

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 1월 4일 (04.01.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/005270 A1

(51) 국제특허분류:

C25B 9/50 (2021.01) C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/077 (2021.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 11/085 (2021.01) H10K 30/00 (2023.01)
C25B 11/087 (2021.01) H10K 30/80 (2023.01)
C25B 11/053 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/016118

(22) 국제출원일: 2022년 10월 21일 (21.10.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0078976 2022년 6월 28일 (28.06.2022) KR

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

(72) 발명자: 류정기 (RYU, Jungki); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 최유리 (CHOI, Yuri); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 장성연 (JANG, Sung-

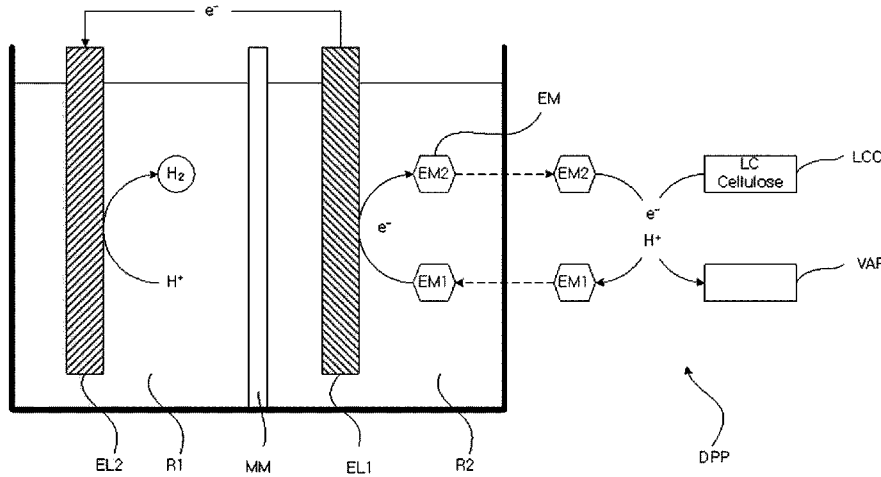
Yeon); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이상학 (LEE, Sanghak); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 장지욱 (JANG, Ji Wook); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 메흐로트라라쉬미 (MEHROTRA, Rashmi); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 06144 서울특별시 강남구 언주로 560, 8층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: HYDROGEN GENERATOR

(54) 발명의 명칭: 수소 생성 장치



(57) Abstract: This hydrogen generator includes a first region and a second region separated by a semi-permeable membrane, a first electrode provided in the first region, a second electrode electrically connected to the first electrode and provided in the second region, a depolymerization unit separated from the second region, and an electron transfer medium provided in the first region and the depolymerization unit. The electron transfer medium is simultaneously reduced while decomposing lignocellulose in the depolymerization unit, and oxidized at the first electrode in the first region, and protons are reduced at the second electrode by electrons generated from the oxidation.

(57) 요약서: 수소 생성 장치는, 반투과성 멤브레인(에 의해 구분된 제1 영역과 제2 영역, 상기 제1 영역에 제공된 제1 전극, 상기 제1 전극에 전기적으로 연결되며 상기 제2 영역에 제공된 제2 전극, 상기 제2 영역과 분리된 해중합부, 상기 제1 영역과 상기 해중합부에 제공된 전자전달 매개체를 포함한다. 상기 전자전달 매개체는 상기 해중합부에서 리그노셀룰로오스를 분해함과 동시에 환원되고 상기 제1 영역의 상기 제1 전극에서 산화되며, 상기 제2 전극에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자가 환원된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/005270 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, 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: 수소 생성 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 수소 생성 장치에 관한 것으로, 상세하게는 리그노셀룰로오스의 해중합 반응을 이용한 바이어스 프리 수소 생성 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 화석 연료가 아닌 태양광을 이용하여 수소 생산하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 특히 태양광을 이용하여 물로부터 전자를 추출한 후, 물로부터 추출된 전자를 수소 생산(hydrogen evolution), 이산화탄소 저감(CO₂ reduction), 질소환원(nitrogen reduction), 산소환원반응(oxygen reduction) 및 환원적 효소 반응(reductive enzyme reactions)에 이용함으로써 화석 연료를 대체할 수 있는 연료 및 부가 가치 높은 화합물을 생산하는 연구가 이루어지고 있다. 이러한 전자를 이용한 광전기화학 반응에서, 산화물 반도체 물질은 상대적으로 높은 안정성으로 인해 물 분해 광전극 촉매로 활용되고 있으나, 낮은 흡광 효율, 낮은 촉매 활성, 약한 전기 전도도 등으로 인해, 높은 전압 및 고가의 촉매가 필요한 문제점이 있으며, 이를 개선하기 위한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 본 발명은 고효율의 태양열-수소생산 효율을 갖는 수소 생성 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [4] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치는, 반투과성 멤브레인에 의해 구분된 제1 영역과 제2 영역, 상기 제1 영역에 제공된 제1 전극, 상기 제1 전극에 전기적으로 연결되며 상기 제2 영역에 제공된 제2 전극, 상기 제2 영역과 분리된 해중합부, 상기 제1 영역과 상기 해중합부에 제공된 전자전달 매개체를 포함한다. 상기 전자전달 매개체는 상기 해중합부에서 리그노셀룰로오스를 분해함과 동시에 환원되고 상기 제1 영역의 상기 제1 전극에서 산화되며, 상기 제2 전극에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자가 환원된다.
- [5] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리그노셀룰로오스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 및 리그닌이 분리되지 않은 상태로 결합된 것이다.
- [6] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자전달 매개체와 상기 셀룰로오스, 상기 헤미셀룰로오스, 및 상기 리그닌의 반응 시 상기 리그닌이 선택적으로 분해될 수 있다.
- [7] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리그노셀룰로오스와 상기 전자전달 매개체의 반응 후 부산물로 바닐린, 아세트 바닐론, 구아니아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤, 및 유기산 중 적어도 하나가 생성될 수

- 있다.
- [8] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극은 페로브스카이트계 광음극일 수 있다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극은 태양 전지부를 포함하며, 상기 태양 전지부는: 제1 서브전극, 상기 제1 서브전극 상에 제공된 광반응층, 상기 광반응층 상에 제공된 제2 서브전극을 포함하며, 상기 광반응층은 페로브스카이트를 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극은, 상기 제1 서브전극과 상기 광흡수층 사이에 제공된 정공 수송층, 및 상기 광흡수층과 제2 서브전극 사이에 제공된 전자 수송층 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 광흡수층과 상기 전자 수송층 사이에 제공된 패시베이션층을 더 포함할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 태양 전지부의 외측에 제공되어 상기 태양 전지부를 보호하는 봉지부를 더 포함하며, 상기 봉지부는: 상기 제2 서브 전극 상에 제공된 제1 금속막, 및 상기 제1 금속막 상에 제공된 외부 금속막을 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 금속막은 필즈 금속을 포함하며, 상기 외부 금속막은 Ti 또는 Ti-Pt를 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극의 적어도 일부의 외면을 감싸는 실런트를 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 생성 장치는 태양광의 유무의 따라, 상기 리그노셀룰로오스를 분해하여 상기 전자전달 매개체가 환원되고, 상기 환원된 전자전달 매개체가 산화되며 수소를 생성하는 제1 모드와, 상기 태양광을 흡수하여 수소를 생성하는 제2 모드 중 적어도 하나로 구동될 수 있다. 상기 제1 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 밤에 해당하고, 상기 제2 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 낮에 해당할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 생성 장치는 바이어스 프리일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 생성 장치는 산소 발생 프리일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자전달 매개체는 폴리옥소메탈레이트일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자전달 매개체는 포스포몰리브드산일 수 있다.
- [19] 본 발명은 상기 수소 생성 장치를 이용한 수소 생산 방법을 포함하며, 수소 생산 방법은, 제1 전극에서 전자전달 매개체(mediator)를 산화시켜 산화된 전자전달 매개체를 수득하는 단계, 상기 산화된 전자전달 매개체를 환원시키는 단계, 및 제2 전극에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자를 환원시켜 수소를 수득하는 단계를 포함한다. 상기 전자전달 매개체를 환원시키는 단계는

리그노셀룰로오스 바이오매스를 선택적으로 분해하는 과정에서 발생된 전자를 상기 전자전달 매개체로 전달하는 단계이다.

발명의 효과

- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면 전자 전달 매개체를 통해서 저온에서 바이오매스를 선택적으로 분해할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면 리그노셀룰로오스로부터 다당류의 특성은 유지한채 리그닌만을 선택적으로 분해하여 방향족/지방족 고부가 화합물을 생성할 수 있으며, 잔류 다당류는 기존 바이오리파이너리에 활용할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바이오매스로부터 효과적으로 전자를 추출할 수 있어 효율적인 수소 생산이 가능하다.
- [23] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 페로브스카이트 광전극과 결합하였을 때, 바이어스 프리 수소 생성 장치의 구현이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1a는 상기한 내용을 구현하는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치를 개념적으로 나타낸 도면이고, 도 1b는 도 1a에 도시된 수소 생성 장치에 있어서 제1 전극을 개념적으로 도시한 단면도이며, 도 1c는 도 1a에 도시된 수소 생성 장치를 예시적으로 구현한 것을 나타낸 도면이며, 도 1d는 도 1b의 리그노셀룰로오스를 설명하기 위한 도면이다.
- [25] 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 광전기화학 시스템의 개념을 도시한 것이며, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이어스 광전기화학시스템에 있어서, 낮과 밤의 STH와 PMA의 환원율을 도시한 그래프이다.
- [26] 도 3 및 도 4a 내지 도 4g는 전자전달 매개체로서 PMA가 존재할 때 25, 50, 60, 70 및 90°C의 다양한 온도에서 바이오매스가 인큐베이션되었을 때의 결과를 나타낸 도면들이다.
- [27] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리그노셀룰로오스 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스에 의한 PMA 환원의 계산된 활성화 에너지를 나타낸 것이다.
- [28] 도 6a 및 도 6b는 LC 바이오매스와 반응 시 PMA의 환원을 보여주는 프로파일로서, 도 6a는 LC 바이오매스 산화와 함께 사전 인큐베이트된(pre-incubated) PMA 용액의 UV/Vis 흡광도 스펙트럼이며, 도 6b는 LC 바이오매스에 의해 환원된 PMA양 및 전자 추출량이다.
- [29] 도 7a 및 도 7b는 60°C에서 PMA를 사용하여 다양한 바이오매스에서 전자의 추출을 도시한 것이다.
- [30] 도 8은 60°C에서 8시간 동안 PMA에 의한 산화 전후의 다양한 바이오매스의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [31] 도 9는 LC 바이오매스 구조에 대한 PMA 처리의 효과를 나타낸 도면으로서,

- 60°C에서 8시간 동안 PMA와 반응하기 (a)전과 (b)후의 LC 바이오매스의 2D NMR 스펙트럼이다.
- [32] 도 10은 리그노셀룰로오스 바이오매스 및 리그닌 산화시에 생성된 바닐린 및 아세트바닐론의 양을 도시한 그래프이다.
- [33] 도 11a 내지 도 11d는 리그닌 및 LC 바이오매스의 산화로부터 생성된 방향족 화합물의 식별 및 정량화를 위한 GC-MS 분석 결과이다.
- [34] 도 12는 PMA와의 반응 전후에 참나무에서 얻은 LC 바이오매스의 리그닌 함량을 나타낸 것이다.
- [35] 도 13a 및 도 13b는 PMA와의 반응 후 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스로부터 얻은 수용성 화합물의 LC 분석 결과이다.
- [36] 도 14는 PMA와의 반응 후 LC 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스에서 생성된 CO 및 CO₂ 기체의 GC 분석 결과이다.
- [37] 도 15a 및 15b는 LC 바이오매스의 미세구조에 대한 PMA 처리의 효과를 나타낸 SEM 이미지이다.
- [38] 도 16은 선택적 해중합을 통한 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터의 전자/양성자 추출 및 부가 가치 화학 물질 생산을 나타낸 개략도이다.
- [39] 도 17a 및 도 17b는 각각 60°C에서 8시간 동안 리그닌과 LC 바이오매스와 반응할 때 PMA 환원에 대한 산소의 영향을 나타낸 것이다.
- [40] 도 18 및 도 19는 각각 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV) 및 시간대전류법(chronoamperometry, CA) 커브를 나타낸 것이다.
- [41] 도 20은 0.8V vs. RHE에서 다양한 양극액 용액의 크로노암페로그램이다.
- [42] 도 21는 페로브스카이트 기반 광음극의 세부 구조를 도시한 것이다.
- [43] 도 22a 내지 도 22f는 페로브스카이트 광음극을 나타낸 것이며, 도 23a 및 도 23c는 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광음극 제조 방법을 나타낸 도면이다.
- [44] 도 24는 Pt-Ti 호일의 원소 매핑 분석 결과로서, Pt 나노입자(20 nm) 증착 전후의 Ti 호일의 SEM 및 EDS 원소 매핑 분석 결과이다.
- [45] 도 25는 수소 발생 반응을 위해 Pt 촉매가 있거나 없는 조건에서의 페로브스카이트 광음극의 편광 곡선을 도시한 것이다.
- [46] 도 26a 및 26b는 태양광 수소 생산을 위한 광음극의 반쪽 전지 성능을 나타낸 것이다.
- [47] 도 27은 태양광 수소 생산을 위한 페로브스카이트 광음극의 반쪽 전지 성능을 나타낸 것으로서 Ti 호일이 부가된 광전극을 나타낸 것이다.
- [48] 도 28은 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광음극에 의해 생성된 태양광 H₂의 분극 곡선과 양극에 의해 환원된 PMA로부터 전자 추출을 이용하여, 바이어스 프리 PEC 전지를 만들었을 때의 이론적인 최대 광전류 밀도 예상치를 나타낸 것이다.
- [49] 도 29는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이어스 프리 광전기화학 전지에서의 장기 안정성을 도시한 것이며, 도 30은 바이어스 프리, 즉, 비보조 PEC 시스템에서의 수소 생산 프로파일을 아나낸 것이며, 도 31은 비보조 태양광 수소

생산을 위한 2전극 전지를 도시한 사진이다.

[50] 도 32는 전자와 양성자의 대체 공급원로서 환원된 PMA의 역할을 보여주는 대조 실험을 나타낸 것이다.

[51] 도 33은 20시간 안정성 테스트 전후의 바이어스 없는(bias-free) PEC 시스템의 IPCE 스펙트럼을 도시한 것이다.

[52] 도 34는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 이용 수소 생산 장치와 종래 기술에 따른 태양광-화학 에너지 변환 장치의 STH 효율 비교한 그림이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[53] 하기의 용어가 당업자에 의해 잘 이해될 것으로 여겨지지만, 하기의 정의는 현재 개시된 발명 요지의 설명을 용이하게 하기 위해 기재된다.

[54] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 현재 개시된 발명 요지가 속하는 기술 분야의 당업자가 통상적으로 이해하는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기술된 것과 유사하거나 동등한 임의의 방법, 장치, 및 재료가 현재 개시된 발명 요지의 실시 또는 검사에 사용될 수 있지만, 이제 대표적인 방법, 장치, 및 재료가 기술된다.

[55] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[56] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[57] 본 발명은 바이오매스를 이용한 광전기화학 시스템(photoelectrochemical (PEC) system)에 관한 것으로서, 바이오매스를 이용한 광전기화학 수소 생성 장치에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는 태양광을 이용하여 광전기화학적으로 수소를 생산하되 부가적인 전압의 인가없이 전자를 추출함으로써 용이하게 수소를 생산하는 수소 생성 장치, 즉, 바이어스 프리(bias free) 수소 생성 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 수소 생산을 위한 광전극 기반의 전극 및 이를 이용한 광전지 셀을 포함한다. 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 이용 광전기화학적 수소 생성 장치는 광전기화학 시스템, 수소 생성 시스템, 수소 생성 장치, 수소 생산 광전지 장치 등으로 이하에서 지칭될 수 있다.

[58] 본 발명은 물의 산화 반응 시의 제공해야 하는 전압을 바이오매스의 분해 반응을 이용하여 효과적으로 낮출 수 있는 수소 생성 장치를 제공한다. 여기서, 본 발명은 바이오매스, 특히 리그노셀룰로오스를 물 대신 전자 공급체로 사용하였을 때, 산화 반응 전압을 효과적으로 낮출 수 있으며 이에 따른 추가적인 전압의 인가가 불필요할 수 있다.

[59] 또한, 본 발명은 전극 재료로서 기존의 반도체 광전극이 아닌, 페로브스카이트

광전극을 제공함으로써 높은 전자 전달 효율 및 태양광에서의 넓은 파장 대역의 광 흡수가 가능하며, 이를 통해 바이어스 프리 광전기 화학적 수소 생산을 구현할 수 있게 한다. 여기서, 상기 페로브스카이트 광전극은 반도체 광전극과 달리 높은 환원 전류를 보인다.

[60] 본 발명은 또한, 바이오매스로부터 효과적으로 전자를 추출하기 위한 전자전달 매개체를 사용하며, 이에 더해 이를 효과적으로 추출하기 위한 촉매를 부가적으로 사용할 수 있다. 이러한 구성을 통해 저온에서 효과적으로 바이오매스로부터 전자를 추출하고 선택적으로 바이오매스를 분해하여 유용한 생성물을 얻을 수 있다. 특히 본 발명은 리그노셀룰로오스로부터 리그닌을 선택적으로 분해 후 남은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스와 같은 다당류는 바이오 리파이너리를 통해 다양한 화학물질을 생산하는데 활용할 수 있다. 이러한 바이오매스로부터의 전자 추출 구조는 페로브스카이트의 광전극과 결합하여 무전압 광전기화학적 수소 생산이 효율적으로 가능하게 한다.

[61] 도 1a은 상기한 내용을 구현하는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치를 개념적으로 나타낸 도면이고, 도 1b는 도 1a에 도시된 수소 생성 장치에 있어서 제2 전극을 개념적으로 도시한 단면도이며, 도 1c는 도 1a에 도시된 수소 생성 장치를 예시적으로 구현한 것을 나타낸 도면이며, 도 1d는 도 1b의 리그노셀룰로오스를 설명하기 위한 도면이다.

[62] 도 1a 내지 도 1d를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치는, 바이오매스 중 리그노셀룰로오스(LCC)를 분해 또는 산화시켜 분해 생성물을 획득하고, 이때 획득한 전자를 통해 수소를 생산하는 시스템으로서, 전해질 내에 제공되며 서로 전기적으로 연결된 제1 전극(EL1) 및 제2 전극(EL2), 상기 제1 전극(EL1)과 상기 제2 전극(EL2)이 각각 제공된 제1 영역(R1)과 제2 영역(R2), 상기 제2 영역(R2)과 분리된 해중합부(DPP)를 포함하며, 전자전달 매개체(EM)는 제1 영역(R1)과 해중합부(DPP)에 제공된다. 제1 영역(R1)과 제2 영역(R2)은 반투과성 멤브레인(MM)에 의해 구분된다

[63] 본 명세서에 기술된 제1 전극(EL1)은 전자전달 매개체(EM)가 산화하는 작동전극이다. 본 명세서에 기술된 제2 전극(EL2)은 수소가 발생할 수 있는 상대전극이다. 다시 말해, 제1 전극(EL1)은 상기 전자전달 매개체(EM)가 환원되는 애노드일 수 있다. 제1 전극(EL1)은 전자전달 매개체(EM)가 산화되는 캐소드일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 설명의 편의를 위해 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)으로 이루어진, 작동전극과 상대전극으로 이루어진 2전극 구조를 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 기준 전극을 더 포함한 3 전극 구조를 가질 수 있음은 물론이다.

[64] 상기 제1 전극(EL1)은, 후술할 전자전달 매개체(EM)를 산화시켜 전자전달 매개체(EM)로부터 전자를 추출하기 위한 것이다.

[65] 상기 제1 전극(EL1)은 다양한 도전성 재료로 이루어질 수 있으며 예를 들어, 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 상기 탄소계 물질은, 탄소 펠트(carbon felt),

카본지(carbon paper), 환원-산화그래핀 (reduced-graphene oxide, RGO) 적층체, 다공성 탄소물질, 그래핀 구조체, 탄소나노튜브(carbon nano tube) 구조체 등에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또는 상기 탄소계 물질은 카본 페이퍼(carbon paper), 글래시 카본(glassy carbon), FTO(fluorinated tin oxide), ITO(indium tin oxide) 등의 재료를 더 포함할 수도 있다.

- [66] 그러나 상기 제1 전극(EL1)의 재료는 이에 한정되는 것은 아니며, 다양한 다른 재료로 이루어질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 전극(EL1)은 백금 또는 백금을 포함한 전극일 수 있다. 백금과 같은 금속을 포함하지 않는 경우 전극의 제조시 제조 비용이 감소하는 이점이 있을 수 있으며, 백금의 사용시 다른 전극과 다른 전기화학적 이점이 있을 수 있다.
- [67] 상기 제2 전극(EL2)은 전자전달 매개체(EM)로부터 추출한 전자를 이용하여 양성자를 환원시킴으로써 수소를 생산하기 위한 것이다.
- [68] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극(EL2)은 광음극일 수 있다. 이에 따라, 상기 제2 전극(EL2)은 전극층과 광반응성 물질을 포함하는 광반응층을 포함할 수 있다.
- [69] 상세하게는 제2 전극(EL2)은 태양 전지와 유사한 형태를 갖는 광음극으로 제조될 수 있다. 즉, 제2 전극(EL2)은 태양전지부(SLC)와 이를 커버하는 봉지부를 포함할 수 있다.
- [70] 태양 전지부는 제1 서브전극(SEL1), 광반응층(LAL), 제2 서브전극(SEL2)을 포함할 수 있다. 상기 제1 서브전극(SEL1)과 광반응층(LAL) 사이에는 정공 전달층(HTL)이 더 제공될 수 있으며, 광반응층(LAL)과 제2 서브전극(SEL2) 사이에는 전자 전달층(ETL)이 더 제공될 수 있다. 이에 더해, 광 반응층(LAL)과 전자 전달층(ETL) 사이에는 광반응층(LAL)을 안정화시키고 광반응층(LAL)의 정공과 전자 전달층(ETL) 사이의 계면 재결합을 차단하기 위한 패시베이션층(PSV)이 제공될 수 있다.
- [71] 상기 제2 전극(EL2)과 상기 태양전지부(SLC)의 가장자리에는 전해질로부터 제2 전극(EL2)의 내부 구성을 보호하면서도 산화 환원 반응을 최적화하기 위한 봉지부가 제공된다. 봉지부는 상기 제2 서브전극(SEL2) 상에 제공된 제1 금속막(FM)과 제1 금속막(FM) 상에 제공된 외부 전극막(OEL)을 포함할 수 있다. 상기 제1 금속막(FM)과 외부 금속막(OEL)은 산성 조건에서 우수한 전기적 연결과 높은 안정성을 제공하는 금속 중에 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 금속막(FM)은 필즈 금속일 수 있으며, 외부 금속막은 Ti 또는 Ti-Pt일 수 있다. 상기 각 구성요소의 가장자리에는 상기 제2 전극의 외부를 감싸 보호하는 실런트(SLT)가 제공될 수 있으며, 상기 실런트(SLT)는 산성에 안정적인 절연재, 예를 들어 에폭시 수지 등으로 이루어질 수 있다.
- [72] 여기서, 상기 제2 전극(EL2)은 광반응성 물질, 예를 들어 광촉매를 포함할 수 있다. 상기 광촉매는 상기 서브전극에 코팅의 형태로 제공될 수 있다. 상기 광촉매는 상기 전극층에 제공될 때 투명한 도체 기판 상에 제공될 수도 있다.

여기서 투명하다는 뜻은 가시광선 및/또는 자외선에 대해 투명하다는 것을 의미하며, 다양한 도전성 금속 산화물(예를 들어 ITO; indium tin oxide)로 이루어진 기판일 수도 있다. 상기 광촉매가 사용되는 경우 가시광선이나 자외선 파장 대역의 광에 반응하는 광촉매를 포함할 수 있다. 상기 가시광선은 약 400nm 내지 약 750nm 파장 대역의 광을 포함할 수 있으며, 상기 자외선은 약 10nm 내지 약 400nm 파장 대역의 광을 포함할 수 있다. 가시광선이나 자외선 파장 대역의 광에 반응하는 광촉매를 채용하는 경우, 태양광을 이용한 전기화학적 반응이 가능하다.

