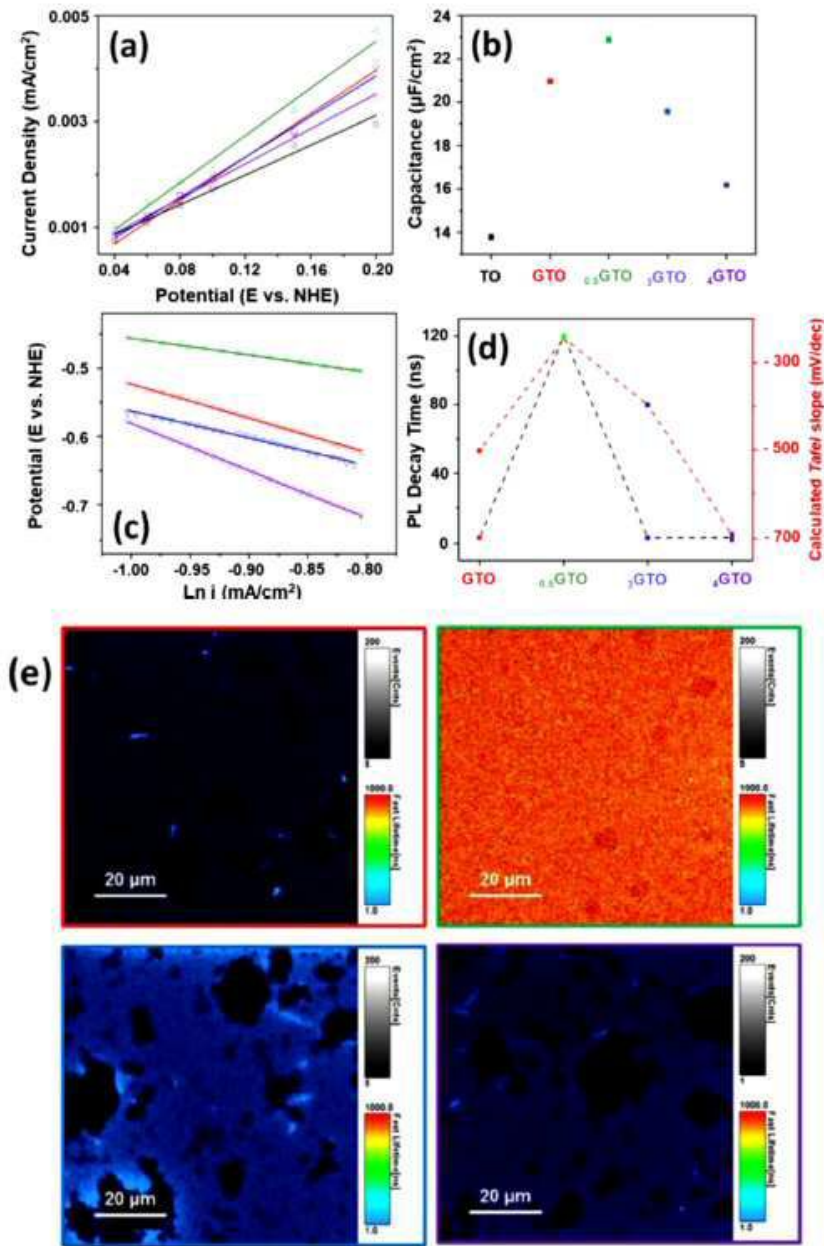
도면9



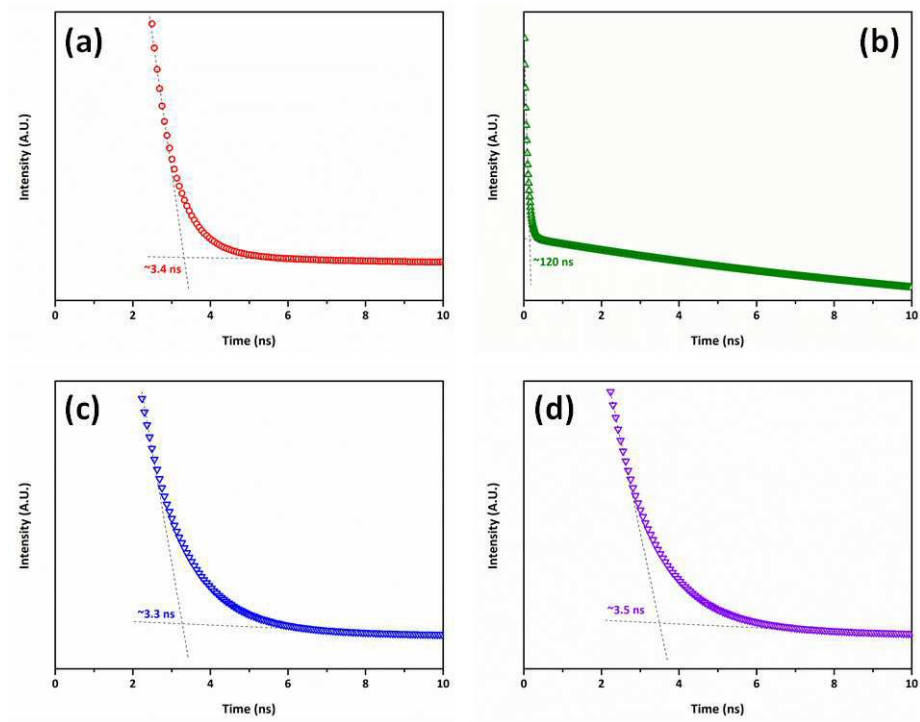
도면10