- [73] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전극층, 예를 들어 제2 서브전극층(SEL2)은 백금족의 금속(백금, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐), 금, 은, 크롬, 철, 납, 티타늄, 망간, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 텅스텐, 알루미늄, 규소, 아연, 주석 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [74] 상기 서브전극들과 상기 광반응층(LAL)을 이루는 물질의 선택은 제2 전극(EL2)의 역할에 따라 달리 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극(EL2)은 수소를 생성하기 위한 것으로서, 제2 전극(EL2)의 각 층은 양성자의 환원 포텐셜을 고려하되 태양광을 용이하게 효율적으로 흡수할 수 있도록 작은 밴드갭을 갖는 물질로 선택할 수 있다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 광반응층(LAL)은 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 상기 페로브스카이트는 밴드갭이 작은 광흡수체로서, 태양광 플럭스를 보다 효과적으로 활용할 수 있으며 이후 후술할 바이오매스, 특히 리그노셀룰로오스(LCC)를 이용한 태양광의 수소 생산시 필요한 에너지 요구량을 낮추는 역할을 한다. 이를 통해 높은 태양광-수소생산 효율(solar-to-H₂ (STH) conversion efficiency) 구현할 수 있다.
- [76] 상기 제1 전극(EL1)과 상기 제2 전극(EL2)은 각각 독립적으로 단일 개 또는 복수 개로 제공될 수 있다. 상기 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 각각 와이어, 시트나 박막 형태, 또는 메쉬 형태 등 다양한 형상으로 제조될 수 있다.
- [77] 상기 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 배선 등을 통해 서로 전기적으로 연결되며, 제1 전극(EL1)에서 추출된 전자는 상기 배선을 통해 제2 전극(EL2)으로 제공되며, 상기 제2 전극(EL2)으로 제공된 전자는 양성자와 결합하여 수소를 발생시킨다.
- [78] 상기 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 도시된 바와 같이 동일한 용기 내에, 또는 각각의 용기 내에 배치될 수 있다. 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 전해질 내에 배치된다. 여기서, 상기 전해질은 반투과성 멤브레인(MM)을 사이에 두고 제1 영역(R1)과 제2 영역(R2)으로 나누어질 수 있으며, 상기 제1 영역(R1)에는 제1 전극(EL1)이, 제2 영역(R2)에는 제2 전극(EL2)이 각각 제공된다.
- [79] 상기 제1 전극(EL1)과 상기 제2 전극(EL2)이 제공된 용기에는 전해질이 제공된다. 상기 전해질은 수성 전해질일 수 있다. 상기 제1 전극(EL1)이 제공된

제1 영역(R1) 전자전달 매개체(EM)를 포함하는 전해질이 제공된다. 상기 전해질은 산성 전해질 또는 중성 전해질일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전해질은 pH 2이하, 예를 들면, 2, 1, 또는 0의 산성 전해질일 수 있다. 이때, 상기 산성 전해질은, 1 M 이상의 산 용액이며, 상기 산 용액은, HCl, H₂SO₄, H₂SO₃, HNO₃, HNO₂ 및 H₃PO₄로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산을 포함할 수 있다.

- [80] 선택적으로, 전자전달 매개체(EM)는 중성 pH 또는 중성 pH부근에서 사용하기에 적절할 수 있다. 일 실시형태에서 전해질은 약 3 내지 약 7의 범위의 pH를 가질 수 있다.
- [81] 상기 반투과성 멤브레인(MM)은 제1 전극(EL1)이 제공된 제1 영역(R1)과 제2 전극(EL2)이 제공된 영역 사이에 전자전달 매개체(EM)가 서로 이동되지 않고 제1 영역(R1)에 머무르도록 전자전달 매개체(EM)의 움직임을 방지하며, 양성자와 같은 다른 이온의 움직임은 허용하는 역할을 한다.
- [82] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 반투과성 멤브레인(MM)은 양이온 투과성 멤브레인(MM)일 수 있으며, 예를 들어 양성자 투과성 멤브레인(MM)일 수 있다.
- [83] 상기 반투과성 멤브레인(MM)은 상기 전자전달 매개체(EM)를 투과시키지 않을 정도의 불투과성을 가져야 하는 바, 예를 들어, 상기 반투과성 멤브레인(MM)은 분자량 200이상, 500이상 또는 100이상을 가지는 분자에 불투과성인 멤브레인(MM)일 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반투과성 멤브레인(MM)은 플루오로폴리머-공중합체계의 섀퍼네이티드 테트라플루오로에틸렌을 포함하는 멤브레인(MM)일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반투과성 멤브레인(MM)은 나피온 멤브레인(MM)일 수 있으며, 또는 기능기 치환된 셀룰로오스 멤브레인(MM)일 수 있다.
- [85] 상기 전해질의 제1 영역(R1), 즉, 제1 전극(EL1)이 제공되는 영역과 해중합부(DPP)에는 전자 전달 매개체(EM)가 제공된다.
- [86] 상기 전자전달 매개체(EM)는 산화와 환원을 거쳐, 리그노셀룰로오스(LCC)를 분해하고 부가 부산물(VAP)를 생성하며 제1 전극(EL1)에서 산화됨으로써, 제2 전극(EL2)측에 전자를 제공하는 역할을 하는 바, 해중합부(DPP)에서 리그노셀룰로오스(LCC)를 해중합하는 과정에서 환원되고 제1 영역(R1)의 제2 전극(EL2)에서 산화되는 과정을 거친다.
- [87] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자전달 매개체(EM)는 도시된 바와 같이 제1 영역(R1)과 해중합부(DPP)에 제공되며, 제1 영역(R1)과 해중합부(DPP)는 직간접적으로 서로 연결되어 해중합부(DPP)에서 환원된 전자전달 매개체(EM)가 제1 영역(R1)에 제공되며, 제1 영역(R1)에서 산화된 전자전달 매개체(EM)가 해중합부에 다시 제공되는 형태로 순환될 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 전자전달 매개체(EM)는 전자를 받거나 줄 수 있거나 또는 전자 및 양성자를 받거나 줄 수 있다. 이에 따라, 전자전달

매개체(EM)는 환원과 산화 등을 통해 서로 다른 전하를 가지는 두 가지 형태로 표시될 수 있는 바, 환원된 형태의 제1 전자전달 매개체(EM1)와 산화된 형태의 제2 전자전달 매개체 (EM2)로 표시될 수 있다.

- [89] 상기 전자전달 매개체(EM)는 음이온일 수 있으며, 전자전달 매개체(EM)의 산화된 상태의 전하는 -1 보다 작은데, 예를 들면, -2, -3, -4일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 산화된 상태는 -3의 전하를 가진다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 일 실시예에 있어서, 전자전달 매개체(EM)의 환원된 상태의 전하는 전자전달 매개체(EM)의 산화된 상태의 전하보다 1 이상 낮은데, 예를 들면 2이상 또는 3이상 낮다. 그러므로, 제2 전자전달 매개체(EM2)가 -3의 전하를 가질 때, 제1 전자전달 매개체(EM1)는 -5의 전하를 가질 수 있다.
- [90] 전자전달 매개체(EM)는 색깔을 가질 수 있으며 산화나 환원시 서로 다른 색깔을 가질 수 있다. 이 경우, 전자전달 매개체(EM)가 함유된 전해질의 색이 변화하므로, 반응의 진행 여부 및 전자전달 매개체(EM)의 변화 여부를 색깔의 변화로 확인할 수 있다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 전자전달 매개체(EM)는 산화제 역할을 하는 것으로 알려진 금속이온 또는 폴리옥소메탈레이트가 사용될 수 있다. 상기 산화제 역할의 금속 이온으로는 안정한 산화수가 복수이고 강력한 산화제로 알려진 금속의 이온, 예를 들어, Fe나 Ce의 이온을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온인 Fe³⁺나 Ce⁴⁺의 경우 바이오매스를 산화 분해시키는 과정에서 전자를 추출되어 Fe²⁺나 Ce³⁺로 환원될 수 있으며, 이러한 과정을 통해 중간 매개체로 사용될 수 있다.
- [92] 상기 폴리옥소메탈레이트는 적어도 2, 3, 6, 7, 12, 18, 24, 30 또는 132개의 금속 원자를 포함할 수 있으며, 주된 금속원자 조성물 및 P, Si, S, Ge, W, V, Mo, Mn, Se, Te, As, Sb, Sn, 및 Ti에서 선택되는 하나 이상의 추가 이종원자 조성물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트는 주된 금속원자 조성물 및 W, V, Mo, Nb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, Al, 및 Hg에서 선택되는 하나 이상의 추가 이종원자 조성물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트 중에 금속원자는 W, Mo, V 및 Nb, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트 중에 금속원자는 Mo 및 V, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트 중에 금속원자는 Mo 원자일 수 있으며, 이 경우 상기 폴리옥소메탈레이트는 포스포몰리브드산(PMA; Phosphomolybdic acid)일 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 존재하는 W, Mo, V 및/또는 Nb에 더하여, 폴리옥소메탈레이트는 추가로 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 및/또는 Zn를 포함할 수 있다. 존재하는 W, Mo, V 및/또는 Nb에 더하여, 폴리옥소메탈레이트는 추가로 Sn, Pb, Al, 및/또는 Hg를 포함할 수 있다.

- [94] 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트는 화학식 $[M_{12}O_{40}X]^n$ 이며 M은 Mo, W 또는 V와 같은 금속, 또는 이의 혼합물이고 X는 P 또는 S이고, n은 적절하게는 3, 4, 5 또는 6이다. 일 실시예에 있어서, 폴리옥소메탈레이트는 화학식 $H_mM_{12}O_{40}X$ 이고 m은 3, 4, 5 또는 6이고, M은 Mo, W 또는 V와 같은 금속, 또는 이의 혼합물이고 X는 P 또는 Si이다.
- [95] 폴리옥소메탈레이트 중에 금속 원자는 같거나 다를 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 금속 원자는 같다.
- [96] 일 실시예에 있어서, 전자전달 매개체(EM)는 포스포몰리브드산(PMA)일 수 있다. 상기 PMA는 $[Mo_{12}PO_{40}]^3$ 또는 $[Mo_{12}PO_{40}]^5$, 및 이의 산성 형태, 예를 들면, $H_3Mo_{12}PO_{40}$ 또는 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ 일 수 있다. $[Mo_{12}PO_{40}]^3$ 또는 $[Mo_{12}PO_{40}]^5$, 및 이의 산성 형태, 예를 들면, $H_3Mo_{12}PO_{40}$ 또는 $H_5Mo_{12}PO_{40}$ 는 산화환원 반응을 통해 서로 용이하게 전환가능하다.
- [97] PMA는 환원 시 노란색(PMA^3)에서 짙은 녹색(PMA^5)으로의 독특한 색상 변화(특히 700nm에서 흡광도와 함께) 뿐만 아니라 높은 용해도 및 상대적으로 낮은 퍼텐셜에서 가역적 산화환원 거동을 보이기 때문에 바이오매스 해중합을 통한 전자 추출을 위해 적합하다.
- [98] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 전자전달 매개체(EM)는 리그노셀룰로오스(LCC)를 분해함과 동시에 환원되어 제1 영역(R1)에 제공될 수 있다. 즉, 산화된 형태의 전자전달 매개체(EM)는 리그노셀룰로오스(LCC)의 해중합 반응을 통해 환원되어 제1 전자전달 매개체(EM1)로 변환되며, 이 과정에서 산물로 부가가치가 높은 바닐린, 아세트 바닐론 같은 방향족 화합물, 구아이어아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤 등과 같은 방향족 지방족 알코올, 및 유기산 등 과 같은 물질이 생성될 수 있다. 예를 들어, 리그노셀룰로오스(LCC)의 해중합 반응을 통해 발생하는 산물로는, 구체적으로, 바닐린(vanillin), 아세트바닐린(acetovanillone), 바닐린 아세톤(vanillyl acetone), 구아이어아콜(guaiacol), 4-에틸구아이어아콜(4-ethylguaiacol), 4-프로필구아이어아콜(4-propyl guaiacol), 2,6-다이메톡시페놀(2,6-dimethoxyphenol), 4-4-하이드록시-3,5-다이메톡시벤조알데하이드(hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde), 1-(4-하이드록시-3,5-다이메톡시페닐)에탄-1-온(1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethan-1-one), 4-하이드록시-3,5-다이메톡시벤조산(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid), 페놀(phenol), 1-(4-하이드록시-2-메틸페닐)에탄-1-온(1-(4-hydroxy-2-methylphenyl)ethan-1-one), 4-하이드록시-3-프로필벤조산(4-hydroxy-3-propylbenzoic acid), 이소부틸 4-하이드록시벤조에이트(isobutyl 4-hydroxybenzoate), 부틸 4-하이드록시벤조에이트(butyl 4-hydroxybenzoate), 시링알데하이드(syringaldehyde), p-쿠마린산(p-coumaric acid), 3-하이드록시-4-메톡시페닐-에탄온(3-hydroxy-4-methoxyphenyl-ethanone),

아세토시린원 (acetosyringone), 4-메톡시-3-메틸-페놀 (4-methoxy-3-methylphenol) 등이 있다.

- [99] 리그노셀룰로오스(LCC)는 바이오매스로서, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 포함하여 구성된다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 리그노셀룰로오스(LCC)는 리그닌, 셀룰로오스, 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 분리하거나 제거하는 공정 등의 전처리 공정이 수행되지 않은 것으로서, 리그닌, 셀룰로오스, 및 헤미셀룰로오스가 분리되지 않은 상태로 결합된 것이다.
- [100] 일반적으로, 리그노셀룰로오스(LCC)는 가수분해 전처리를 수행하며, 가수분해 전처리 과정에서, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 분해되어 당류를 생산하는 주요 탄소원으로 활용되고 있으며, 반면 리그닌은 가수분해를 방해하여 제거되는 물질로 여겨지고 있다.
- [101] 본 발명의 일 실시예에서는, 리그닌, 셀룰로오스, 및 헤미셀룰로오스가 분리되지 않은 상태로 제공되며, 전자전달 매개체(EM)가 리그노셀룰로오스(LCC)의 해중합 과정에서 선택적으로 리그닌을 분해면서 환원되는 것을 특징으로 한다. 여기서, 리그닌의 선택적 분해는 리그닌의 방향족기가 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 방향족기 보다 더 높은 에너지를 갖고 더 쉽게 산화되기 때문으로서, 리그노셀룰로오스(LCC) 바이오매스에서 리그닌이 우선적으로 해중합되고, 이러한 과정을 통해 전자와 양성자를 전자전달 매개체(EM)에 전달한다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명에서는 처리되지 않은 날것의 리그노셀룰로오스(LCC) 바이오매스(예를 들어 참나무)와 그 고분자 성분(즉, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 및 리그닌)으로부터 전자와 양성자를 추출한다. 리그닌의 방향족기는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 방향족기 보다 더 높은 에너지를 갖고 더 쉽게 산화되기 때문에 리그노셀룰로오스(LCC) 바이오매스에서 리그닌이 우선적으로 해중합되고, 전자와 양성자를 전자전달 매개체, 예를 들어 PMA에 제공한다.
- [103] 본 발명의 일 실시예는 상술한 구조를 갖는 수소 생성 장치를 이용하여 수소를 생성하는 방법을 포함하며, 상기 수소 생성 방법은 제1 전극(EL1)에서 전자전달 매개체(EM)를 산화시켜 산화된 전자전달 매개체(EM)를 수득하는 단계, 상기 산화된 전자전달 매개체(EM)를 환원시키는 단계, 및 제2 전극(EL2)에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자를 환원시켜 수소를 수득하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 전자전달 매개체(EM)를 환원시키는 단계는 리그노셀룰로오스(LCC) 바이오매스를 선택적으로 분해하는 과정에서 발생된 전자를 상기 전자전달 매개체(EM)로 전달하는 단계이다.
- [104] 좀더 상세히 설명하면, 전자전달 매개체(EM)는 리그노셀룰로오스(LCC) 바이오매스의 해중합 시키는 과정에서 환원되어 환원된 전자전달 매개체(EM)(즉, 제1 전자전달 매개체(EM1))로 변환된다. 리그노셀룰로오스(LCC)의 해중합 반응에 있어서, 주요 구성 성분 중 리그닌의

해중합 반응이 우선적으로 일어나며, 리그닌의 분해 반응을 통해 바닐린, 아세트 바닐론 같은 방향족 화합물, 구아이아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤 등과 같은 방향족 지방족 알코올, 및 유기산 등과 같은 부가물질(VAP)이 생성될 수 있다.

- [105] 이러한 부가물질(VAP)의 구체적인 예로는, 상술한 바와 같이, 바닐린(vanillin), 아세트바닐린(acetovanillone), 바닐린 아세톤(vanillyl acetone), 구아이아콜(guaiacol), 4-에틸구아이아콜(4-ethylguaiacol), 4-프로필구아이아콜(4-propyl guaiacol), 2,6-다이메톡시페놀(2,6-dimethoxyphenol), 4-4-하이드록시-3,5-다이메톡시벤조알데하이드(hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde), 1-(4-하이드록시-3,5-다이메톡시페닐)에탄-1-온(1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethan-1-one), 4-하이드록시-3,5-다이메톡시벤조산(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid), 페놀(phenol), 1-(4-하이드록시-2-메틸페닐)에탄-1-온(1-(4-hydroxy-2-methylphenyl)ethan-1-one), 4-하이드록시-3-프로필벤조산(4-hydroxy-3-propylbenzoic acid), 이소부틸 4-하이드록시벤조에이트(isobutyl 4-hydroxybenzoate), 부틸 4-하이드록시벤조에이트(butyl 4-hydroxybenzoate), 시링알데하이드(syringaldehyde), p-쿠마린산(p-coumaric acid), 3-하이드록시-4-메톡시페닐-에탄온(3-hydroxy-4-methoxyphenyl-ethanone), 아세토시린원(acetosyringone), 4-메톡시-3-메틸-페놀(4-methoxy-3-methyl-phenol) 등을 들 수 있다.
- [106] 환원된 전자전달 매개체(EM)는 수소 생성 장치내의 제1 영역(R1) 내에 제공되어, 제1 전극(EL1)에서 산화되며 전자를 제1 전극(EL1)에 제공한다.
- [107] 제1 전극(EL1)에 제공된 전자는 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이에 연결된 배선을 통해 제2 전극(EL2)에 제공되며, 제2 전극(EL2) 상에서 양성자를 환원시킴으로써 수소를 발생시킨다. 이때, 상기 제2 전극(EL2)은 페로브스카이트 기반 광음극으로서, 태양광을 흡수하여 수소의 발생에 필요한 전압을 제공할 수 있다.
- [108] 상술한 구조를 갖는 수소 생성 장치는 전처리되지 않는 바이오매스를 이용하면서도 매우 높은 STH 효율을 나타낸다. 이를 좀더 설명하면, 다음과 같다.
- [109] 바이오 매스의 산화로부터 발생된 전자로 양성자를 환원시켜 태양광을 이용하여 수소를 생산하는 기술은 탄소 중립적인 지속가능한 사회를 구현하는데 필요한 최상의 기술 중 하나이다. 하지만, 에너지 집약적인 물 산화 반쪽반응과 종래 무기 광촉매의 열악한 성능은 실제 태양광 수소 생산에 큰 장애물이었다. 그러나, 본 실시예에 따른 수소 생성 장치는 리그노셀룰로오스(LC) 바이오매스를 고성능 유기-무기 할로젠화물 페로브스카이트로 사용해서 태양광-H₂ (STH) 변환 효율이 최고 24.4%를 보인

광전자화학 전지를 제시한다. 이에 더해 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 리그닌의 선택적 해중합을 통해 바닐린, 아세트 바닐론 같은 방향족 화합물, 구아이아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤 등과 같은 방향족 지방족 알코올, 및 유기산 등과 같은 부가가치 화합물을 생산할 수 있다.

[110] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리그닌, 셀룰로오스, 및 헤미셀룰로오스가 서로 결합되어 있는 상태의 리그노셀룰로오스를 사용함에도 불구하고, 전자전달 매개체가 별도의 전처리 등을 거쳐 분리된 리그닌과 상응하는 수준으로 리그노셀룰로오스를 해중합시킴과 동시에 환원되는 것에 특징이 있다. 즉, 예를 들어, 동일 발명자의 특허 공개 번호 10-2021-0082686호의 발명에서도 리그닌을 사용한 수소 생산 시스템에 대해 개시하고 있으나, 상기 공지 발명에서의 리그닌은 리그노셀룰로오스로부터 전처리를 통해 별도로 분리한 리그닌을 의미하는 것이며, 전처리를 최소화한 형태, 즉 리그노셀룰로오스를 의미하는 것은 아니다. 또한, 기존 발명에 따르면, 이러한 리그노셀룰로오스는 산화분해 (oxidative depolymerization)하여 리그닌 제거 후 생성되는 당을 효소나 균을 이용하여 발효시켜 바이오연료(바이오 에탄올)로 전환하는 형태로 사용되는 경우가 일반적이기 때문에 별도의 전처리 없이 수소 생산에 이용하는 것은 사실상 어렵다. 이는 리그노셀룰로오스 바이오매스의 낮은 용해도와 분자의 복잡성으로 인해 낮은 리그노셀룰로오스 바이오매스 전환 수율과 낮은 선택성에 기인한 것이다. 이에 더해, 리그닌의 복잡한 구조로 인해 리그닌만 선택적으로 해중합하는 것은 더욱더 어려웠다. 이 때문에 리그노셀룰로오스를 직접적으로 이용하는 바이오 정제는 아직까지 실용성 및 경제성이 부족한 상태이다.

[111] 이에 더해, 종래 기술에 따르면 비교적 높은 온도(>90 °C)에서 고도로 처리된 바이오매스 유래 화학물질의 최대 해중합에 초점이 맞춰져 있었으며, 바이오리파이너리를 통해 보다 효율적으로 활용될 수 있는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스도 짧은 사슬지방족 분자로 거의 완전히 해중합되기는 하나 많은 CO₂ 배출이 이루어졌다.

[112] 본 발명은 이러한 리그노셀룰로오스에 있어서, 리그노셀룰로오스로부터 특정 구성요소를 별도로 분리하거나 제거하지 않은 상태에서 효율적으로 리그닌의 우선적, 또는 선택적 해중합 반응을 이용한다. 즉, 본 발명은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 본래 성질은 유지한채로, 리그노셀룰로오스로부터 리그닌만을 선택적으로 분해할 수 있는 저온/상압/안전한 기술을 제공한다. 리그노셀룰로오스는 식량자원과 충돌이 없는 2세대 바이오매스로서, 화석연료대신 화학연료를 생산하기 위한 탄소중립적 원재료 활용하기 위한 소위 바이오 리파이너리 기술에 대한 연구가 이루어지고 있음에도, 2010년대 이전 바이오 리파이너리는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스와 같은 다당류로부터 알코올 및 플라스틱 단량체를 생산하는 연구에 한정되었으며, 다당류 유래

화합물질 생산의 낮은 경제성으로 인해 기존에 활용되지 못한 리그닌까지 활용할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있었다. 그러나, 현재까지 리그노셀룰로오스에서 리그닌을 선택적으로 분획 및 해중합 할 수 있는 기술은 환원촉매분획 (reductive catalytic fractionation)이 유일하며, 이 기술은 고온고압에서 폭발성의 수소가스를 활용해야하기 때문에, 스케일업(scale-up), 안정성, 경제성 측면에서 한계가 있다. 그러나, 본 발명에 따르면 리그닌의 추가적인 분획 및 해중합 없이 리그노셀룰로오스로부터 리그닌만을 선택적으로 분해할 수 있는 저온의 상압하에서 안전한 기술을 제공한다.

- [113] 이런 관점에서, 리그노셀룰로오스 바이오매스는 수소 생산에 있어서, 이상적이고 실용적인 대안이 될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광촉매를 별도로 사용할 수 있으나, 기존의 무기 광촉매의 사용 없이 페로브스카이트 광음극을 사용함으로써 바이오매스를 이용한 수소 생산을 용이하게 구현한다. 광촉매, 특히 무기계 광촉매의 경우 광촉매의 낮은 성능은 실용적인 태양광 H_2 생산에 있어 또다른 주요 장애물인 바, 기존의 무기 광촉매(예를 들어, TiO_2 , WO_3 , $BiVO_4$)는 저렴하고 안정적이거나 밴드갭이 비교적 크고(2.4~3.2 eV) 광전자 특성이 좋지 않다. 이러한 본질적인 문제는 태양광의 사용을 근본적으로 제한하고, 외부 바이어스(external bias)를 요구하며, 태양광- H_2 (STH) 효율을 상용화 기준(~10%) 보다 훨씬 낮추는 문제가 있다.
- [114] 이에 비해 본 발명의 일 실시예에 따르면 제2 전극(음극)으로 페로브스카이트(예를 들어, 할로젠화납 페로브스카이트)를 사용함으로써, 종래의 광촉매에 비해 많은 이점을 제공한다. 예를 들어, 페로브스카이트 전극은 조정 가능한 밴드갭과 에너지 준위, 높은 흡수 계수 및 우수한 전하 수송을 가진다. 그럼에도 불구하고 태양광 수소(H_2) 생산을 위한 페로브스카이트 기반 광전극에 대한 보고는 소수에 불과하며 물에 대한 취약성으로 인해 바이오매스 산화와 관련된 보고는 전무하다. 본 발명에서는, 페로브스카이트 기반 광음극과 리그노셀룰로오스 바이오매스를 결합하여 STH 효율이 24.4%인 광전기화학전지를 개시한다.
- [115] 본 발명의 일 실시예에서는 바이오매스 산화(<0.8V vs. RHE)를 통한 산화 반쪽 반응의 전위(potential)을 낮추고 페로브스카이트 기반 광음극으로 전체 가시광선 스펙트럼을 수확함으로써 추가적인 바이어스(bias) 및 문제를 일으키는 O_2 방출 없이 극적으로 높은 태양광 H_2 효율을 달성할 수 있다.
- [116] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 PMA를 가용성 촉매 및 전자/양성자 매개체로 사용하여 고체 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 전자와 양성자를 쉽게 추출하면서 부가 가치가 높은 바닐린, 아세트 바닐론 같은 방향족 화합물, 구아니아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤 등과 같은 방향족 지방족 알코올, 유기산 등을 생산할 수 있다.
- [117] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 이러한 태양광 수소 생산 장치 및 이를 포함하는 시스템은 눈에 띄는 성능의 저하없이 24 시간 동안 안정적으로 작동할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 장치는 리그노셀룰로오스의 해중합 과정에서 얻은 전자전달 매개체를 통한 전자뿐만 아니라, 태양광의 존재시 태양광에 의한 수소 생산이 가능하기 때문에 바이어스 프리 수소 생산이 가능하며, 이에 더해, 태양광 여부에 따라 다양한 구동이 가능할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치는 태양광의 유무의 따라, 상기 리그노셀룰로오스를 분해하여 상기 전자전달 매개체가 환원되고, 상기 환원된 전자전달 매개체가 산화되며 수소를 생성하는 제1 모드와, 상기 태양광을 흡수하여 수소를 생성하는 제2 모드로 구동될 수 있으며, 제1 모드와 제2 모드 둘다 동시에 구동될 수도 있다. 여기서, 태양광을 비롯한 광 여부에 따라 달라질 수 있으나, 상기 제1 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 밤에 해당될 수 있고, 상기 제2 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 낮에 해당될 수 있다.

[118] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 장치는 상술한 바와 같이 전자전달 매개체를 이용하되 태양광을 이용한 양성자 환원 과정을 거치는 바, 다른 전극에서 산소 생성이 발생하지 않는 산소 발생 프리 반응으로 이루어진다. 이에 따라 산소가 발생함으로써 발생할 수 있는 문제점이 해결된다.

[119] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생성 장치는 기존의 태양광 H_2 생산 및 바이오매스 활용 시스템에 비해 많은 이점을 갖는다. 예를 들어, 우리 바이오매스 광전기화학 시스템은 밤에는 바이오매스 해중합을 통해, 낮에는 STH 전환을 통해 귀중한 화학 물질의 연속적인 생산을 가능하게 한다.

[120] 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 광전기화학 시스템의 개념을 도시한 것이며, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이어스 광전기화학시스템에 있어서, 낮과 밤의 STH와 PMA의 환원율을 도시한 그래프이다.

[121] 도 2a와 도 2b를 참조하면, PMA는 야간에 리그노셀룰로오스 바이오매스의 해중합하며 환원됨으로써 높은 환원율을 나타내며, 낮 동안 H_2 를 효율적으로 생성하는 데 사용됨으로써, 낮이나 밤 모두 높은 효율로 수소를 생산하였다.

[122] 여기서, 바이오매스의 해중합은 약 $60^\circ C$ 에서 12시간 동안 수행된 것이며, 낮에 해당하는 12시간 동안 모의 태양광의 조사로 수행되었다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 도면에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 경우 낮과 밤에 상관없이 수소를 생산하는 이점을 갖는다. 이에 비해, 기존의 광전기화학 시스템은 낮에만 H_2 를 생성할 수 있다. 전체 태양광 물분해 장치와 비교하여 본 발명의 바이오매스 광전기화학 장치는 높은 밴드갭 광전극의 엄격한 요구 사항을 완화하고 산화 반쪽 반응의 동역학을 개선하여 보다 효과적으로 STH 변환시킨다. 또한, 바이오매스 광전기화학 시스템은 산화 반쪽 반응을 위해 값비싼 촉매(예를 들어 Ru 및 Ir 기반 촉매)를 사용할 필요도 없고, 여러가지 문제를 유발하는 O_2 를 생성하지도 않는다.

[124] 더불어, 바이오매스로부터 PMA를 전자전달 매개체로 한 전자와 양성자의

추출은 전극 표면의 직접적인 바이오매스 산화에 비해 실제로 더 유용할 수 있는데, 대부분의 고분자 바이오매스는 물에 불용성이며 직접 산화는 바이오매스를 비선택적으로 해중합할 수 있다.

- [125] 결론적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면 작은 밴드갭을 갖는 페로브스카이트 기반 광음극과 PMA 매개 바이오매스 산화 반응을 이용함으로써, 태양광으로부터 H_2 로의 매우 높은 STH 효율, 예를 들어 20% 이상의 STH 효율을 기록하였다. 이러한 최적화된 조건에서 PMA는 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 리그닌을 우선적으로 해중합하고 전자와 양성자를 추출하고 저장할 수 있을 뿐만 아니라 부가가치 화학 물질(즉, 바닐린, 아세트 바닐론 같은 방향족 화합물, 구아이아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸 시린골, 페닐 아세톤 등과 같은 방향족 지방족 알코올, 및 유기산 등)을 생산할 수 있다. 환원된 PMA는 상대적으로 낮은 전위에서 쉽게 재산화될 수 있으며, 따라서 태양광 H_2 생산을 위한 전자 및 양성자의 공급원으로서 물을 효과적으로 대체할 수 있다. 바이오매스를 이용한 태양광 H_2 생산을 위한 감소된 에너지 요구량은 페로브스카이트와 같은 밴드갭이 낮은 광흡수체가 태양광 플럭스(solar flux)를 보다 효과적으로 활용하고 기록적으로 높은 STH 효율을 얻을 수 있도록 한다.

[126]

[127] 실험예

[128] 실험에 사용된 재료

- [129] 리그닌(알칼리계), 포스포몰리브드산($H_3PMo_{12}O_{40}$, PMA), 질산($\geq 65\%$), 황산($95.0\%+$), 무수 N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 클로로벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에틸 아세테이트, 이소프로판올, 올레일아민 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)는 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입했다. 리그노셀룰로오스(LC) 바이오매스로 전남대학교 이재원 교수팀에서 참나무(> 100 mesh)를 입수했다. 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, $> 95\%$, OD: 5-15 nm)는 US Research Nanomaterials, Inc 에서 구입했다. 티타늄(Ti) 호일(두께 0.25 μm), 펄즈 금속(FM; field metal), 요오드화 세슘(CsI) 및 바소쿠프로인(BCP; bathocuproin, 98%)은 Alfa Aesar(미국)에서 구입했다. PTAA(폴리[비스(4-페닐)(2,4,6-트리메틸페닐)아민]) 및 PFNBr(폴리(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸)-N-에틸암모늄-프로필-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌))디브로마이드)는 각각 Xi'an Polymer Light Technology Corp(중국) 및 1-Material에서 구입했다. Formamidium iodide(FAI) 및 methylammonium bromide(MABr)는 Greatcell Solar Materials(호주)에서 구입했다. 납(II) 요오드화물(PbI_2) 및 납(II) 브로마이드($PbBr_2$)는 Tokyo Chemical Industry(TCI, 일본)에서 구입했다. PC₆₁BM은 EM Index에서 구입했다.

[130]

[131] 바이오매스 산화를 통한 PMA의 환원

[132] PMA를 0.5M H₂SO₄ 10mL에 0.25M로 용해시켰다. 10분 동안 초음파 처리한 후, 리그닌, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 또는 리그노셀룰로오스 바이오매스(참나무) 0.375g을 PMA 용액에 첨가한 다음 오일 베스에서 일정한 온도로 인큐베이션하였다. 달리 명시되지 않는 한, PMA와 바이오매스의 혼합 용액을 60°C에서 8시간 동안 인큐베이션했다. 다음 식 1을 사용하여 PMA를 이용해 바이오매스에서 추출된 전자 및 양성자의 수를 계산했다.

[133] [식 1]

[134] 리그닌 1g당 전자 및 양성자의 몰 =

[135]

$$n \times C_{PMA} \times V_{PMA} \times f_{red} / m_{lignin}$$

[136] 여기서 n은 산화환원 반응에 참여하는 전자의 수(PMA³에서 PMA⁵로 환원시 2); C_{PMA}는 PMA의 몰농도; V_{PMA}는 PMA 용액의 부피; f_{red}는 환원된 PMA의 비율; m_{lignin}은 전자 추출에 사용된 리그닌의 질량이다. f_{red} 값은 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 700 nm에서 흡광도를 측정하여 결정되었다. PMA (E_a)에 의한 바이오매스 산화에 대한 활성화 에너지는 아레니우스 식에 따른 온도 의존 동역학(temperature-dependent kinetics)을 사용하여 결정되었다.

[137]

$$\ln(k) = -E_a / RT + \ln(A)$$

[138] k는 일 반응에서의 비례상수; R은 기체상수; T는 반응온도; 그리고 A는 전-지수(pre-exponential) 인자이다.

[139]

[140] 분석방법

[141] V-730 UV/vis 분광광도계(JASCO, 일본)를 사용하여 PMA 용액의 UV/가시광선 흡광도 스펙트럼을 측정했다. 리그닌, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 및 리그노셀룰로오스 바이오매스의 분광 분석은 670/620 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광기(Agilent, 미국) 및 VNMRs 600 핵자기공명(NMR) 분광기(Agilent, USA)를 사용하여 수행되었다. 페로브스카이트 태양 전지의 광전지 특성은 AM 1.5G(100mW cm⁻²) 조명 하에서 Keithley 2401 source 장치를 사용하여 Class AAA Oriel Sol3A 태양광 시뮬레이터(Newport, 미국)에 의해 기록되었다. 스펙트럼 불일치는 KG-5 필터로 덮인 모노실리콘 검출기를 사용하여 보정되었다. 페로브스카이트 태양전지의 광학적 특성은 440 nm의 여기 파장(excitation wavelength)에서 V-670 UV/vis spectrometer(JASCO, Japan)와 Varian Cary Eclipse Fluorescent spectrometer(Agilent, USA)를 사용하여 측정하였다. 에너지 분산형 X선 분광기가 장착된 NOVA Nano 주사전자현미경(SEM)(FEI, USA)을 이용하여 리그노셀룰로오스 바이오매스의

구조, 페로브스카이트 필름의 단면 이미지 및 Ti 호일 위의 백금 나노입자의 형태를 관찰하였다. ESCALAB 250XI UV 광전자 분광계(Thermo Fisher Scientific, USA)를 사용하여 페로브스카이트 박막의 UPS 스펙트럼을 얻었다. Ti 호일 위의 Pt 나노입자는 JEM 2100 투과전자현미경(JEOL, Japan)을 사용하여 분석하였다.

[142]

[143] 바닐린 및 아세트바닐론의 추출 및 정량화

[144] 리그닌과 리그노셀룰로오스 바이오매스의 산화적 해중합으로 바닐린과 아세트바닐론이 생성되었다. PMA 용액을 60°C에서 리그닌 또는 리그노셀룰로오스 바이오매스와 함께 인큐베이션하고, 여과하여 불용성 응집체를 제거하고, 클로로포름과 1:1 부피비로 혼합하여 방향족 화합물을 추출하였다. 파지 분리(phage separation)가 발생하면 1μL의 n-데칸을 2mL의 클로로포름 용액에 가스 크로마토그래피-질량 분석법(GC-MS)의 내부 표준으로 추가하여 바닐린 및 아세트바닐론과 같은 방향족 화합물을 식별하고 정량화했다. GC-MS 스펙트럼은 450-GC 가스 크로마토그래프와 Rtx-5MS 모세관 컬럼(30 m X 0.25 mm X 0.25 mm; Restek)이 장착된 320-MS 질량분석기(Bruker, USA)로 측정하였다. 분할 주입(1μL)은 He를 운반 기체로 사용하여 25:1의 분할 비율로 GC Pal 자동 시료 주입기(CTC Analytics AG, Switzerland)로 수행되었다.

[145]

[146] 페로브스카이트 태양전지 제작

[147] 패터닝된 ITO 기판을 각각 20분 동안 아세톤과 이소프로판올의 초음파 수조에서 세척하였다. 사전 세척된 기판을 오븐에서 건조하고 UV/오존으로 30분 동안 처리했다. 이어서, ITO 기판을 H₂O 및 O₂가 0.1ppm 미만으로 함유된 N₂가 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 정공수송층으로 PTAA 용액(2 mg mL⁻¹ 톨루엔 용액)을 6000rpm에서 30초 동안 스핀 캐스팅한 다음 100°C에서 15분 동안 가열했습니다. 실온으로 식힌 후, PFN-Br 용액(0.4 mg mL⁻¹ 메탄올 용액)을 PTAA/ITO 필름에 형성하였다. 삼중 양이온 페로브스카이트 전구체 용액은 DMF/DMSO(4/1, v/v) 혼합 용액 1mL에 CsI (0.06 M), FAI (1 M), MABr (0.2 M), PbI₂ (1.1 M), 및 PbBr₂ (0.2 M)를 녹여 준비했다. 페로브스카이트 층의 결정 배향을 증가시키기 위해 미량의 올레일아민(0.1wt%)을 전구체에 첨가하였다. 페로브스카이트 층을 형성하기 위해 1000rpm에서 10초, 5000rpm에서 30초 동안 2단계 스핀 코팅 절차가 채택되었다. 두 번째 단계에서 반응매(anti-solvent) 클로로벤젠 200μL를 회전 과정이 끝나기 15초 전에 중앙에 빠르게 떨어뜨렸다. 얻어진 연갈색 필름을 100°C에서 30분 동안 어닐링하였다. 표면 패시베이션 처리를 위해 PMMA(0.5mg mL⁻¹ 에틸 아세테이트)를 필름 위에 떨어뜨리고 5000rpm에서 스핀 코팅한 다음 100°C에서 5분 동안 가열했다. 전자수송층은 PC₆₁ BM 용액(25 mg mL⁻¹ 클로로벤젠을 1000 rpm에서 30초 동안, BCP를 이소프로필 알코올 용액(1 mg mL⁻¹)에서 4000 rpm에서 30초 동안 스핀-캐스팅하여

형성되었다. 마지막으로, 150nm 두께의 Ag 전극은 $< 10^{-6}$ Torr에서 열 증착을 통해 증착되었다.

[148]

[149] 태양광 수소 생산을 위한 페로브스카이트 광음극 제작

[150] 페로브스카이트 광음극은 $O_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 0.1$ ppm이고, N_2 가 지속적으로 공급되는 글로브 박스 내부의 페로브스카이트 태양광 전지를 기반으로 제작되었다. 2.5 cm X 2.5 cm 페로브스카이트 태양 전지를 다이아몬드 커터 칼을 사용하여 4개의 전지로 절단하였다. 그런 다음 각 셀의 활성 영역을 0.3cm X 0.3cm의 FM 막대로 덮고 70°C에서 2분 동안 가열했다. 전자빔 증발에 의해 Ti 호일에 증착된 20 nm의 Pt 나노입자로 제조된 Pt-Ti 호일은 FM이 녹으면 태양 전지 상에 부착되었다. 가장자리는 에폭시(J-B Weld, USA)로 밀봉되고(encapsulated), 구리선은 페로브스카이트 태양전지의 제2 전극에 부착되었다. 준비된 페로브스카이트 광음극을 실온에서 12시간 동안 뒤서 에폭시 실런트(epoxy sealant)를 건조시켰다.

[151]

[152] 전기화학적 특성

[153] SP-150 Biologic potentiostat(BioLogic Science Instruments, France)를 사용하여 선형 스위프 전압전류법(LSV) 및 크로노암페로메트리(CA)를 수행했다. 미리 환원된 PMA의 산화는 MWCNT 페이퍼 (0.5 X 2 cm), Ag/AgCl 및 Pt 와이어를 각각 작동 전극, 기준 전극 및 상대 전극으로 사용하여 수행되었다. CA 및 가스 크로마토그래피(GC) 분석은 음극에서 재산화된 PMA의 환원을 방지하기 위해 나피온 멤브레인(반투과성 멤브레인에 해당)에 의해 분리된 2개의 구획 있는 H-Cell을 사용하여 수행되었다. 음극 및 양극 구획은 각각 0.5M H_2SO_4 와 0.5M H_2SO_4 의 바이오매스에 의해 미리 환원된 0.25M PMA로 채워졌다. 음극에서 양성자와 PMA 환원 간의 경쟁을 방지하기 위해 나피온 멤브레인은 양극 및 음극 반쪽 전지를 분리한다. 포텐셜(Potentials) vs. Ag/AgCl은 다음 식 2을 사용하여 포텐셜 vs. RHE로 변환되었다.

[154] [식 2]

[155] $E (V \text{ vs. RHE}) = E (V \text{ vs. Ag/AgCl}) + 0.0592 \times pH + 0.197$

[156]

[157] 광전기화학적 특성

[158] 광전기화학 분석은 광음극, Pt 와이어 및 Ag/AgCl(1M KCl)을 각각 작동전극, 상대전극 및 기준 전극으로 사용하는 3전극 구성에서 수행되었다. 바이어스가 없는(bias-free) 광전기화학 셀은 다음 조건에서 직접 제조한 2구획 셀(즉 제1 영역과 제2 영역을 갖는 셀)에서 테스트되었다. 제2 영역에 해당하는 음극 구획에서는 제2 전극으로 페로브스카이트 광음극이 제공되었으며 0.5M H_2SO_4 로 채워졌고, 제1 영역에 해당하는 양극 구획에서는 제1 전극으로 MWCNT 페이퍼 전극이 제공되었으며 0.5M H_2SO_4 의 바이오매스에 의해 미리 환원된

0.25M PMA로 채워졌다. 나피온 멤브레인은 제1 영역과 제2 영역의 두 구획을 분리했다. 태양광에 해당하는 광으로는 AM 1.5G 필터(100mW cm^{-2})가 장착된 300W Xe 램프를 가시광원으로 사용했다. GC 분석을 위한 샘플은 시린지를 사용하여 밀폐된 H-cell의 헤드스페이스로부터 수집되고 GC-2010 Plus 가스 크로마토그래프(Shimadzu Co., Japan)로 분석되었다. 페로브스카이트 광음극의 입사 광자-전자 변환(IPCE) 효율은 20nm 대역폭 모노크로메이터가 장착된 300W 크세논 램프를 사용하여 확인되었다.

[159]

[160] 리그노셀룰로오스 바이오매스의 전자 추출 및 선택적 해중합

[161] 상술한 방법을 이용하여, 바이오매스 기반 태양광 H_2 생산 시스템을 개발하기 위해 먼저 다양한 바이오매스로부터 전자와 양성자의 추출을 조사했다.[162] 도 3 및 도 4a 내지 도 4g는 전자전달 매개체로서 PMA가 존재할 때 25, 50, 60, 70 및 90°C 의 다양한 온도에서 바이오매스가 인큐베이션되었을 때의 결과를 나타낸 도면들이다.[163] 도 3은 60°C 에서 8시간 동안 리그노셀룰로오스 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스, 및 셀룰로오스의 각각의 산화를 통한 PMA 환원 UV/Vis 스펙트럼이다.[164] 도 4a 내지 도 4g는 다양한 바이오매스의 산화를 이용하여 PMA^3 에서 PMA^5 로의 환원한 결과를 도시한 것으로서, 도 4a 내지 도 4e는 각각 순서대로 25°C , 50°C , 60°C , 70°C , 90°C 에서 LC 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스 산화와 함께 인큐베이트된 PMA 용액의 UV/Vis 흡광도 스펙트럼이며, 도 4f는 700 nm에서 UV/Vis 흡광도를 기반으로 계산된 PMA 환원에 대한 바이오매스 유형 및 인큐베이션 온도의 영향을 나타낸 것이며, 도 4g는 다양한 온도에서 다양한 바이오매스와 함께 인큐베이트된 PMA 용액의 사진이다. 도 4f에 있어서, 100%보다 높은 환원도는 PMA가 2개 이상의 전자와 양성자로 환원을 겪었음을 의미하며, 도 4g에 있어서 PMA 용액은 명확한 차이를 나타내기 위해 0.05M으로 희석되었다.[165] 도 3 및 도 4a 내지 도 4g에서 확인할 수 있는 바와 같이, 알칼리 리그닌과 리그노셀룰로오스 바이오매스는 이 전체 온도 범위(60°C 이상에서 실질적으로 의미 있음)에서 쉽게 산화되어 PMA에게 전자와 양성자를 제공할 수 있는 반면, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 90°C 이상에서만 산화될 수 있었다.[166] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리그노셀룰로오스 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스에 의한 PMA 환원의 계산된 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 여기서, 활성화 에너지는 아레니우스 식에 따라 계산된 것으로서, 도 5 및 아레니우스 식에 따르면, 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그노셀룰로오스 바이오매스의 산화에 의한 PMA 환원의 활성화 에너지는 각각 24, 102, 79, 47 kJ mol^{-1} (0.249, 1.057, 0.819, and 0.487 eV)이었다.

[167] 도 6a 및 도 6b는 LC 바이오매스와 반응 시 PMA의 환원을 보여주는

프로파일로서, 도 6a는 LC 바이오매스 산화와 함께 사전 인큐베이트된(preincubated) PMA 용액의 UV/Vis 흡광도 스펙트럼이며, 도 6b는 LC 바이오매스에 의해 환원된 PMA양 및 전자 추출량이다. 도 6a에 있어서, PMA(0.25 M)와 바이오매스(37.5 mg mL⁻¹)의 혼합 용액을 다양한 반응 시간 동안 60°C에서 인큐베이션했다.

- [168] 도 7a 및 도 7b는 60°C에서 PMA를 사용하여 다양한 바이오매스에서 전자의 추출을 도기한 것으로서, 도 7a는 60 °C에서 리그닌, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 산화에 의한 PMA 환원율(%)를 나타낸 것이며, 도 7b는 리그닌, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 산화의 단위 질량당 추출된 전자의 양을 나타낸 것이다.
- [169] 도 6a 및 도 6b, 그리고, 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 60 °C에서 리그닌과 리그노셀룰로오스 바이오매스에 의한 PMA 환원 정도는 최대 12시간의 인큐베이션 시간과 함께 선형적으로 증가했다. 8시간 후, PMA는 리그닌 및 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 각각 7.9 및 6.9mmol/g의 전자(및 양성자)를 추출했다. 이러한 결과는 리그닌이 리그노셀룰로오스 바이오매스에서도 전자와 양성자의 주요 공급원이며 리그닌이 리그노셀룰로오스 바이오매스의 다른 고분자 구성요소(즉, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스)보다 우선적으로 해중합될 수 있음을 나타낸 것이다.
- [170] PMA에 의한 바이오매스의 완전하고 비선택적인 해중합의 가능성을 배제하기 위해 본 발명에서는 60°C에서 8시간 동안 PMA와 반응하기 전과 후에 다양한 분석 방법을 사용하여 각 바이오매스의 불용성 및 가용성 잔여물을 분석했다.
- [171] 도 8은 60°C에서 8시간 동안 PMA에 의한 산화 전후의 다양한 바이오매스의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [172] 도 8을 참조하면, PMA의 산화 후, 리그닌의 해중합으로 인해 LC 바이오매스 및 리그닌의 1400-1800 cm⁻¹에서 피크는 실질적으로 감소했다. 푸리에 변환 적외선분광법은 1400 ~ 1800 cm⁻¹ 사이의 리그닌 특성 피크가 PMA와의 반응 후에 약화되는 반면 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 특성 피크는 ~1100 cm⁻¹에서 유지됨을 보여주었다. 반면에 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 해당하는 1100cm⁻¹ 부근의 피크는 무시할 수 있는 정도의 변화를 보여 60°C에서 거의 손상되지 않은 상태로 유지되었다.
- [173] 도 9는 LC 바이오매스 구조에 대한 PMA 처리의 효과를 나타낸 도면으로서, 60°C에서 8시간 동안 PMA와 반응하기 (a)전과 (b)후의 LC 바이오매스의 2D NMR 스펙트럼이다.
- [174] 도 9를 참조하면, 2D ¹³C-¹H heteronuclear single-quantum correlation 핵자기공명을 이용한 리그노셀룰로오스 바이오매스 분석 결과, 반응 후 리그닌에 해당하는 피크의 현저한 강도 감소가 나타났다. 특히, 60°C에서 8시간 동안 LC 바이오매스 산화 후 G 피크의 강도는 감소한 반면 다른 피크는 변하지 않았다. G는 리그닌과 관련된다. 이 결과는 LC 바이오매스의 리그닌이 PMA의 존재 하에 선택적으로 해중합되었음을 뒷받침한다.