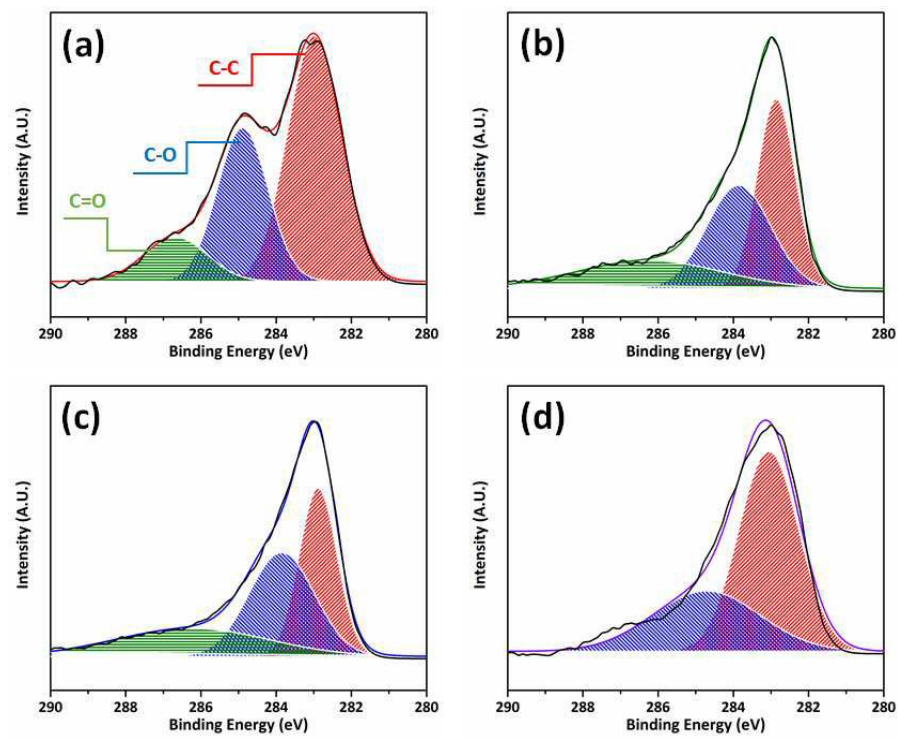
도면11



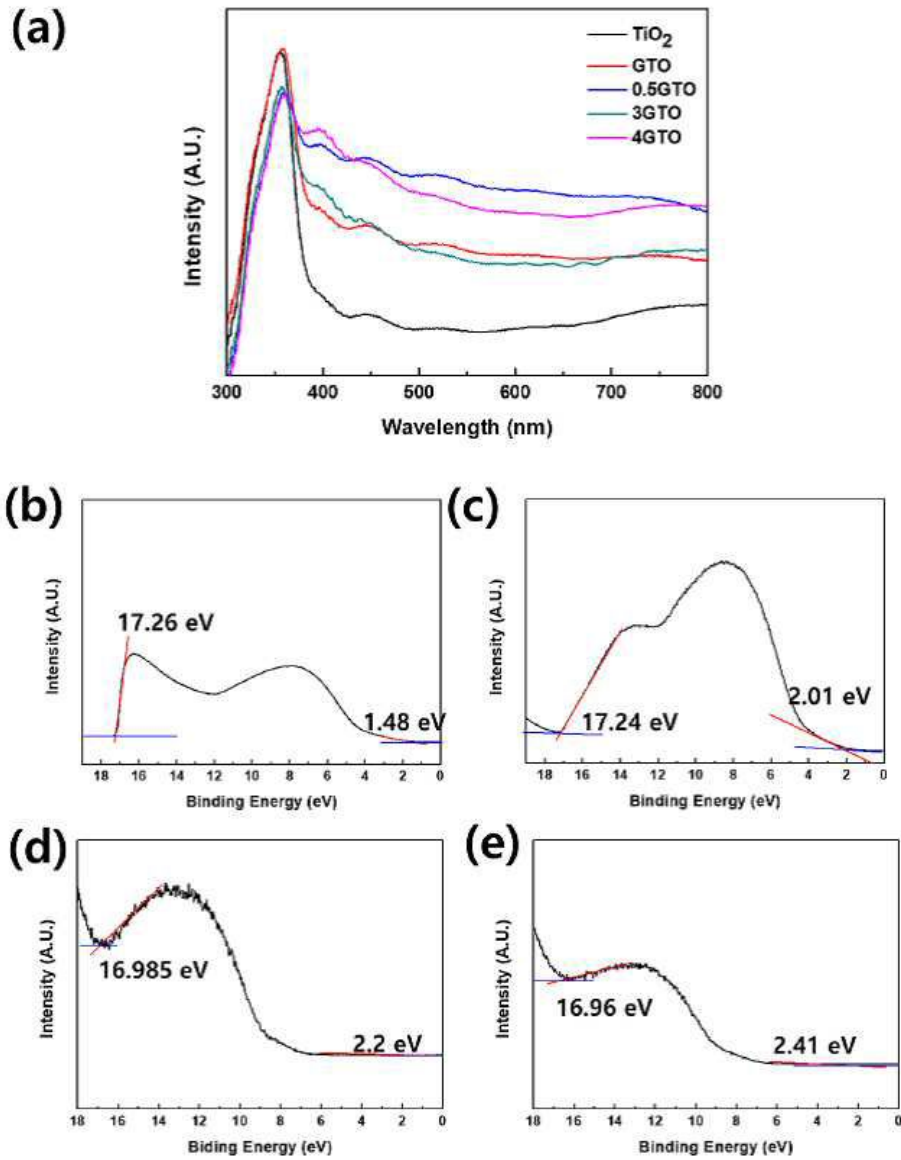
도면12