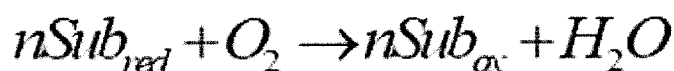
- [175] 도 10은 리그노셀룰로오스 바이오매스 및 리그닌 산화시에 생성된 바닐린 및 아세트바닐론의 양을 도시한 그래프이다.
- [176] 반응 후 각 바이오매스의 가용성 잔여물은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 경우 HPLC(high-performance liquid chromatography)로, 리그닌과 리그노셀룰로오스 바이오매스의 경우 GCMS(gas chromatography-mass spectrometry)로 분석했다. 1g의 리그노셀룰로오스 바이오매스는 34.1mg의 바닐린과 44.3mg의 아세트바닐론을 생산한 반면 크래프트 리그닌은 43.6mg의 바닐린을 생산했다.
- [177] 도 11a 내지 도 11d는 리그닌 및 LC 바이오매스의 산화로부터 생성된 방향족 화합물의 식별 및 정량화를 위한 GC-MS 분석 결과이다. 리그닌 및 LC 바이오매스로부터 가용성 방향족 화합물을 클로로포름을 사용하여 추출한 다음 60°C에서 8시간 동안 PMA와의 반응 (a, b)전과 (c, d)후에 GC-MS로 분석했다. 바닐린과 아세트바닐론은 각각 12.7분과 13.8분에 검출되었다. 8시간 동안 PMA와 반응 후 LC 바이오매스와 리그닌은 바이오매스 1g당 각각 34.1mg 및 43.6mg의 바닐린을 생성했다. 반응 전에 바닐린은 검출되지 않았다. LC바이오매스는 44.3mg의 아세트바닐론을 추가적으로 생성했다. 이러한 아세트바닐론의 추가적인 형성은 리그노셀룰로오스 바이오매스의 리그닌 분자 구조와 가혹한 화학 처리로 얻은 리그닌 간의 차이 때문일 수 있다. β -O-4 결합의 절단에서 기인한 것일 수 있다.
- [178] 도 12는 PMA와의 반응 전후에 참나무에서 얻은 LC 바이오매스의 리그닌 함량을 나타낸 것이다. 리그닌의 함량은 클라슨법(Klason method)로 결정되었다. 자연 그대로의 오크나무(oak)는 23.7%의 리그닌을 함유하고 있었는데, 60°C에서 8시간 동안 PMA와 반응시킨 후 11.7%로 감소했다. 이를 통해 PMA와 산화 후 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 original 리그닌의 50.6%가 해중합됨을 확인했다.
- [179] 반면, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스는 60°C에서 PMA와 반응할 때 무시할 수 있을 정도의 적은 양의 당(sugars)을 생성했다.
- [180] 도 13a 및 도 13b는 PMA와의 반응 후 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스로부터 얻은 수용성 화합물의 LC 분석 결과이며, 도 13a는 헤미셀룰로오스를 8시간 동안 다른 온도에서 PMA와 반응시킨 후 얻은 부산물이며, 도 13b는 셀룰로오스를 8시간동안 다른 온도에서 PMA와 반응시킨 후 얻은 의 부산물을 나타낸다. 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스는 C-OH, C-O-C 및 C-C 결합의 절단을 통해 90 °C 이상에서 실질적으로 해중합을 시작하였다.
- [181] 도 14는 PMA와의 반응 후 LC 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스에서 생성된 CO 및 CO₂ 기체의 GC 분석 결과 이다.
- [182] 도 14를 참조하면, CO 및 CO₂는 60 °C와 90 °C에서 8시간 동안 PMA를 사용하여 LC 바이오매스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스를 해중합하는 동안

생성되었다. 90 °C 에서 해중합으로 인해 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스에서 CO 및 CO₂의 양이 급격히 증가했다. 이러한 결과는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 60°C 에서 해중합되지 않는다는 우리의 가설을 뒷받침했다. 결론적으로, 60°C 에서 는 CO 및 CO₂가 방출되지 않았거나 무시할 정도의 적은 양이 방출된 반면 90°C 에서는 상당한 양이 방출되었다(보충자료 도 14).

- [183] 도 15a 및 15b는 LC 바이오매스의 미세구조에 대한 PMA 처리의 효과를 나타낸 SEM 이미지로, 도 15a 및 15b는 각각 8시간 동안 60°C 에서 PMA와 반응하기 전과 후의 LC 바이오매스의 SEM 이미지이다. PMA와의 반응 후, LC 바이오매스에서 계층적 다공성 구조가 생성되었으며, 이는 LC 바이오매스에서 리그닌의 선택적 해중합으로 인해 셀룰로오스 성분이 거의 손상되지 않은 채로 남아 있음을 확인할 수 있다. 다시 말해, 상기 이미지는 해중합을 통한 리그닌의 선택적 제거로 인해 PMA와 반응 후 리그노셀룰로오스 바이오매스의 계층적 다공성 미세구조(hierarchical porous microstructure)가 생성됨을 보여주었다.
- [184] 상술한 바와 같이, 선택적 해중합을 통해 부산물이 생성되는 바, 도 16은 선택적 해중합을 통한 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터의 전자/양성자 추출 및 부가가치 화학 물질 생산을 나타낸 개략도이다. 도 16에 도시된 바와 같이, 리그닌은 선택적으로 해중합되어 바닐린 및 아세트바닐론과 같은 부가가치(valueadded) 화합물의 생산과 함께 전자와 양성자를 생성할 수 있다.
- [185] 탈리그닌화(delignification)는 바이오리파이너리(biofinery) 및 펄프 산업에서 가장 어렵고 에너지 집약적인 공정이라는 점을 고려할 때, 이러한 결과는 전기화학과 함께 리그노셀룰로오스 바이오매스의 활용과 관련이 있다.
- [186] 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 리그닌의 우선적 산화를 통한 전자와 양성자의 추출은 리그노셀룰로오스 바이오매스의 미세구조와 바이오매스 산화 및 PMA 환원, 두 개의 결합된 전기화학적 반쪽 반응과 관련된다. 전형적인 리그노셀룰로오스 바이오매스는 고결정성(highly crystalline) 셀룰로오스가 무정형의 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 둘러싸여 있는 미세섬유로 구성되어 있다. 또한, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스에 비해 리그닌의 더 큰 에너지 밀도(~30% 더 큼)를 고려하면 리그닌이 다른 것보다 더 큰 반응성을 가질 것으로 예상할 수 있다. 한편, 바이오매스 산화 시 전자와 양성자가 추출되는 방식은 두 개의 결합된 전기화학적 반쪽 반응으로 이해될 수 있다. 간단히 말해서, 열화학적 호기성 산화 반응(식 3)은 기질의 동시 산화(식 4)와 용존 O₂의 환원(ORR; oxygen reduction reaction) 식 5에 의해 활성화될 수 있다.

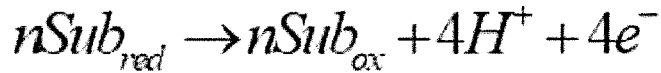
[187] [식 3]

[188]



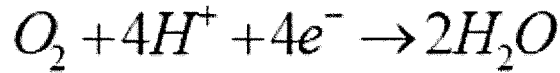
[189] [식 4]

[190]



[191] [식 5]

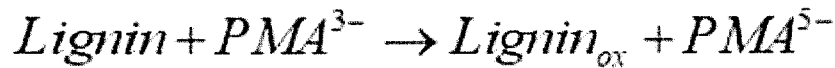
[192]



[193] PMA가 ORR과 유사한 전위(potential) 범위에서 쉽게 가역적인 산화 환원 거동을 나타낸다는 점을 고려하면 다음 반응(식 6 내지 8)도 실현 가능하며 PMA 환원 반응(식 8))이 ORR과 경쟁할 것(식 5)이라는 것을 논리적으로 예상할 수 있다.

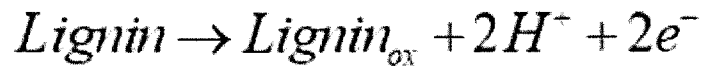
[194] [식 6]

[195]



[196] [식 7]

[197]



[198] [식 8]

[199]



[200] 실제로, 반응 매질(medium)에 O₂를 지속적으로 공급하면 바이오매스와 반응할 때 PMA 환원 정도가 현저히 낮아졌다.

[201] 도 17a 및 도 17b는 각각 60°C 에서 8시간 동안 리그닌과 LC 바이오매스와 반응할 때 PMA 환원에 대한 산소의 영향을 나타낸 것인 바, 60°C 에서 8시간 동안 바이오매스와 반응할 때 PMA 환원에 대한 산소의 영향을 나타낸 스펙트럼이며, 지속적인 O₂ 퍼징(purging)은 공기 퍼지 조건과 비교하여 리그닌(70.1%에서 59.1%로) 및 LC 바이오매스(64.8%에서 45.2%로)에 의해 환원된 PMA 양의 상당한 감소로 이어졌다.

[202] 본 발명에 있어서, 리그노셀룰로오스 바이오매스의 산화로 환원된 PMA는 물을 대신하는 전자와 양성자의 효과적인 공급원으로 사용되었다.

[203] 도 18 및 도 19는 각각 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV) 및 시간대전류법(chronoamperometry, CA) 커브를 나타낸 것이다. 각 실험은 촉매 없이 탄소 나노튜브(CNT) 종이 전극을 사용하여 수행되었는 바, 도 18은 순수 0.5 M H₂SO₄의 LSV 곡선, 자연 그대로의 PMA³⁻ LSV곡선, 리그노셀룰로오스 바이오매스에 의해 환원된 PMA⁵⁻의 LSV 곡선, 리그닌에 의해 환원된 PMA⁵⁻의 LSV 곡선을 나타낸 것이며, 도 19는 0.8 V vs. RHE 에서 리그노셀룰로오스

바이오매스와 리그닌에 의해 환원된 PMA⁵의 CA 곡선이다. 여기서, 도 19는 리그노셀룰로오스 바이오매스와 리그닌에 의해 각각 환원된 PMA를 사용하여 0.8V vs. RHE에서 ~30 (리그닌) 및 ~37 mA cm⁻² (리그노셀룰로오스 바이오매스)의 전류 밀도를 관찰했다.

[204] 도 18 및 도 19를 참조하면, 종래의 전기촉매를 이용한 물 산화의 전위(즉, >1.5V vs. RHE) 보다도 훨씬 낮은 전위(<0.8 V vs. RHE)에서 O₂를 생성하지 않고 환원된 PMA의 재산화를 통해 전자를 쉽게 추출할 수 있음을 확인할 수 있다.

[205] 반면 미반응(non-reacted) PMA 또는 처리되지 않은 낱것의 바이오매스를 단독으로 사용할 때 전류 흐름이 관찰되지 않았는 바, 도 20은 0.8V vs. RHE에서 다양한 양극액 용액의 크로노암페로그램이다. 크로노암페로메트리를 위해 H 전지(H-cell)의 양극 구획은 60°C 에서 8시간 동안 리그닌, 순수한 PMA(3가) 또는 리그닌에 의해 환원된 PMA(5가)로만 채워졌다.

[206]

[207] H₂ 생산을 위한 페로브스카이트 광음극 제작

[208] 환원된 PMA의 낮은 산화 전위는 태양 플럭스(solar flux)를 효율적으로 사용할 수 있는 낮은 밴드갭 광전극을 사용하여 H₂ 생산을 위한 바이어스 프리(bias-free) 광전기화학 전지를 제조하였다. 광전기화학 전지로는 가시광선에서 근적외선 스펙트럼까지의 높은 흡수성, 낮은 에너지 손실 및 내결함성 특성(defect tolerance characteristics)으로부터의 우수한 전하 수송(charge transfer stemming) 때문에 광활성 물질로 유/무기 할로젠화납 페로브스카이트(organic/inorganic lead halide perovskite)를 사용하였다.

[209] 도 21는 페로브스카이트 기반 광음극의 세부 구조를 도시한 것이다. 도시된 바와 같이, 광흡수층으로 1.61 eV의 밴드갭과 함께 Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}(PbI_{0.83}Br_{0.17})₃를 사용했다

[210] 도 22a 내지 도 22f는 페로브스카이트 광음극을 나타낸 것이며, 도 23a 및 도 23c는 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광음극 제조 방법을 나타낸 도면이다. 여기서,

[211] 도 22a는 페로브스카이트 광음극의 구조, 도 22b는 단면 주사 전자현미경 사진, 도 22c는 UV/Vis 흡광도 및 광발광 스펙트럼, 도 22d는 밴드 다이어그램 (band diagram), 도 22e는 전류 밀도-전압 곡선, 도 22f는 페로브스카이트 태양광 전지의 IPCE 스펙트럼이다. 도 23a는 열 증착, FM을 사용한 패시베이션, 조촉매 처리된 Pt-Ti 호일, 및 에폭시로 인캡슐레이션화를 통한 페로브스카이트 태양광 전지에 Ag 상대 전극을 증착하는 단계별 제조 과정을 도시한 것이며, 도 23b 및 도 23c는 각각 에폭시 수지로 봉지하기 전과 후의 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광음극 사진이다.

[212] 도 22a 내지 도 22f, 및 도 23a 및 도 23c에 있어서, 가혹한 산성 조건에서 페로브스카이트 필름을 안정화시키기 위해 페로브스카이트 층의 벌크 및 상부 패시베이션(bulk and top passivation)을 채택하여 비복사 재결합을 줄이고 페로브스카이트 표면의 소수성을 증가시켰다. 벌크 변형(bulk modification)을

위해 페로브스카이트 전구체에 소량의 올레일아민(oleylamine) 리간드를 첨가하였다. 리간드로 덮인(ligand-capped) 결정 성장 프로세스는 결정 배향을 개선하고 커진 페로브스카이트의 소수성을 향상시켜 비방사성 재결합을 감소시키고 페로브스카이트 층의 물 침투를 차단했다. 상부 패시베이션(top passivation)을 위해 페로브스카이트 전지 표면을 낮은 농도의 PMMA 용액으로 추가 처리했다. 이 얇은 절연층은 페로브스카이트의 정공과 ETL의 전자 사이의 계면 재결합을 차단할 수 있으며 지속적인 조명 하에서 이온 이동을 억제할 수 있다. 두 기술을 모두 사용하여 개방 회로 전위는 1.17V에 도달했으며 평균값은 1.14 ± 0.01 V였다.

- [213] 또한 필즈 금속(Field's metal, FM)과 Ti 호일(0.25mm)은 산성 조건에서 각각 우수한 전기 연결과 높은 안정성을 제공하므로 사용됐다. Ti 호일은 H_2 환원을 촉진하기 위해 Pt 나노 입자(20 nm)가 배치되었다.
- [214] 광음극에 있어서, 기포가 갇히거나 전해질이 침투하는 것을 방지하기 위해 정밀하게 가장자리의 인캡슐레이션화가 수행되었다. 광음극은 인듐 도핑된 산화주석(ITO)/PTAA:PFN-Br/ $CS_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}(PbI_{0.83}Br_{0.17})_3$ perovskite/PMMA/PCBM/BCP/Ag/FM/Ti-Pt 층으로 구성되었다.
- [215] 도 24는 Pt-Ti 호일의 원소 매핑 분석 결과로서, Pt 나노입자(20 nm) 증착 후의 Ti 호일의 SEM 및 EDS 원소 매핑 분석 결과이다. EDS 매핑 이미지에서 파란색 및 녹색 점은 각각 Ti 및 Pt 원소를 나타내었다. 모든 스케일 바는 $2\mu m$ 이다.
- [216] 도 25는 수소 발생 반응을 위해 Pt 촉매가 있거나 없는 조건에서의 페로브스카이트 광음극의 편광 곡선을 도시한 것이다. H_2 생산을 위한 페로브스카이트 기반 광음극의 반쪽 전지 성능은 시뮬레이션된 태양광 조사(solar irradiation)하에 0.5M H_2SO_4 (pH 0.65)에서 측정되었다. FM 변형 페로브스카이트(FM/perovskite), Ti 호일 변형 FM/페로브스카이트(Ti/FM/perovskite) 및 Pt 입자 증착 Ti/FM/페로브스카이트(Pt-Ti/FM/perovskite) 광전극의 성능을 비교했을 때, 태양광 H_2 생성의 시작 전위(onset potentials)는 각각 0.49, 0.62, 1.14V vs. RHE였다.
- [217] 도 26a 및 26b는 태양광 수소 생산을 위한 광음극의 반쪽 전지 성능을 나타낸 것으로서, 도 26a는 Ti 호일 부가 전후의 FM/페로브스카이트 광음극의 전류 밀도-전압 곡선을 나타낸 것이고, 도 26b는 Ti 호일이 없는 FM/페로브스카이트 광음극의 안정성을 나타낸 것이다. 도 26a에 있어서, 크로노암페로그램은 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 0.44V vs. RHE에서 측정되었으며, 도 26b는 Ti 호일이 없는 경우, 안정성의 급속한 저하를 보여주었다.
- [218] 도 27은 태양광 수소 생산을 위한 페로브스카이트 광음극의 반쪽 전지 성능을 나타낸 것으로서 Ti 호일이 부가된 광전극을 나타낸 것이다. Ti 호일 보호가 없으면 FM/페로브스카이트 광전극은 30분 만에 성능을 빠르게 잃었지만 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광전극은 8시간 동안 성능을 유지했다.

- [219]
- [220] 바이오매스 시스템과 결합된 비보조(unassisted) H_2 생산
- [221] 바이어스 프리 태양광 H_2 생산을 위한 바이오매스 기반 광전기화학전지는 페로브스카이트 기반 광음극과 CNT 종이 양극을 결합하여 제작되었다. 페로브스카이트 기반 광음극은 산성 매질($0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ in water)에 담그고, 양극은 전자 매개체로서 환원된 PMA를 포함하는 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 에 담겼다.
- [222] 도 28은 Pt-Ti/FM/페로브스카이트 광음극에 의해 생성된 태양광 H_2 의 분극 곡선과 양극에 의해 환원된 PMA로부터 전자 추출을 이용하여, 바이어스 프리 PEC 전지를 만들었을 때의 이론적인 최대 광전류 밀도 예상치를 나타낸 것이다.
- [223] 도 28에 도시된 바와 같이, 20.4 mA cm^{-2} 의 최대 이론적인 광전류 밀도(at 0.44 V vs. RHE)는 빛 조건에서(for the H_2 생산) 광음극과 어두운 조건(for PMA 재산화)에서 양극의 두 LSV 곡선의 교차점으로부터 예상되었다. 시뮬레이션된 AM 1.5G 단일 태양 조명 아래에서 19.8 mA cm^{-2} 의 최대 전류 밀도(J)는 외부 바이어스(bias) 없이 거의 1패러데이 효율로 얻어졌다.
- [224] 도 29는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이어스 프리 광전기화학 전지에서의 장기 안정성을 도시한 것이며, 도 30은 바이어스 프리, 즉, 비보조 PEC 시스템에서의 수소 생산 프로파일을 아나낸 것이며, 도 31은 비보조 태양광 수소 생산을 위한 2전극 전지를 도시한 사진이다.
- [225] 도 29 내지 도 31을 참조하면, STH 효율은 24.4%로 측정되었다. 도 29에 있어서 바이어스가 없는(bias free) 광전기화학 전지는 다음 조건의 자체제작 2구획 전지에서 테스트되었는 바, 음극 구획의 페로브스카이트 광음극은 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 로 채워졌고 양극 구획의 MWCNT 종이는 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 에서 바이오매스에 의해 미리 환원된 0.25 M PMA 로 채워졌다. 나피온 멤브레인이 두 구획을 분리했다.
- [226] 도 32는 전자와 양성자의 대체 공급원로서 환원된 PMA의 역할을 보여주는 대조 실험을 나타낸 것으로, 상기한 것과 달리, 미반응 PMA^3 를 사용하는 경우 광전류가 관찰되지 않았다. 이는 환원된 $\text{PMA}(\text{PMA}^5)$ 가 전자와 양성자의 대체 자원으로서의 기능을 확인시켜준다. 여기서, 도 32의 2-전극 광전기화학 테스트(two-electrode PEC test)에서 양극액으로 자연 그대로의 PMA^3 를 사용할 때는 전류 흐름이 관찰되지 않은 반면 적용된 바이어스 없이 환원된 PMA^5 를 사용할 때는 상당한 전류 흐름이 관찰되었다.
- [227] 도 33은 20시간 안정성 테스트 전후의 바이어스 없는(bias-free) PEC 시스템의 IPCE 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 34와 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 이용 수소 생산 장치와 종래 기술에 따른 태양광-화학 에너지 변환 장치의 STH 효율 비교한 그림이다.
- [228] 도 33을 참조하면, IPCE 스펙트럼은 광전기화학 전지가 전색(panchromatic) 태양광 H_2 생산을 가능하게 함을 보여주었다. 게다가, 도 29에서 도시된 바와 같이 광전기화학 장치는 성능 저하 없이 20시간 이상 동안 단일 태양 조명에서 매우 안정적이었다. 무엇보다도 24.4% STH 효율은 단일 광전극을 사용한

태양광 H₂ 생산 시스템 중 광전기화학 및 광전지 보조 광전기화학/전기화학 장치와 같은 물 분해를 위한 장치 유형에 관계없이 지금까지 보고된 데이터 중 최고치에 해당하였다.

[229] [표1]

No.	Anode	Cathode	Electrolyte	$JJ(\text{mA cm}^{-2})$	Product	STH(%)
Single photoelectrode						
0	CNT	Pt-Ti/FM/perovskite	0.5 M H ₂ SO ₄	19.8	H ₂ , vanillin, acetovanillone	-24.4
1	Pt	In _{0.25} Ga _{0.75} N	0.5 M H ₂ SO ₄	2.7	H ₂ , O ₂	-3.4
2	InGaP/GaAs tandem photoanode	Pt	0.5 M KOH	7.5	H ₂ , O ₂	9
3	IrOx/3jn. III/V	Pt	3 M HCO ₃	-	H ₂ , O ₂	11.2
4	RuOx/3jn GaInP/GaInAs	Pt	3 M H ₂ SO ₄	-	H ₂ , O ₂	16.2
5	Co-Bi/3jn. Si	NiMoZn	1 M KBi (pH 9.2)	-	H ₂ , O ₂	4.7
6	Ni/3jn. III/V	NiMo	1 M KOH	-	H ₂ , O ₂	10.5
7	GaInP ₂ /GaAs/Ge/GaN	Pt	0.1 M H ₂ SO ₄	-	H ₂ , O ₂	12.6
Dual photoelectrode						
8	Pt/Si	Co ₃ O ₄ /Si	1.0 M KOH (pH = 14)	0.99	H ₂ , O ₂	~0.61
9	Cds/TiO ₂	CdSe/NiO	0.5 M Na ₂ SO ₄ (pH=6.8)	0.19	H ₂ , O ₂	~0.17
10	ZnO NRs	PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pt	0.25 M Na ₂ SO ₄ (pH=6.8)	0.07	H ₂ , O ₂	~0.12
11	BiVO ₄	Cu ₂ O	0.2 M potassium borate (pH 9.0)	2.5	H ₂ , O ₂	~3
12	NiFeOx/BiVO ₄	Sb ₂ Se ₃	H ₂ SO ₄	1.2	H ₂ , O ₂	~1.5
13	TiCo/BiVO ₄	Pt/FM/Perovskite	0.1 M KBi, K ₂ SO ₄ (pH 8.5)	0.49	H ₂ , O ₂	0.49
14	BiVO ₄ /CoPi	Cu ₂ O	0.1 M Phosphate buffer	-0.41	H ₂ , O ₂	~0.5
15	BiVO ₄	Pt/CdS/CIGS	0.4 M K ₂ SO ₄ +0.4M K ₂ HPO ₄ +0.4M KH ₂ PO ₄	~3	H ₂ , O ₂	3.7
16	BiVO ₄	Pt/HfO ₂ /CdS/CZTS/Mo	0.2 M Sodium phosphate buffer (pH 6.5)	-0.85	H ₂ , O ₂	1.046
17	Fe ₂ O ₃	a-Si	0.5 M Phosphate(pH 11.8)	~0.7	H ₂ , O ₂	~0.91
18	BiVO ₄	ACGSe	0.1 M KH ₂ PO ₄ +NaOH(pH 7)	-	H ₂ , O ₂	~0.67
19	BiVO ₄	ZnSe-CIGS/Ti-foil	1 M KPi(pH 7)	-	H ₂ , O ₂	~1
Photovoltaic-assisted PEC systems						
20	IrO ₂	Cu ₂ O/Perovskite solar cell	0.5 M Na ₂ SO ₄ +0.1 M phosphate(pH 5.0)	~2	H ₂ , O ₂	-2.46

[230]

21	Ir and Ru coated Ti plate	Perovskite-Si dual-absorber tandem PEC cell	1.0 M H_2SO_4	11.3	-	-17.6
22	BiVO_4 + Solar cell	Pt	0.5 M KH_2PO_4 (pH = 7.3)	1.79	H_2 , O_2	-2.21
23	$\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ /Perovskite solar cell	Pt	0.1 M PBS (pH 7)	~1	H_2 , O_2	-1.23
24	$\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{S}_3$	Pt	0.5 M Na_2SO_4 (pH=6.8)	2.68	-	-3.3
25	$\text{BiVO}_4 \parallel [\text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{pc-Si}]$	Pt	1 M KCl (pH 9.2)	6.26	O_2	-7.7
26	WO_3 /DSSC	Pt	1 M HClO_4 (pH 0)	-	-	-3.1
27	$\text{BiVO}_4-2\text{jn. Si}$	Pt	0.1 M Kbi (pH 7.3)	-	-	-4.9
28	(W, Mo)-doped $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$	Pt	0.5 M Na_2SO_4 (pH=6.8)	5.75	H_2	-7.1

[231]

[232] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[233] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

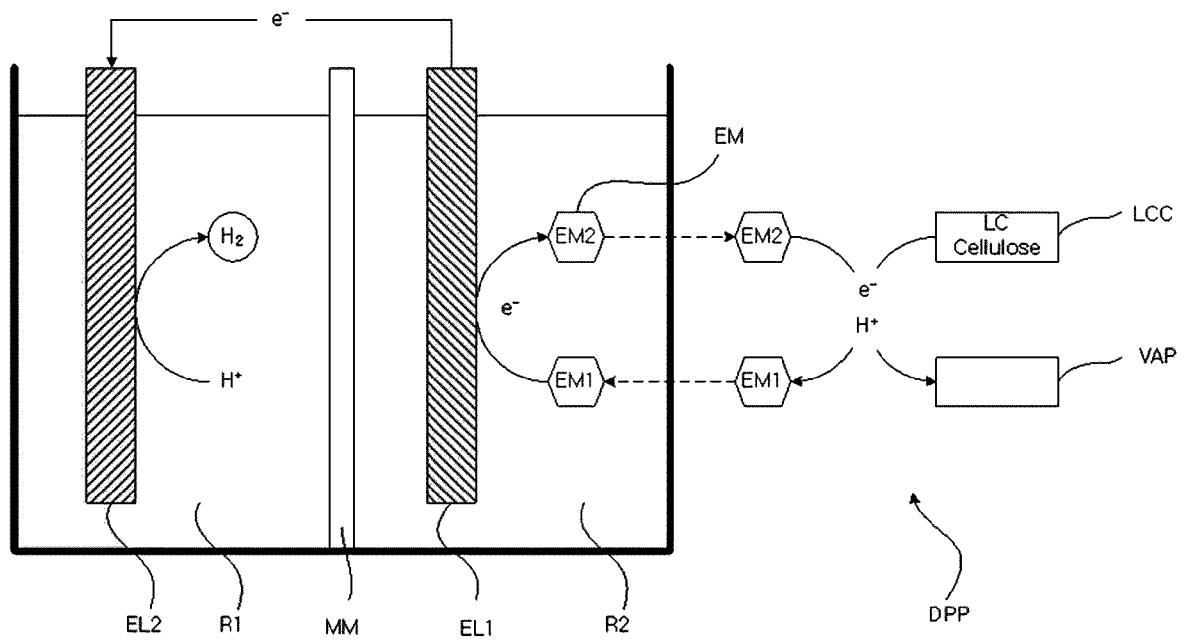
청구범위

- [청구항 1] 반투과성 멤브레인에 의해 구분된 제1 영역과 제2 영역;
상기 제1 영역에 제공된 제1 전극;
상기 제1 전극에 전기적으로 연결되며 상기 제2 영역에 제공된 제2 전극;
상기 제2 영역과 분리된 해중합부;
상기 제1 영역과 상기 해중합부에 제공된 전자전달 매개체를 포함하고,
상기 전자전달 매개체는 상기 해중합부에서 리그노셀룰로오스를
분해함과 동시에 환원되고 상기 제1 영역의 상기 제1 전극에서 산화되며,
상기 제2 전극에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자가 환원되는,
수소 생성 장치.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 리그노셀룰로오스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 및 리그닌이
분리되지 않은 상태로 결합된 수소 생성 장치.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서,
상기 전자전달 매개체와 상기 셀룰로오스, 상기 헤미셀룰로오스, 및 상기
리그닌의 반응 시 상기 리그닌이 선택적으로 분해되는 수소 생성 장치.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,
상기 리그노셀룰로오스와 상기 전자전달 매개체의 반응 후 부산물로
바닐린, 아세트 바닐론, 구아이아콜, 시린골, 시린질 알데하이드, 메틸
시린골, 페닐 아세톤, 및 유기산 중 적어도 하나가 생성되는 수소 생성
장치.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 제2 전극은 페로브스카이트계 광음극인 수소 생성 장치.
- [청구항 6] 제5 항에 있어서,
상기 제2 전극은 태양 전지부를 포함하며, 상기 태양 전지부는:
제1 서브전극;
상기 제1 서브전극 상에 제공된 광반응층;
상기 광반응층 상에 제공된 제2 서브전극을 포함하며
상기 광반응층은 페로브스카이트를 포함하는 수소 생성 장치.
- [청구항 7] 제6 항에 있어서,
상기 제2 전극은,
상기 제1 서브전극과 상기 광흡수층 사이에 제공된 정공 수송층; 및
상기 광흡수층과 제2 서브전극 사이에 제공된 전자 수송층 중 적어도
하나를 더 포함하는 수소 생성 장치.
- [청구항 8] 제7 항에 있어서,
상기 광흡수층과 상기 전자 수송층 사이에 제공된 패시베이션층을 더
포함하는 수소 생성 장치.

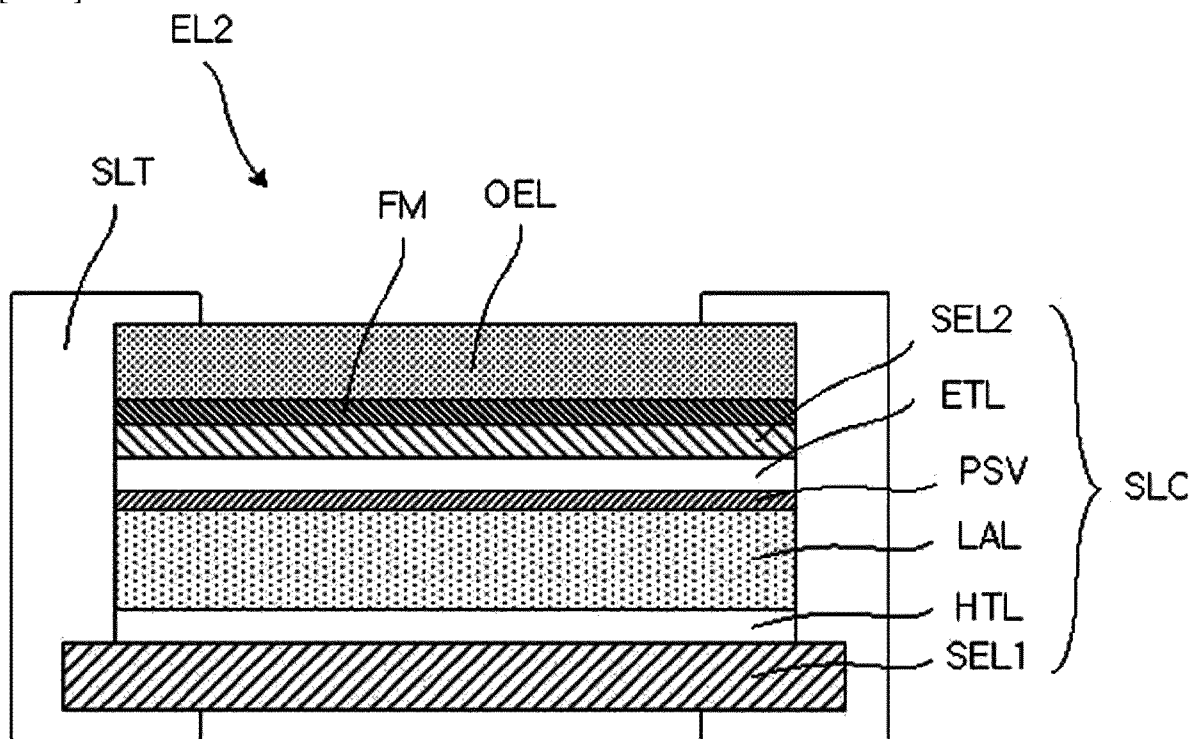
- [청구항 9] 제6 항에 있어서,
상기 태양 전지부의 외측에 제공되어 상기 태양 전지부를 보호하는
봉지부를 더 포함하며, 상기 봉지부는:
상기 제2 서브 전극 상에 제공된 제1 금속막; 및
상기 제1 금속막 상에 제공된 외부 금속막을 포함하는 수소 생성 장치.
- [청구항 10] 제9 항에 있어서,
상기 제1 금속막은 펄즈 금속을 포함하며, 상기 외부 금속막은 Ti 또는
Ti-Pt를 포함하는 수소 생성 장치.
- [청구항 11] 제10 항에 있어서,
상기 제2 전극의 적어도 일부의 외면을 감싸는 실런트를 포함하는 수소
생성 장치.
- [청구항 12] 제1 항에 있어서,
상기 수소 생성 장치는 태양광의 유무의 따라, 상기 리그노셀룰로오스를
분해하여 상기 전자전달 매개체가 환원되고, 상기 환원된 전자전달
매개체가 산화되며 수소를 생성하는 제1 모드와, 상기 태양광을 흡수하여
수소를 생성하는 제2 모드 중 적어도 하나로 구동되는 수소 생성 장치.
- [청구항 13] 제12 항에 있어서,
상기 제1 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 밤에 해당하고,
상기 제2 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 낮에 해당하는
수소 생성 장치.
- [청구항 14] 제1 항에 있어서,
상기 수소 생성 장치는 바이어스 프리인 수소 생성 장치.
- [청구항 15] 제1 항에 있어서,
상기 수소 생성 장치는 산소 발생 프리인 수소 생성 장치.
- [청구항 16] 제1 항에 있어서,
상기 전자전달 매개체는 폴리옥소메탈레이트인 수소 생성 장치.
- [청구항 17] 제16 항에 있어서,
상기 전자전달 매개체는 포스포몰리브드산인 수소 생성 장치.
- [청구항 18] 제1 전극에서 전자전달 매개체(mediator)를 산화시켜 산화된 전자전달
매개체를 수득하는 단계;
상기 산화된 전자전달 매개체를 환원시키는 단계; 및
제2 전극에서 상기 산화로부터 발생된 전자로 양성자를 환원시켜 수소를
수득하는 단계를 포함하고,
상기 전자전달 매개체를 환원시키는 단계는 리그노셀룰로오스
바이오매스를 선택적으로 분해하는 과정에서 발생된 전자를 상기
전자전달 매개체로 전달하는 단계인 수소 생성 방법.
- [청구항 19] 제18 항에 있어서,
상기 리그노셀룰로오스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 및 리그닌이

- 분리되지 않은 상태로 결합된 수소 생성 방법.
- [청구항 20] 제19 항에 있어서,
상기 전자전달 매개체와 상기 셀룰로오스, 상기 헤미셀룰로오스, 및 상기 리그닌의 반응 시 상기 리그닌을 선택적으로 분해하는 수소 생성 방법.
- [청구항 21] 제18 항에 있어서,
상기 수소 생성 장치는 태양광의 유무의 따라, 상기 리그노셀룰로오스를 분해하여 상기 전자전달 매개체가 환원되고, 상기 환원된 전자전달 매개체가 산화되며 수소를 생성하는 제1 모드와,
상기 태양광을 흡수하여 수소를 생성하는 제2 모드 중 적어도 하나로 구동되는 수소 생성 방법.
- [청구항 22] 제21 항에 있어서,
상기 제1 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 밤에 해당하고, 상기 제2 모드는 상기 태양광이 상기 제2 전극에 제공되는 낮에 해당하는 수소 생성 장치.
- [청구항 23] 제1 서브 전극;
제1 서브 전극 상에 제공된 광반응층;
상기 광반응층 상에 제공된 패시베이션층;
상기 패시베이션층 상에 제공된 전자수송층; 및
상기 전자수송층 상에 제공된 제2 서브 전극을 포함하며,
상기 광반응층은 페로브스카이트를 포함하는 태양 전지.
- [청구항 24] 청구항 23항의 태양 전지; 및
상기 태양 전지의 외측에 제공되어 상기 태양 전지를 보호하는 봉지부를 포함하며, 상기 봉지부는:
상기 제2 서브 전극 상에 제공된 제1 금속막; 및
상기 제1 금속막 상에 제공된 외부 금속막을 포함하는 광음극.
- [청구항 25] 제24 항에 있어서,
상기 제1 금속막은 펄즈 금속을 포함하며, 상기 외부 금속막은 Ti 또는 Ti-Pt를 포함하는 광음극.
- [청구항 26] 제24 항에 있어서,
상기 태양 전지 및 봉지부의 적어도 일부의 외면을 감싸는 실런트를 포함하는 광음극.

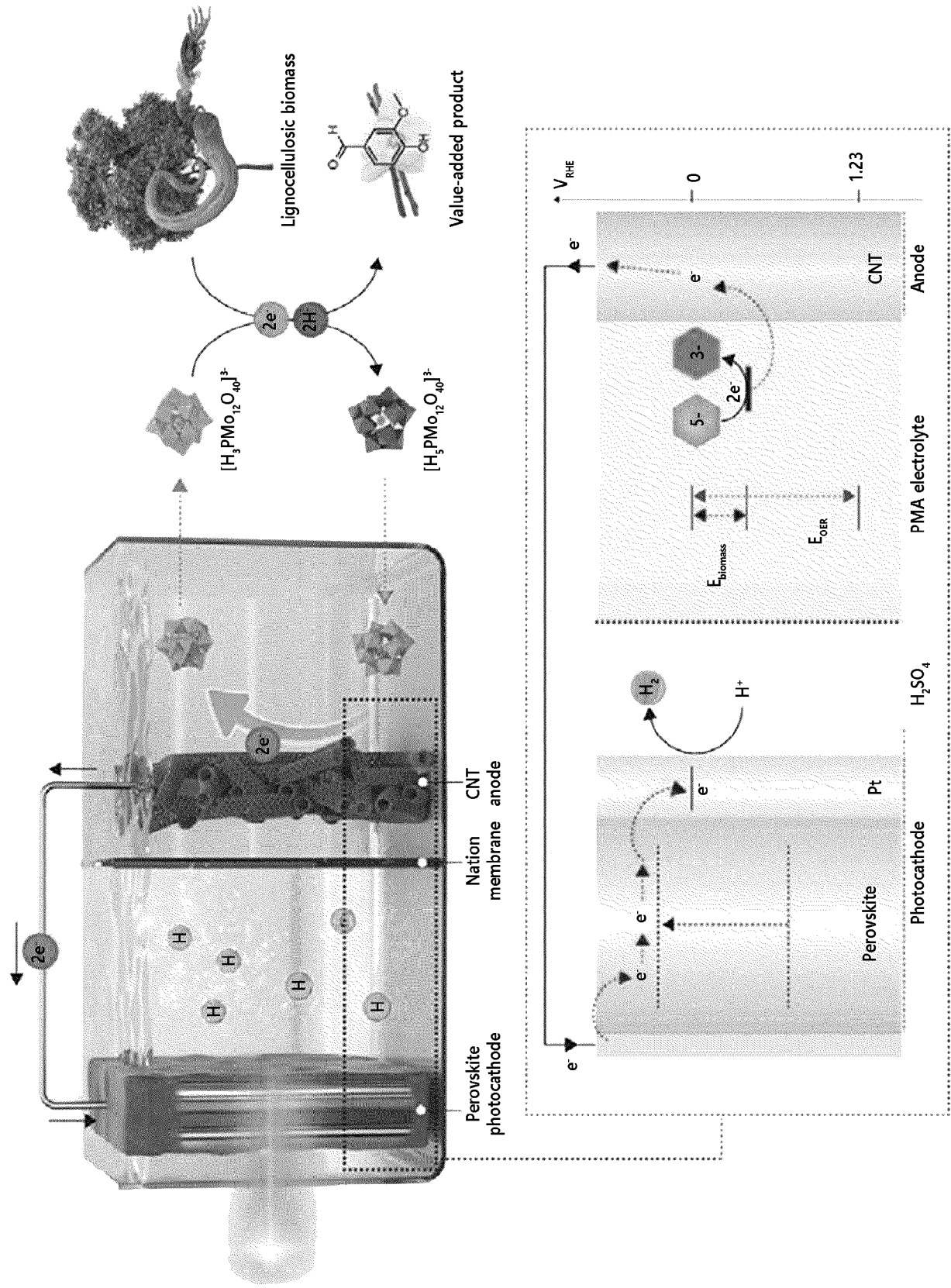
[도 1a]



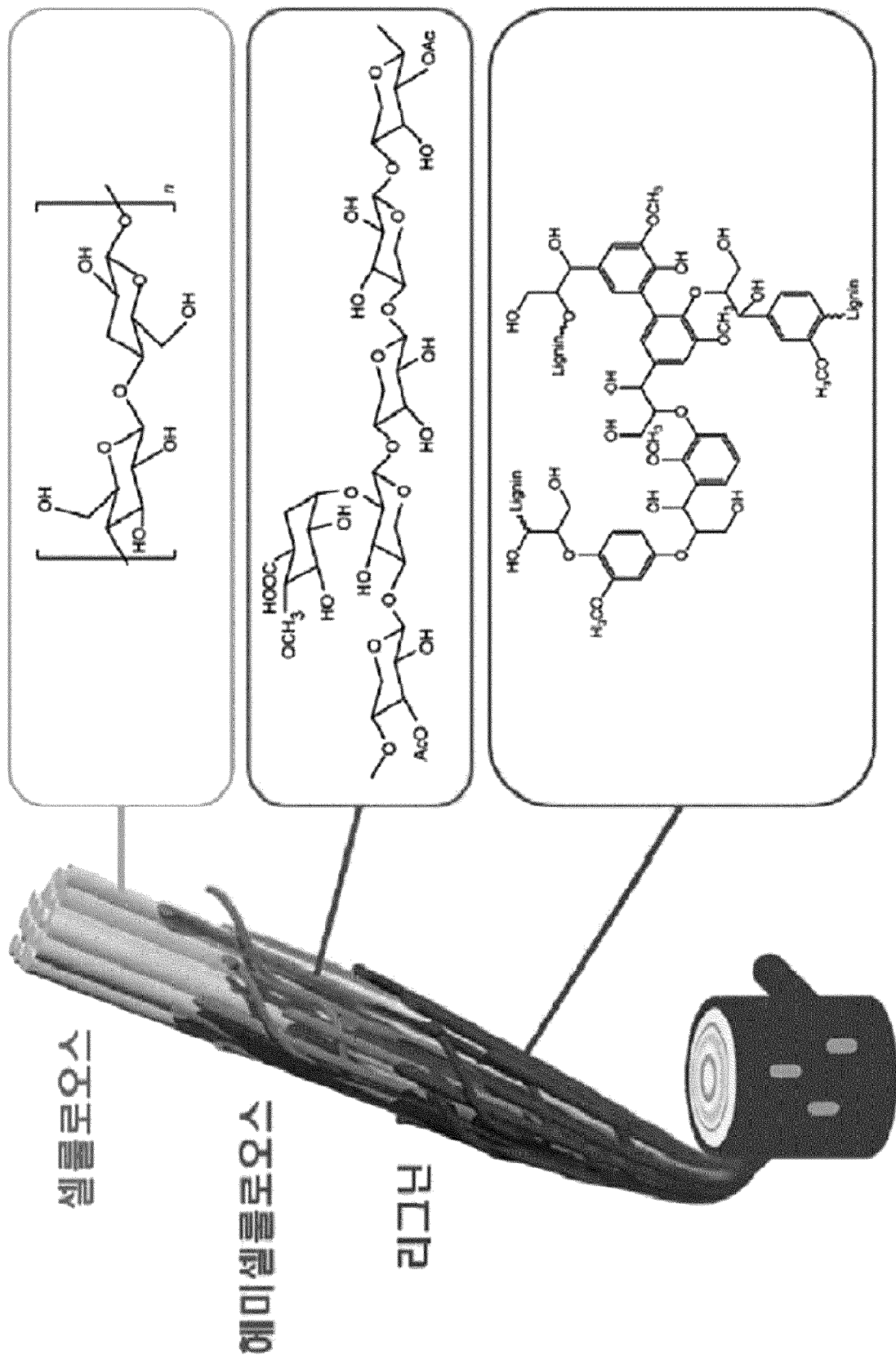
[도 1b]



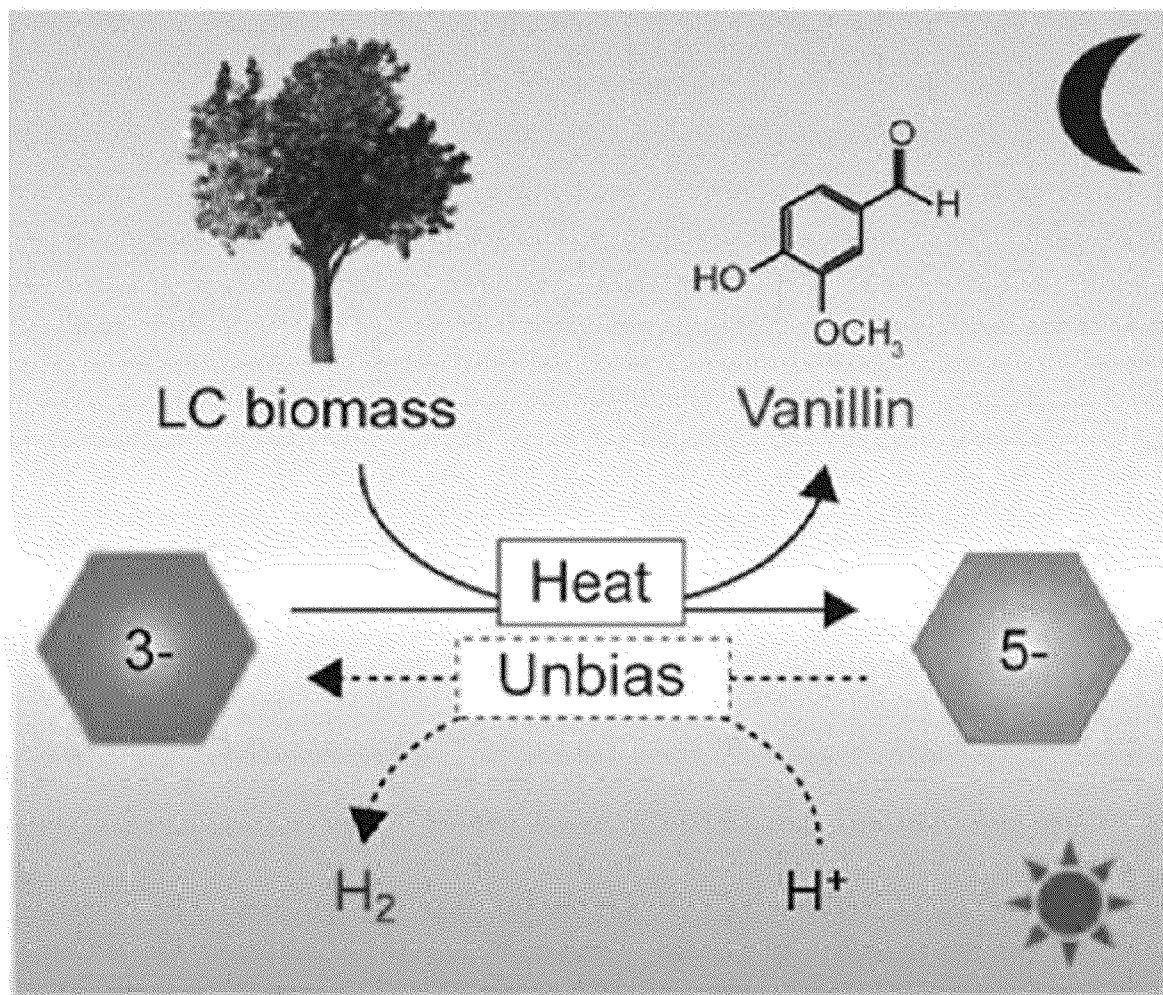
[51c]