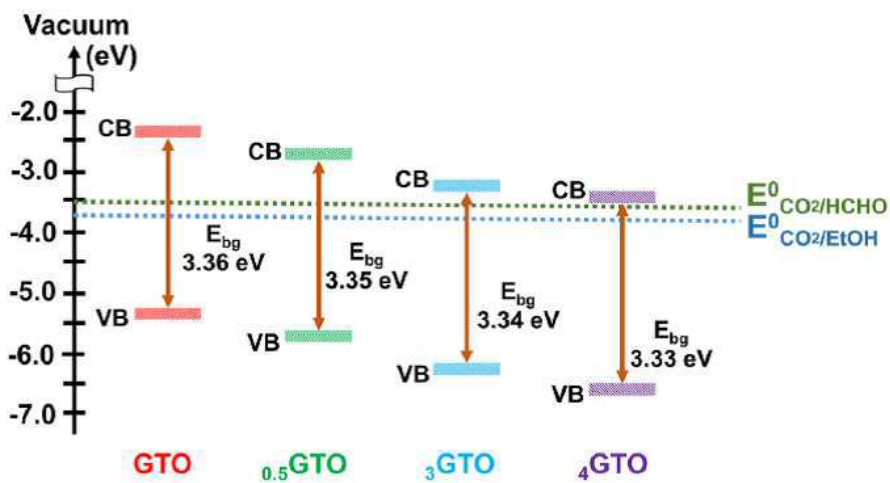
도면13



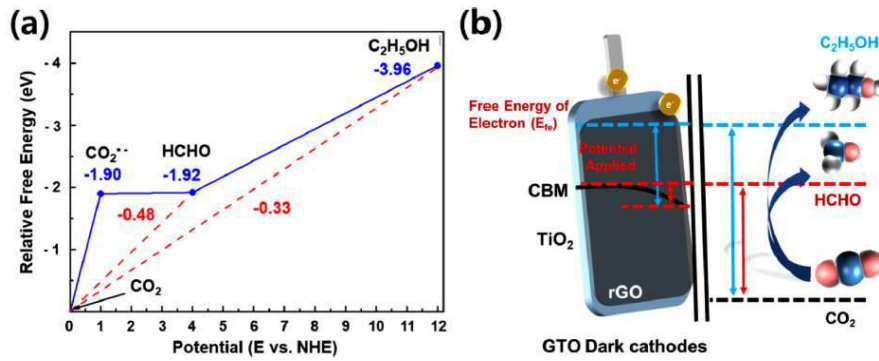
도면14



도면15



도면16



도면17