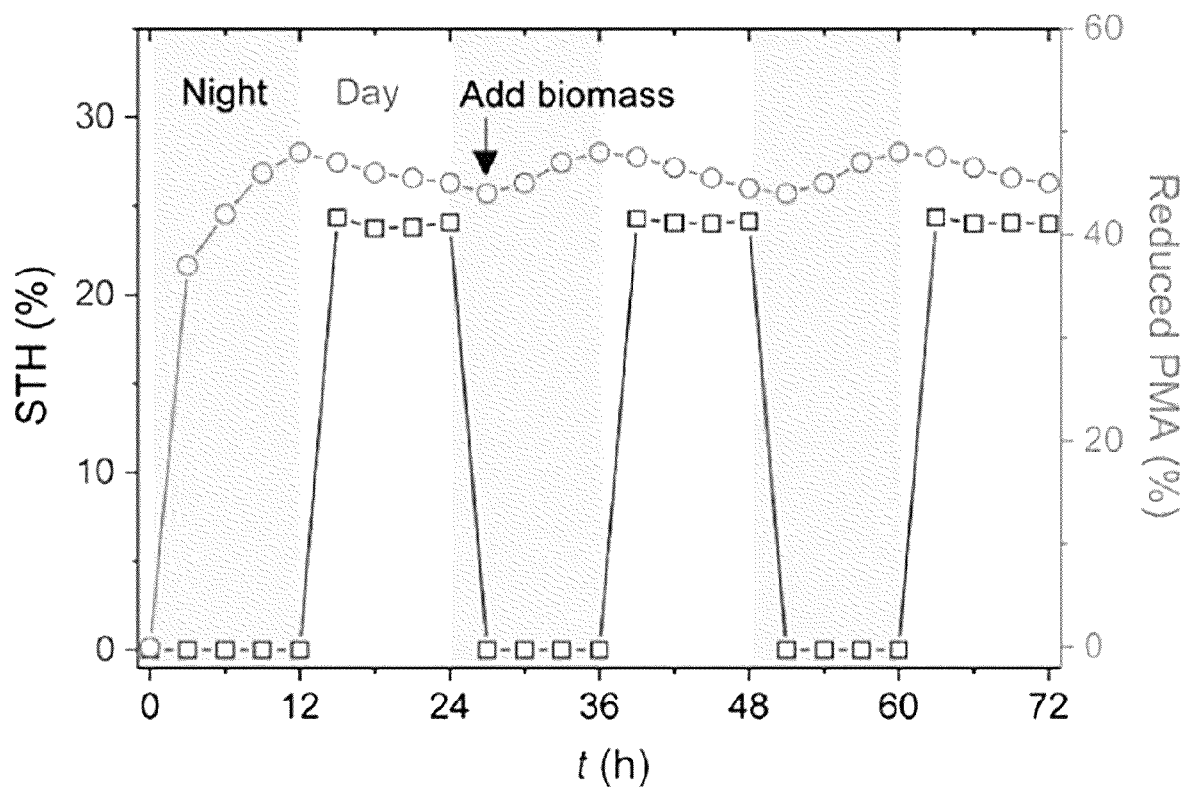
[도1d]



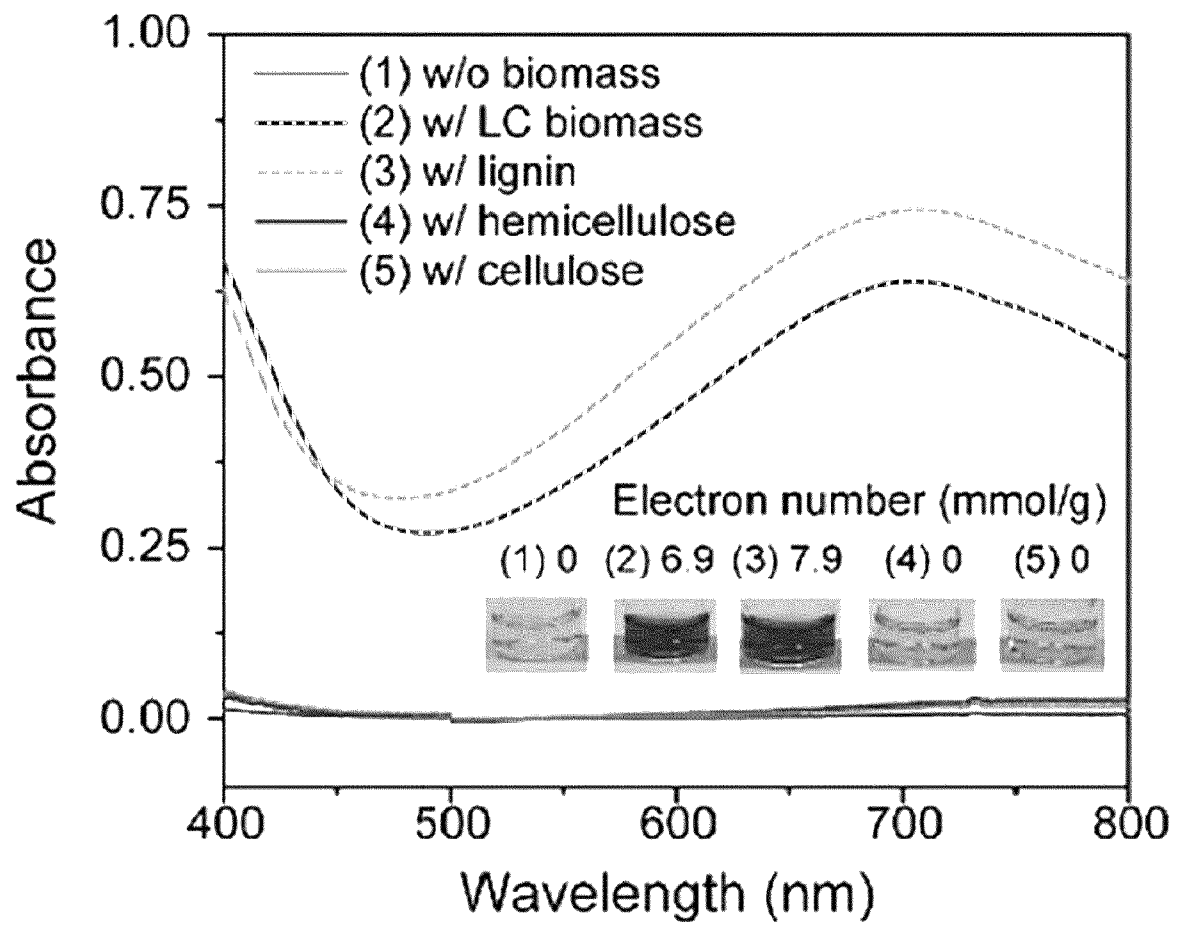
[도2a]



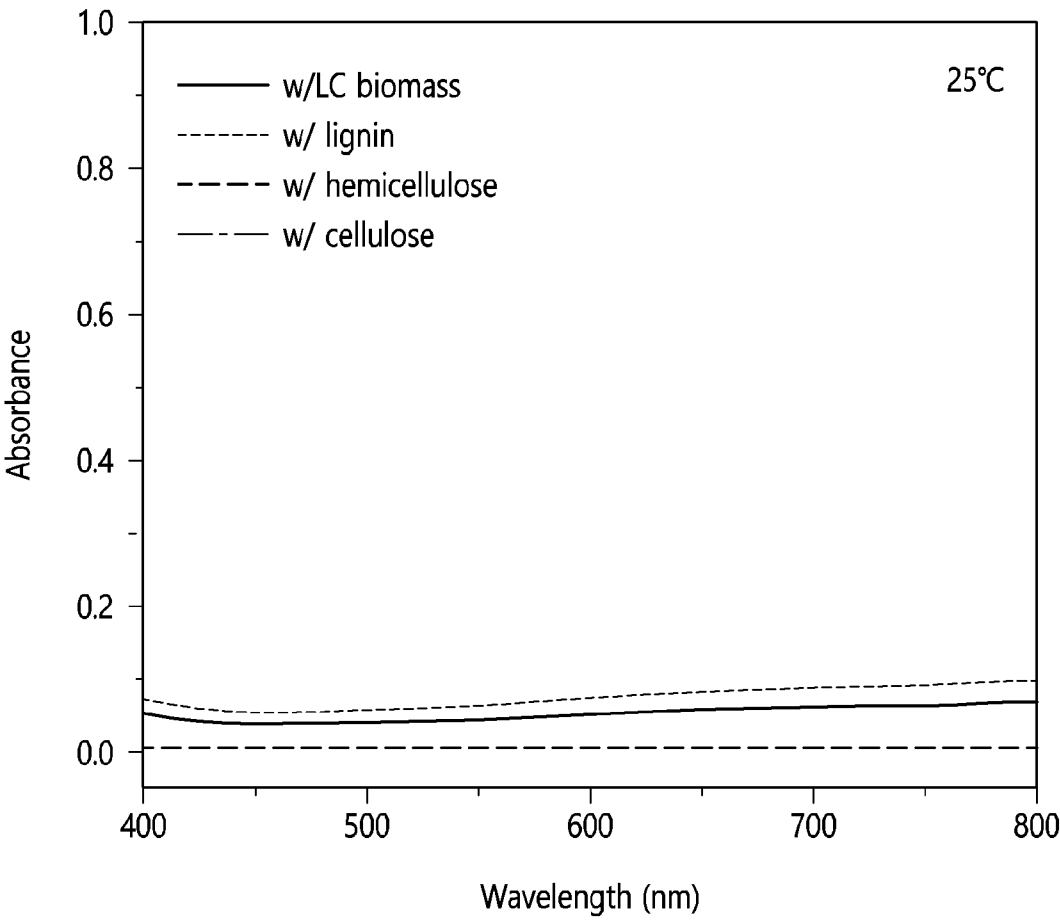
[도2b]



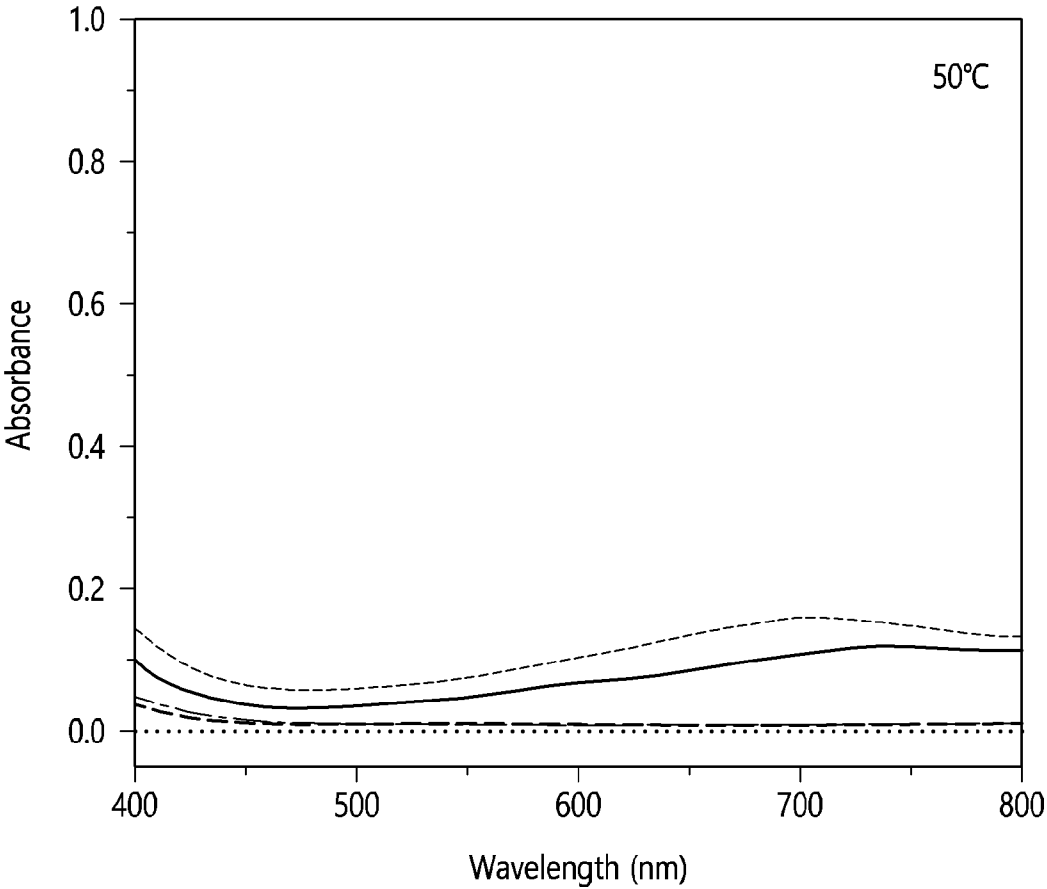
[도3]



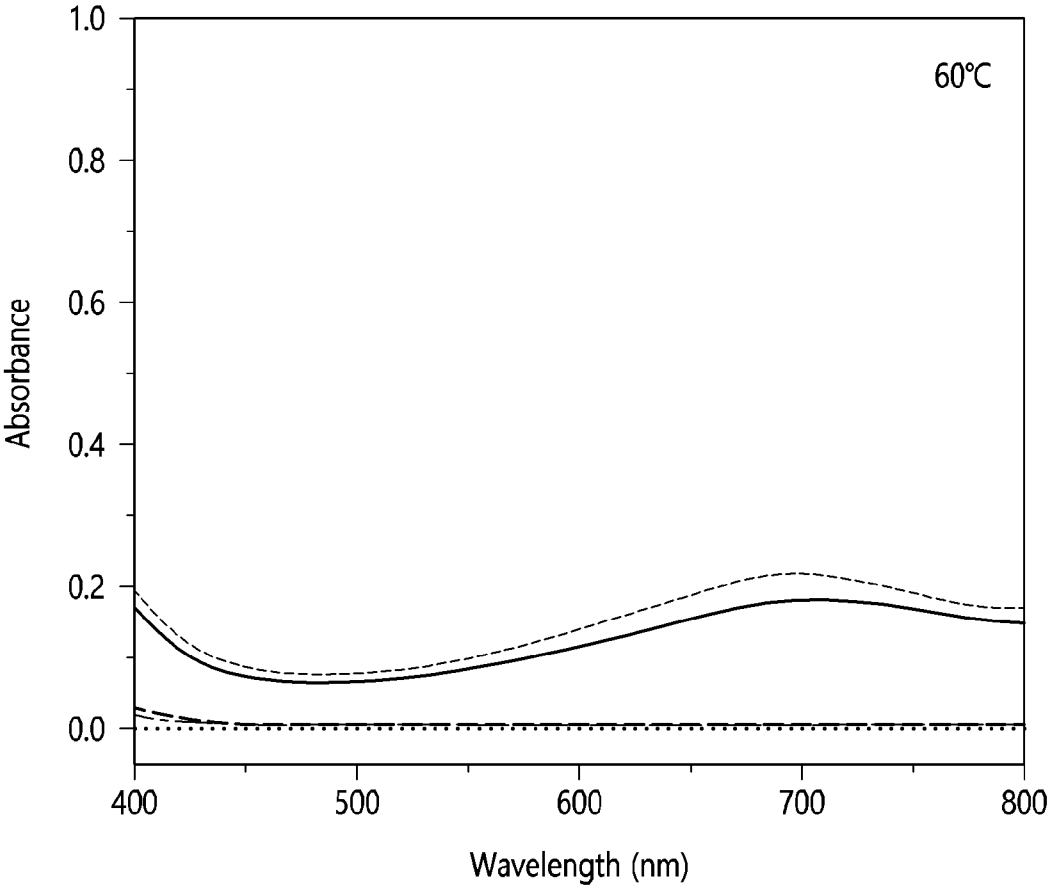
[도4a]



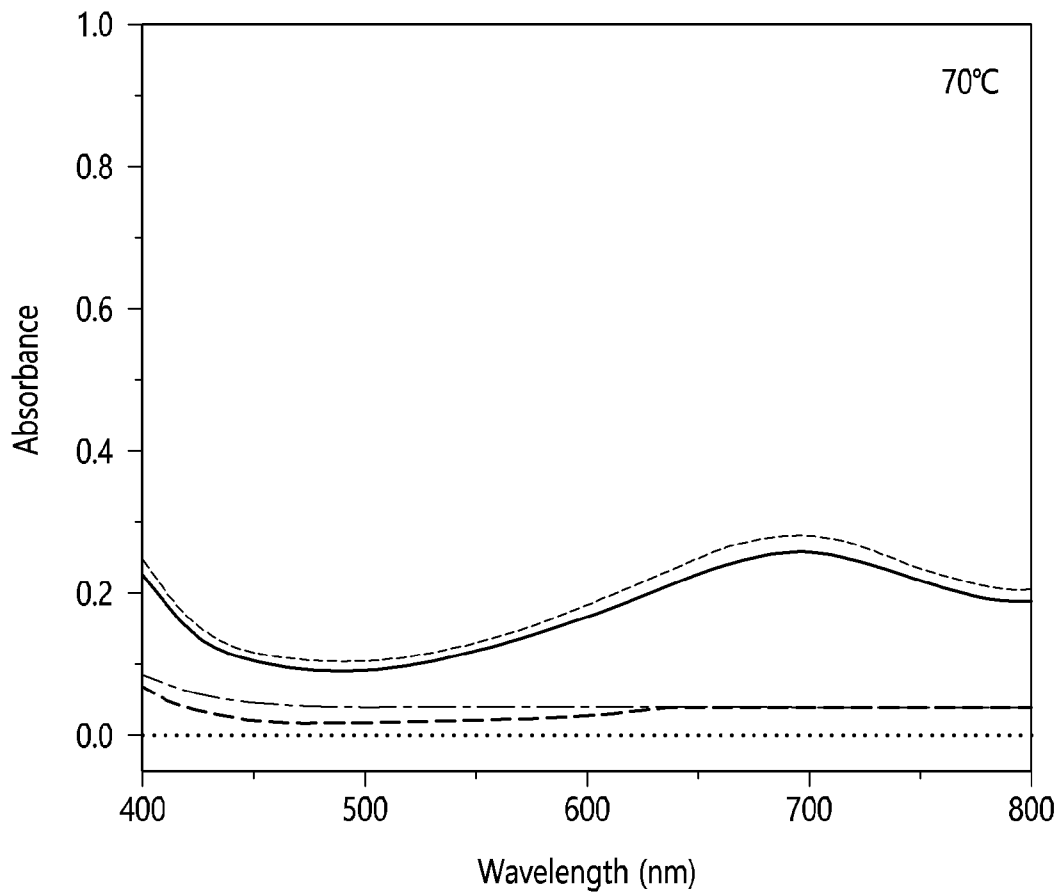
[도4b]



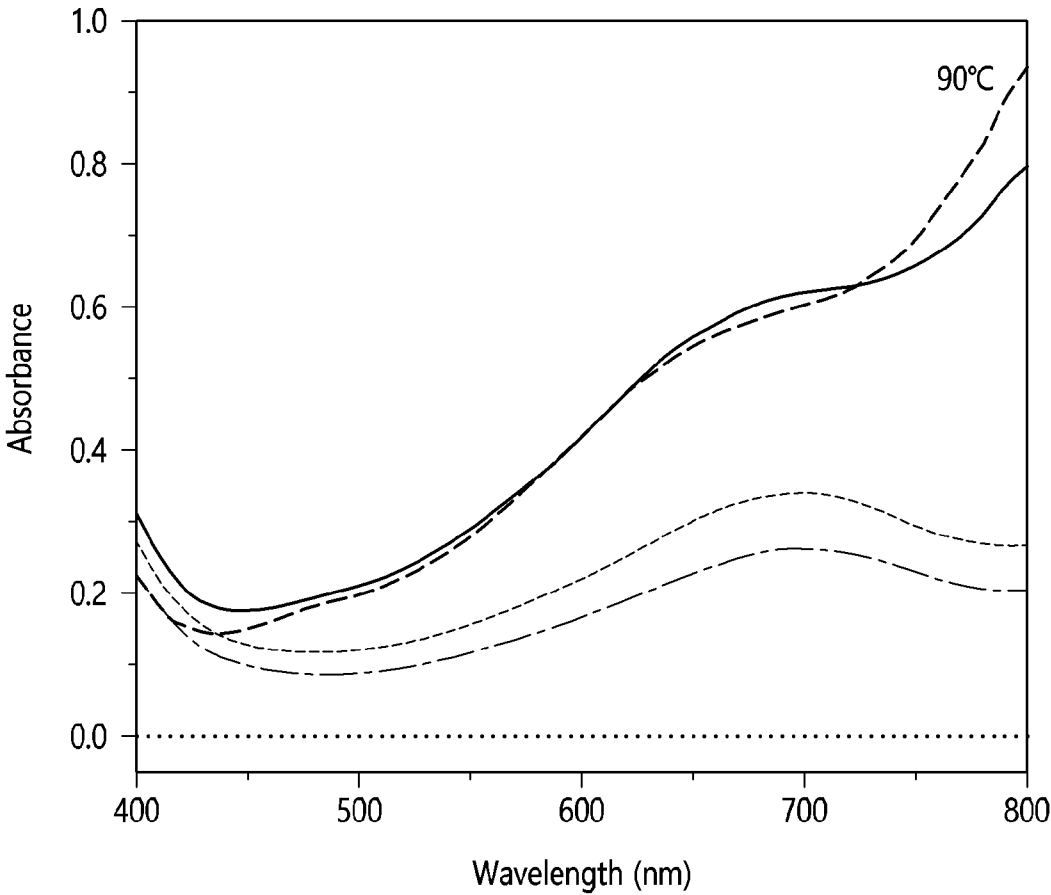
[도4c]



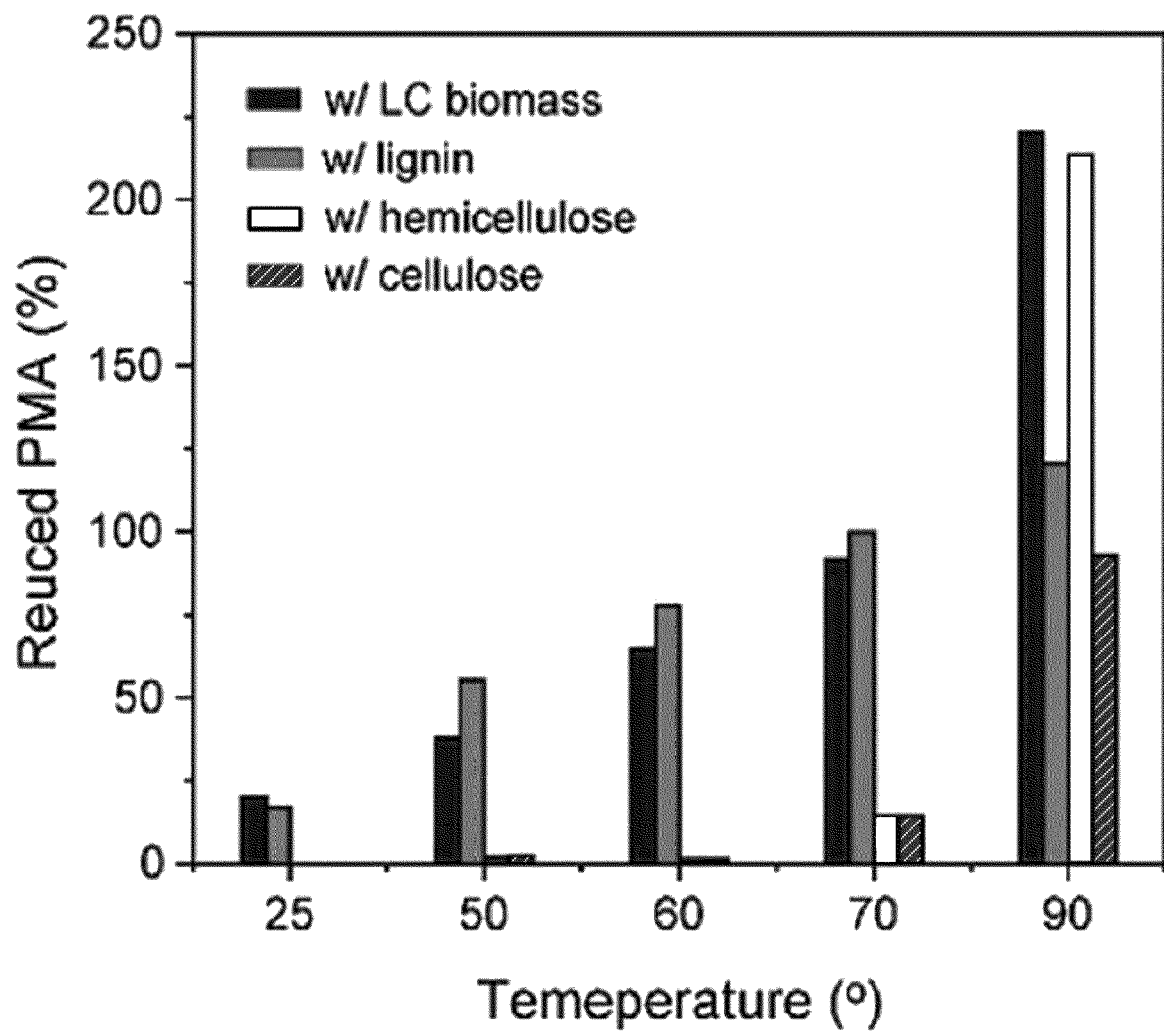
[도4d]



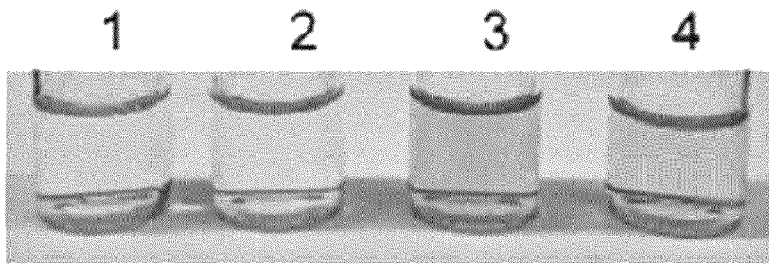
[도4e]



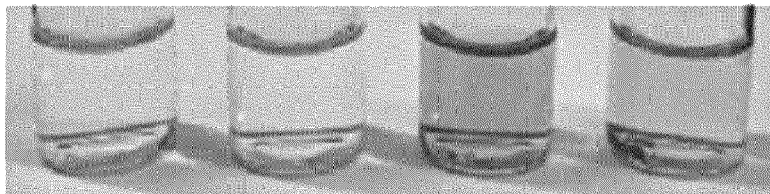
[도4f]



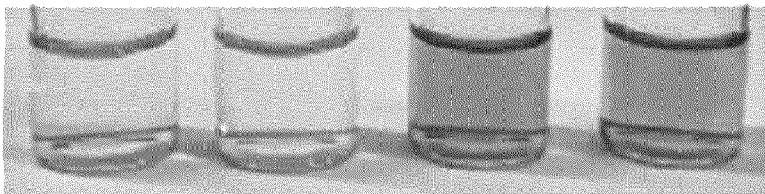
[도4g]

0.05 mM PMA⁵⁻

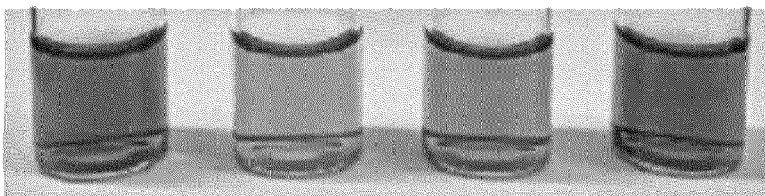
50 °C



60 °C



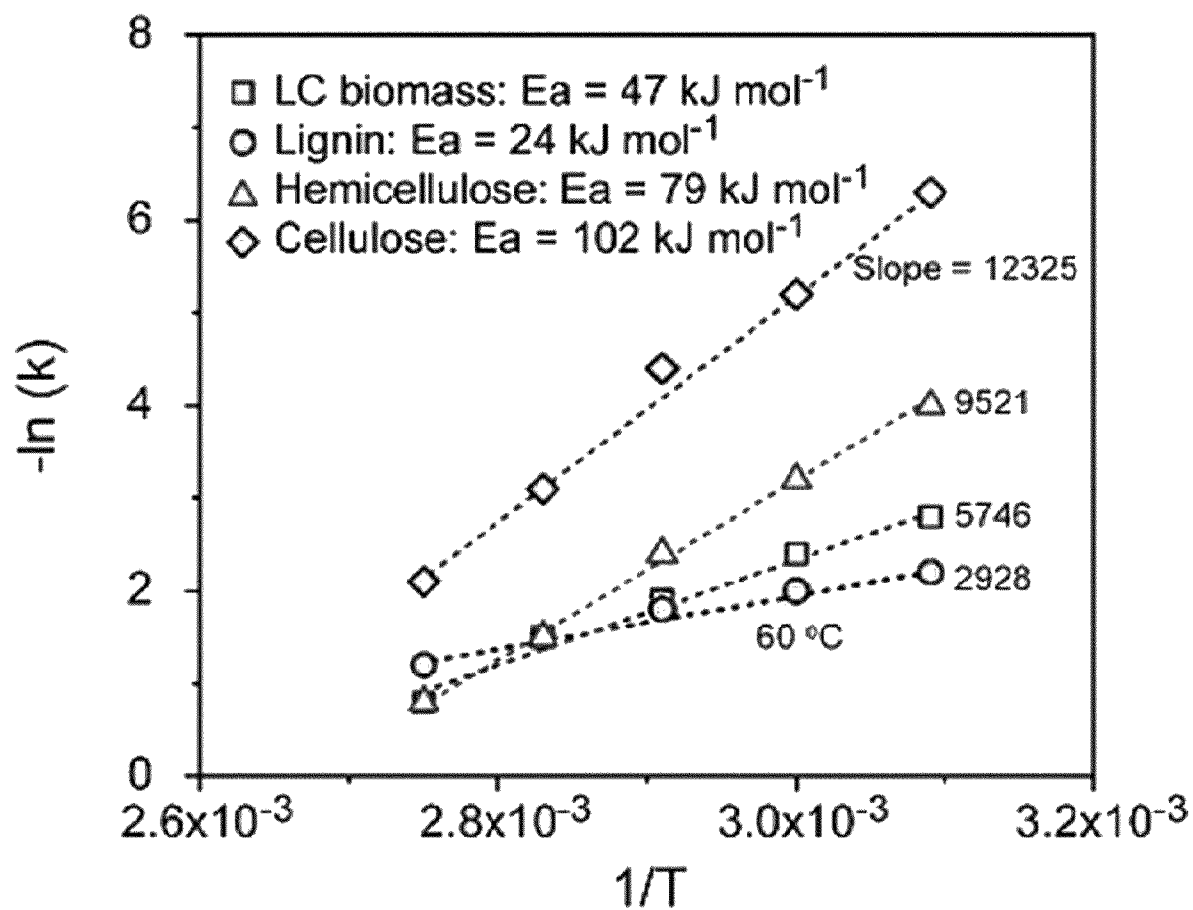
70 °C



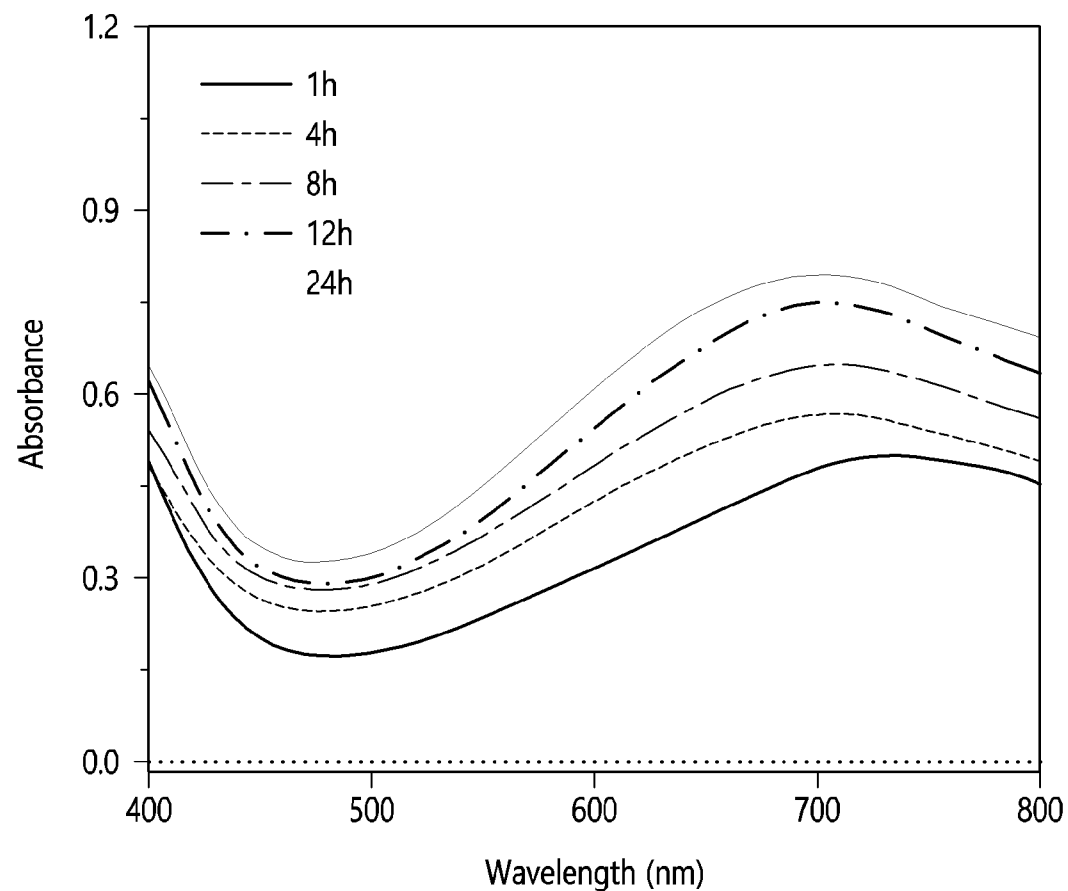
90 °C

1. Hemi-cellulose. 2. Cellulose,
3. Lignin, 4. LC biomass

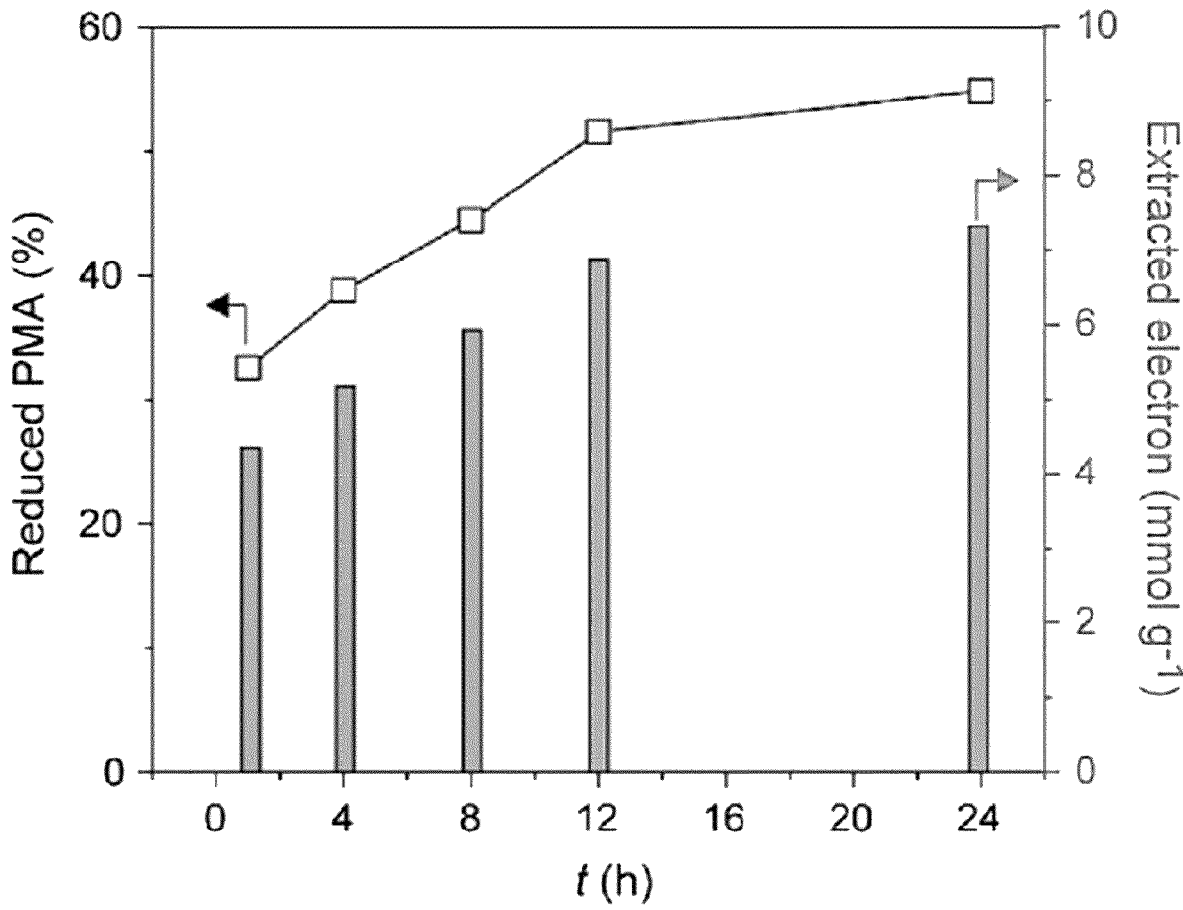
[도5]



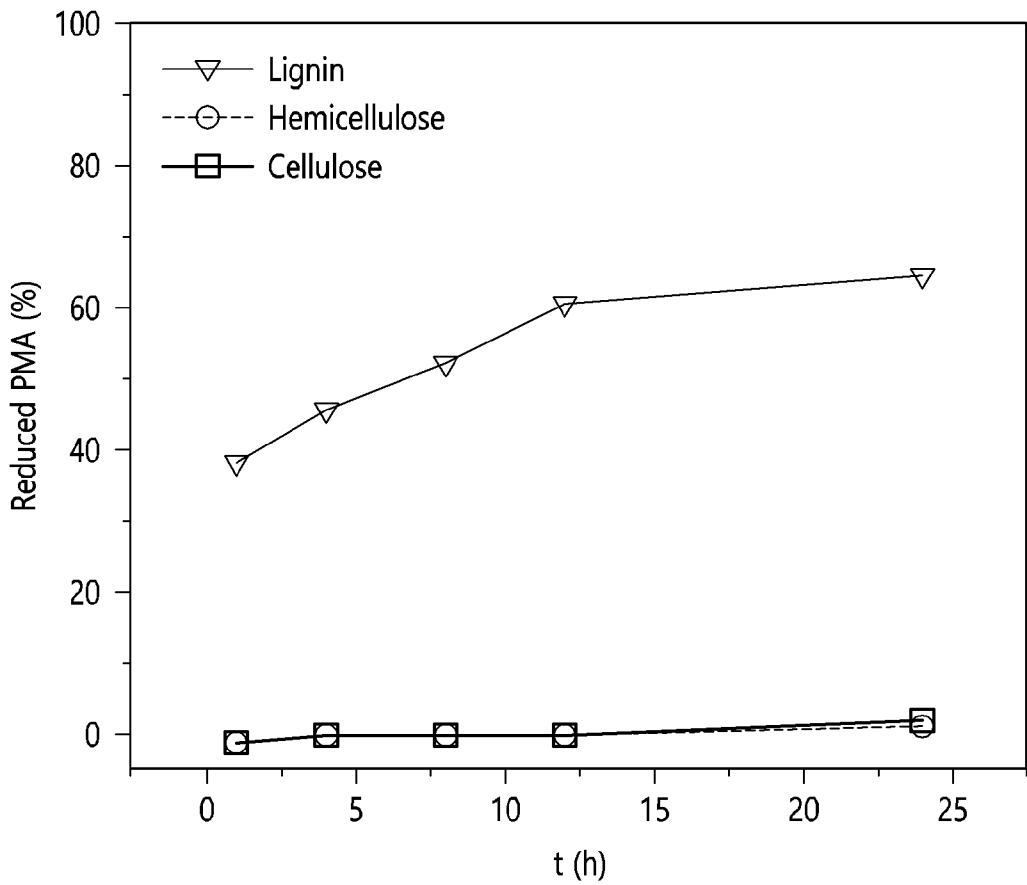
[도6a]



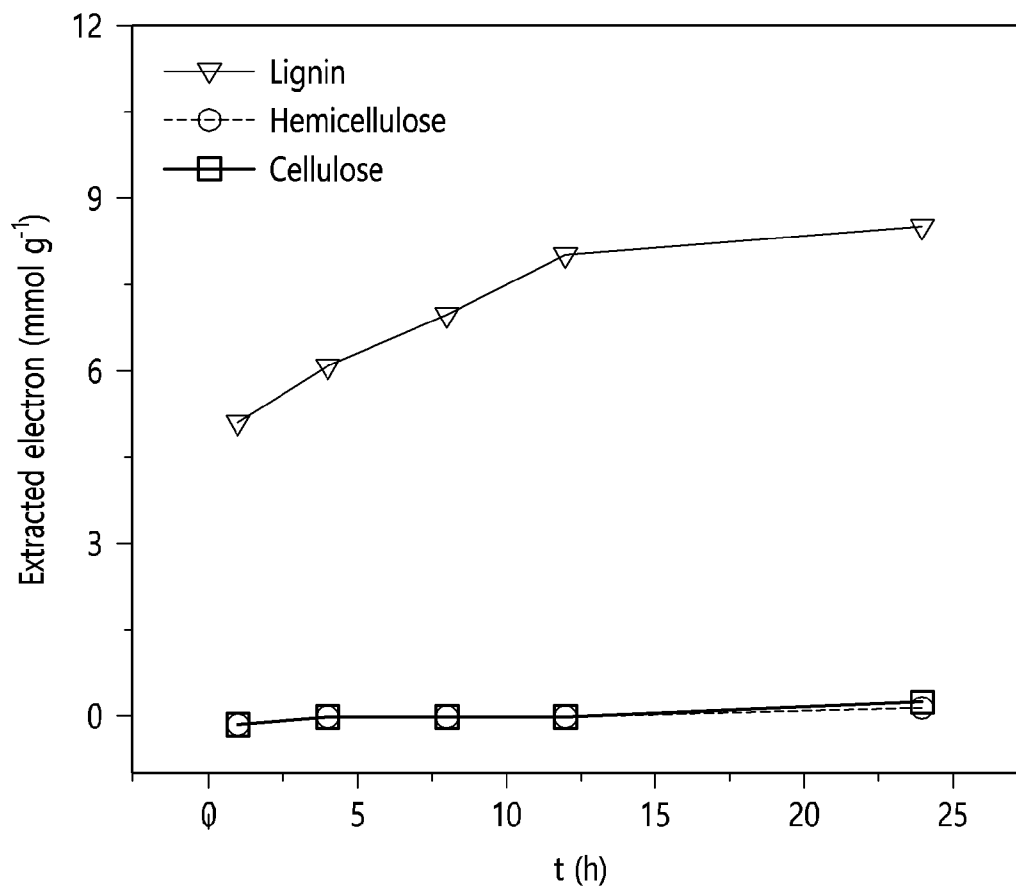
[도6b]



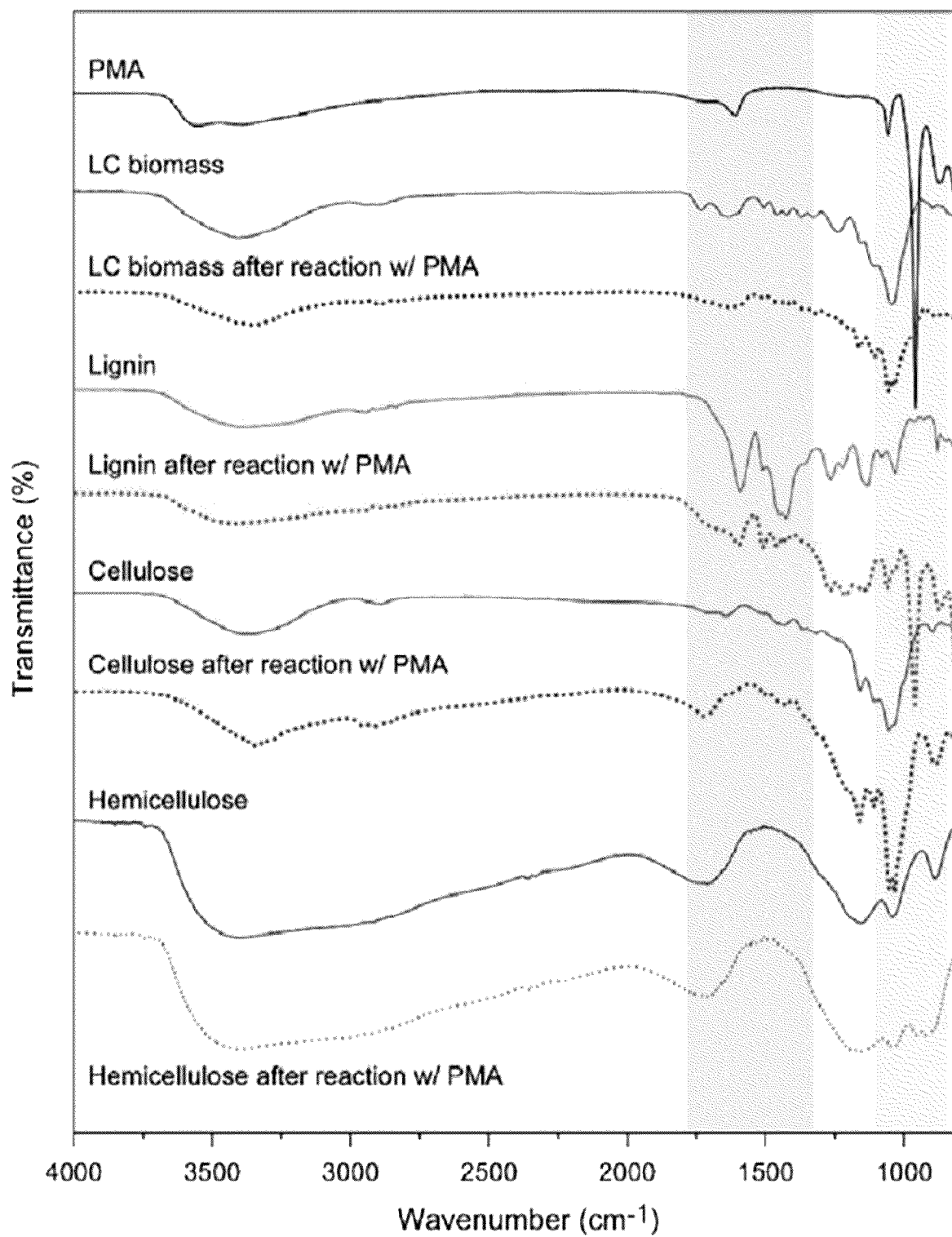
[도7a]



[도7b]

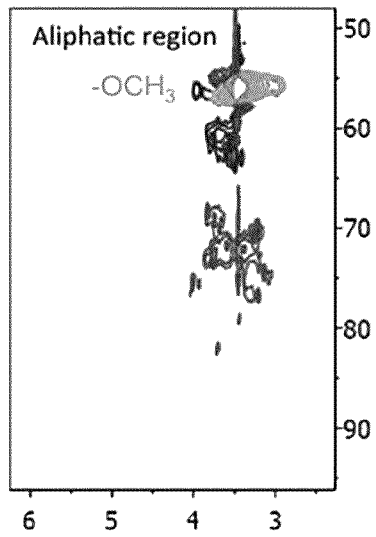


[도8]

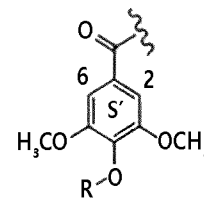
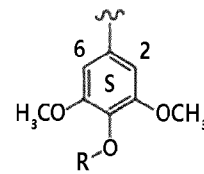
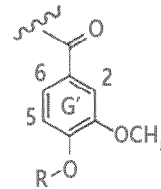
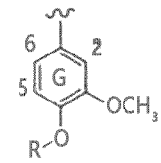
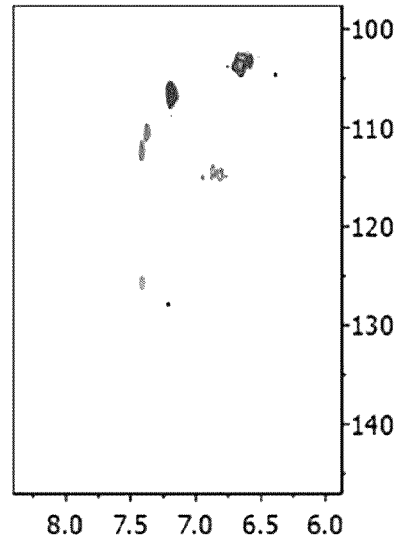
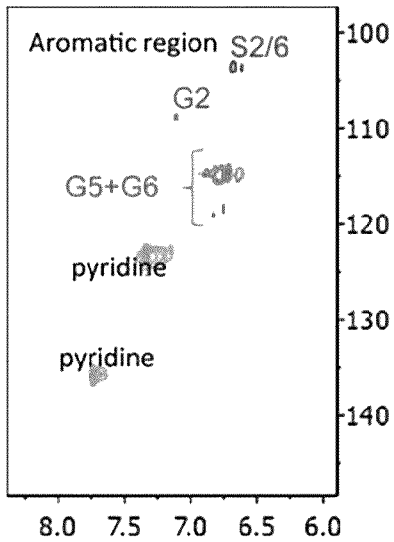
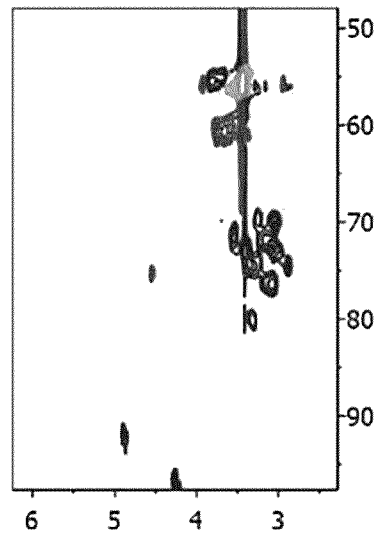


[도9]

a Bare LC biomass

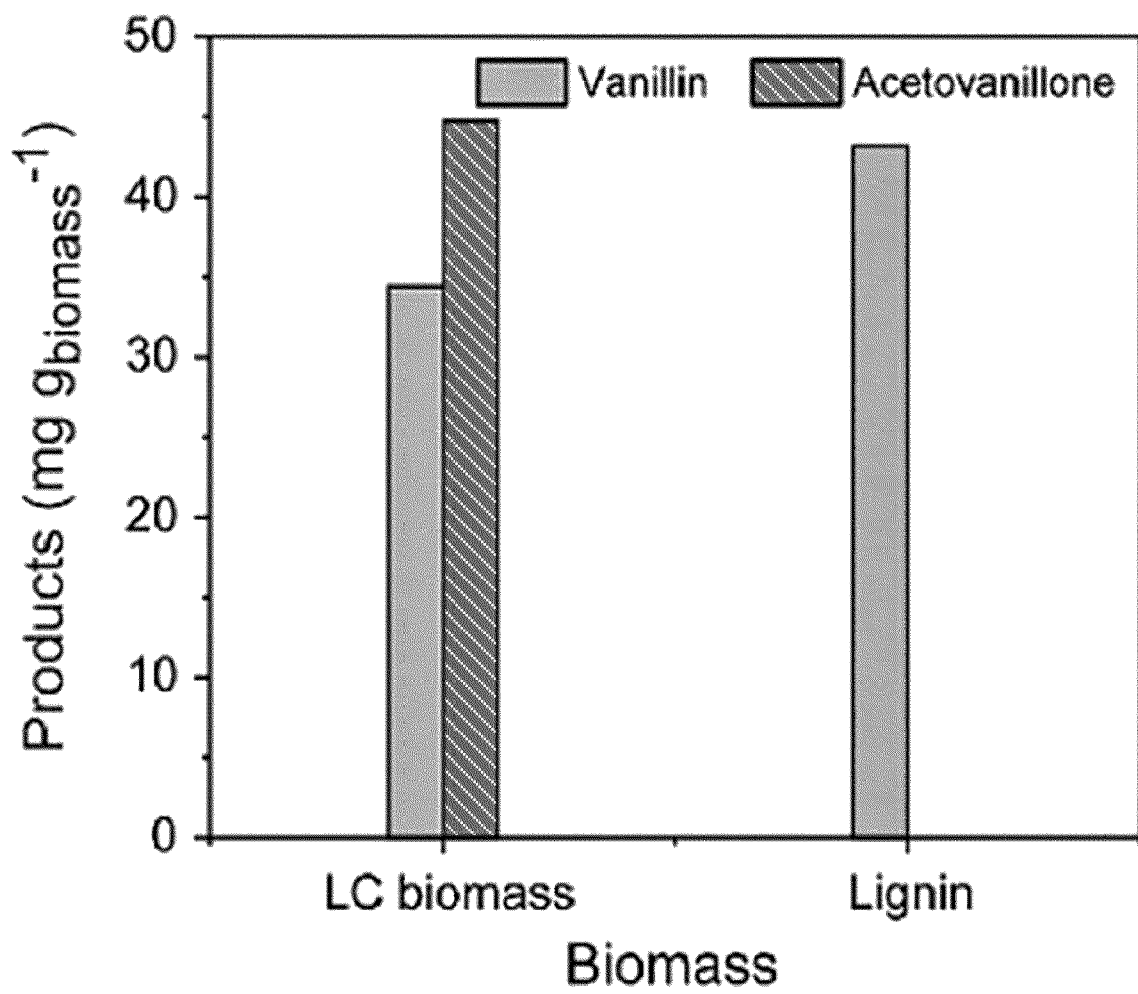


b LC biomass oxidation for 8 h

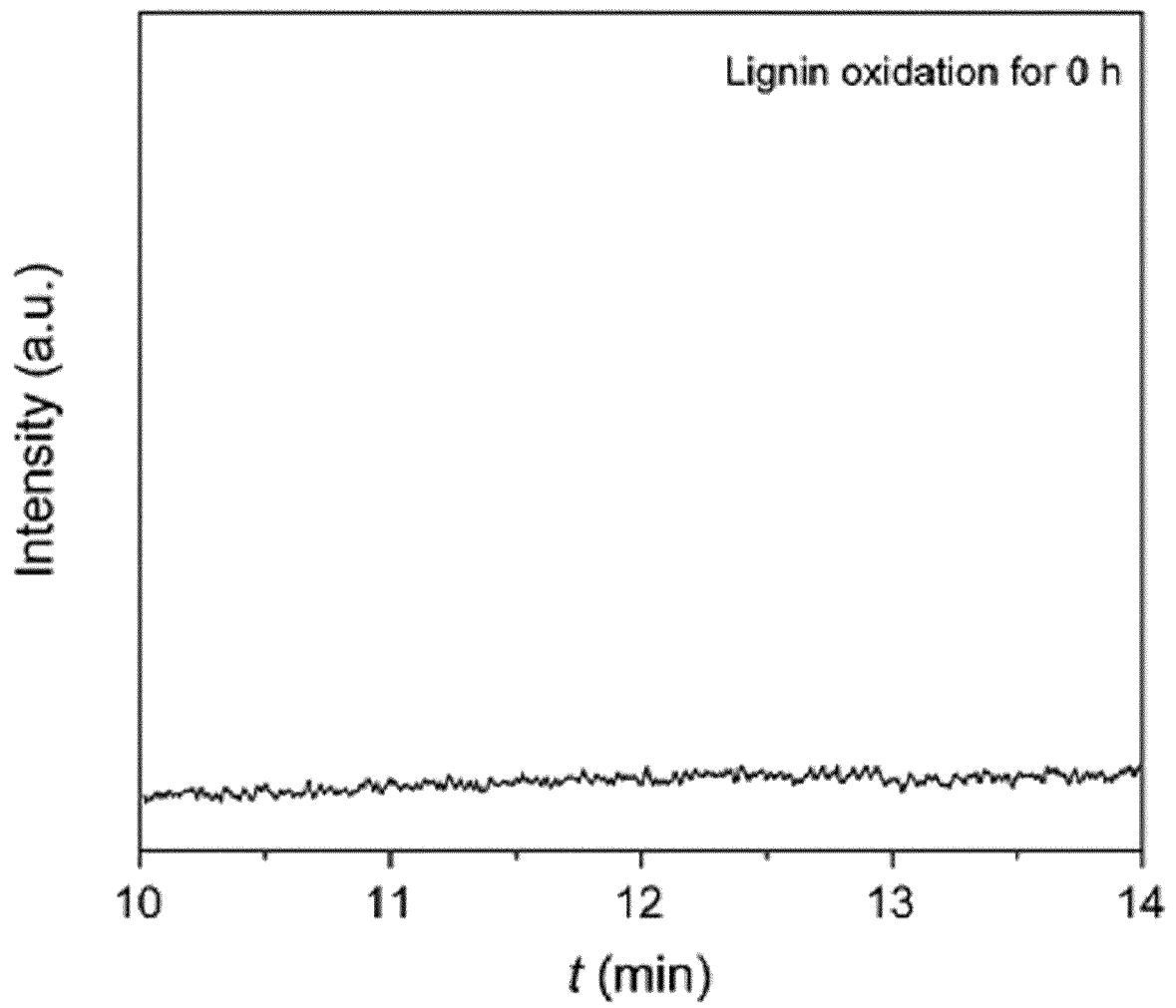


Polysaccharides,
Unassigned signals

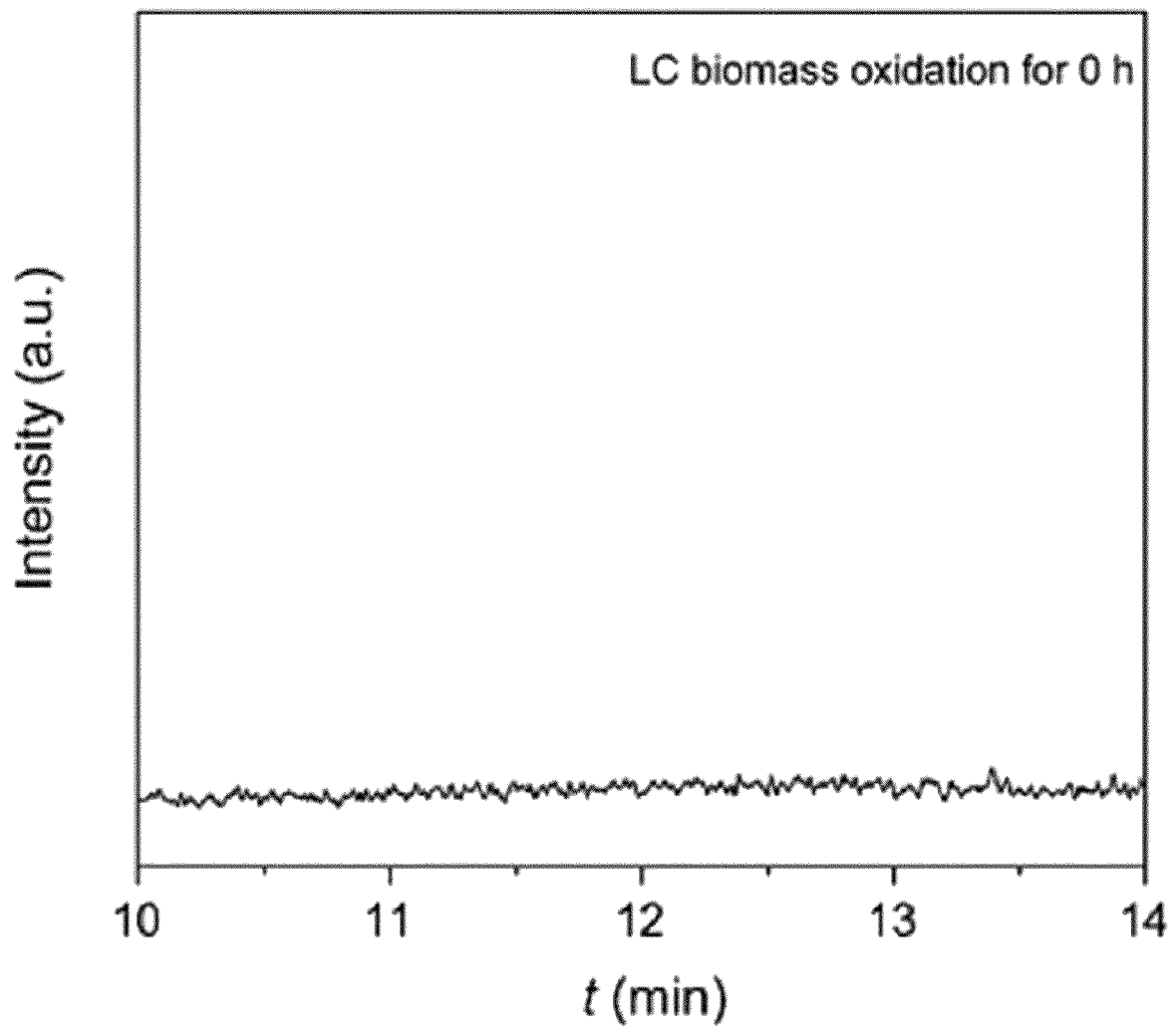
[도10]



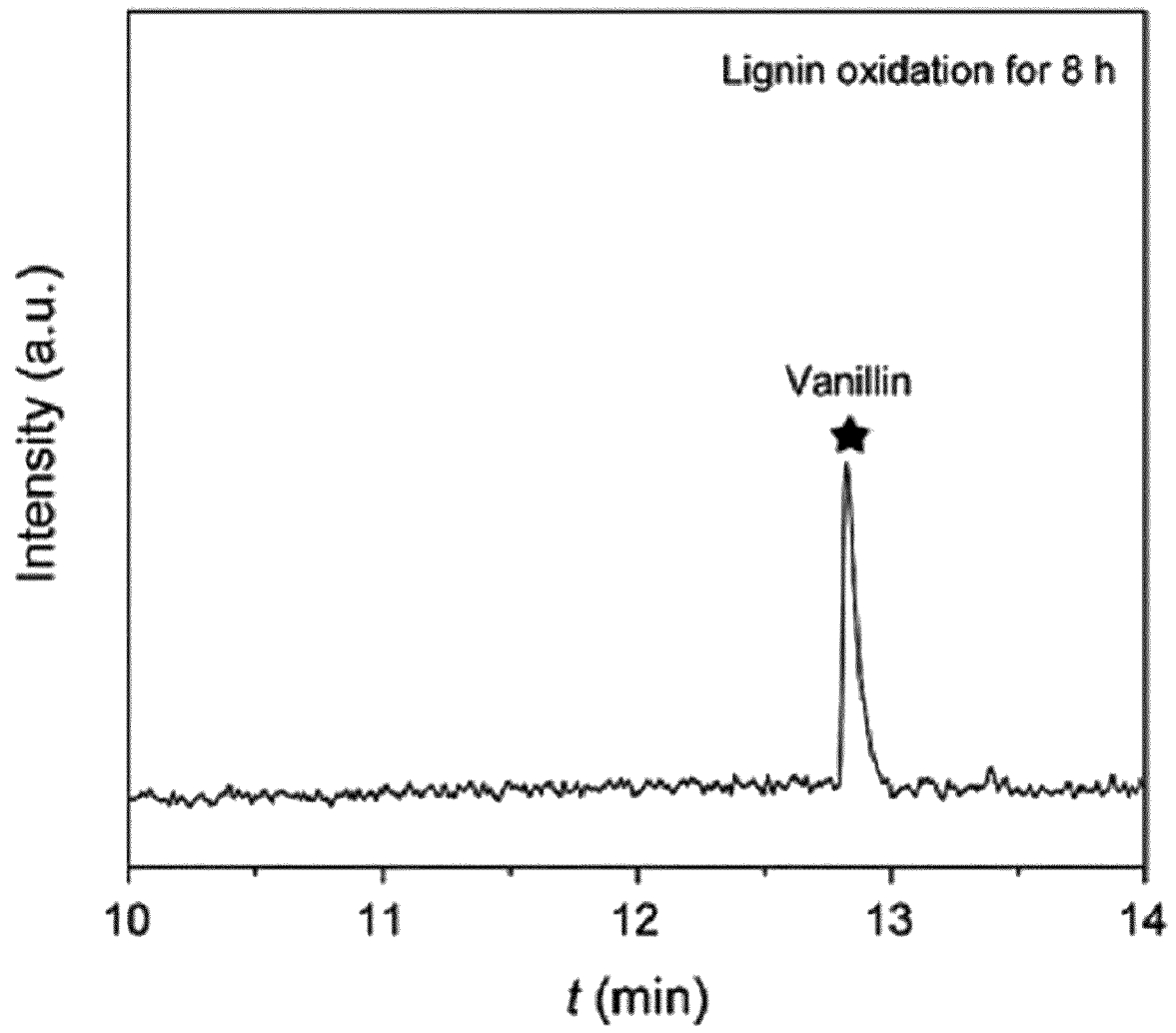
[도 11a]



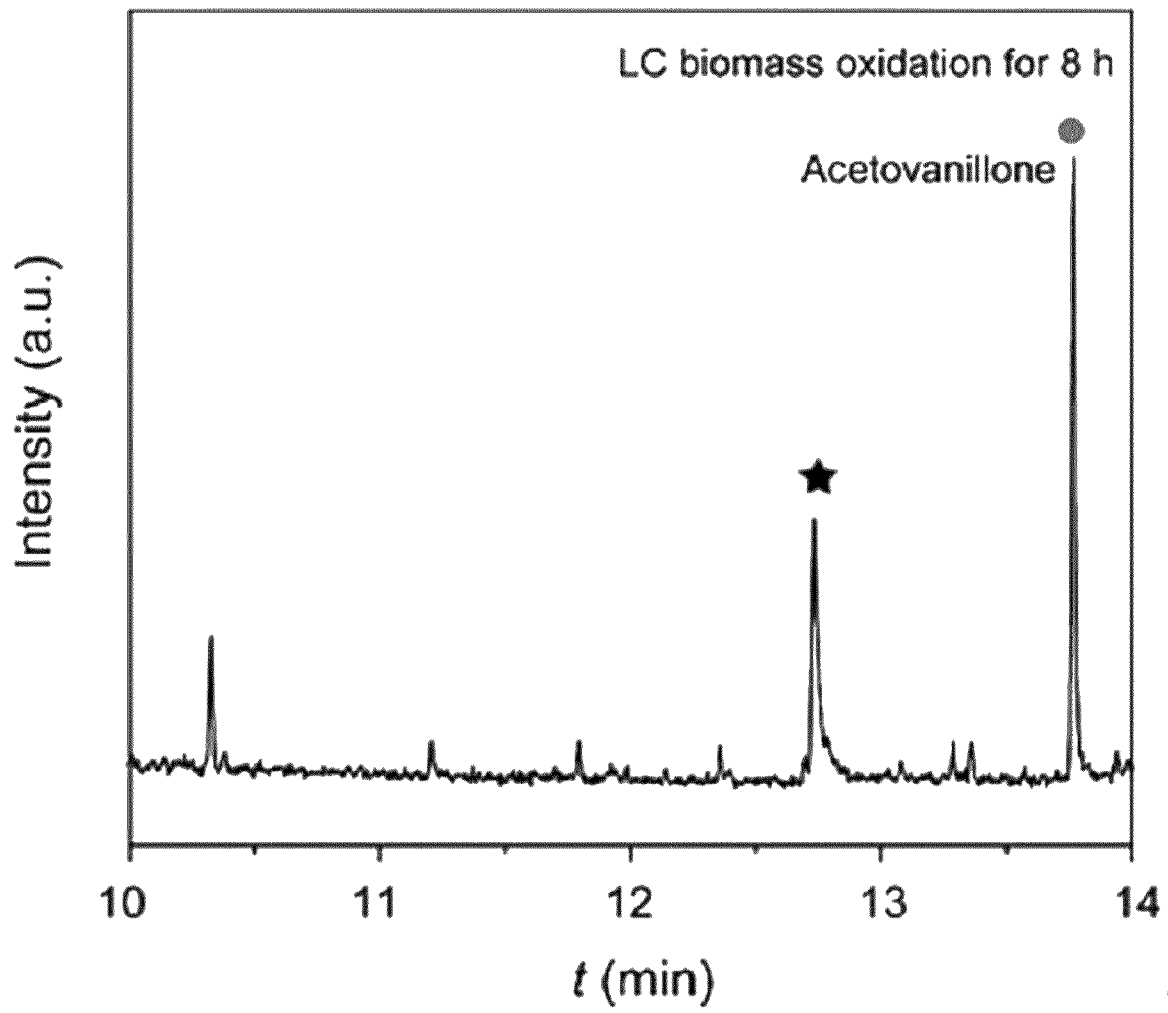
[도11b]



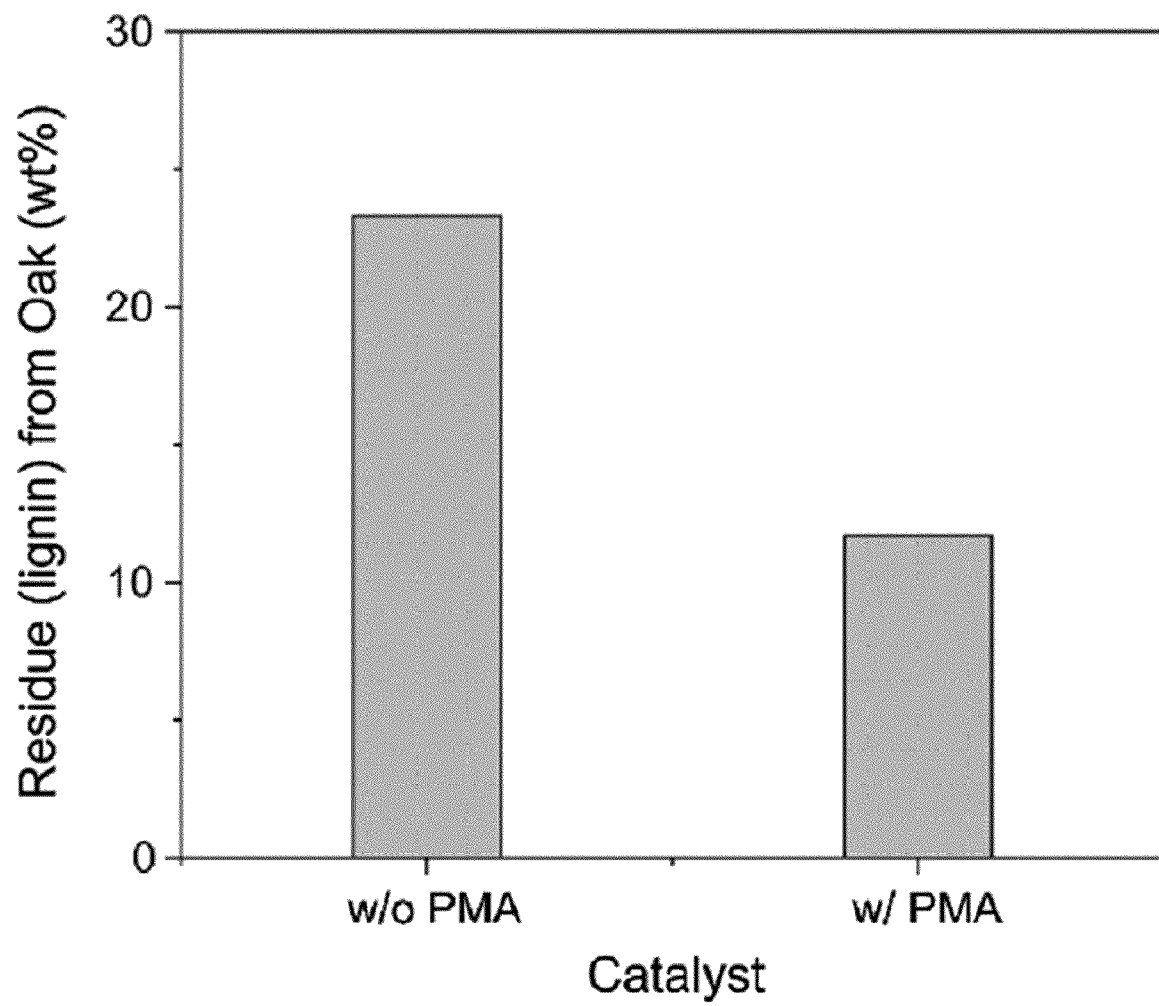
[도11c]



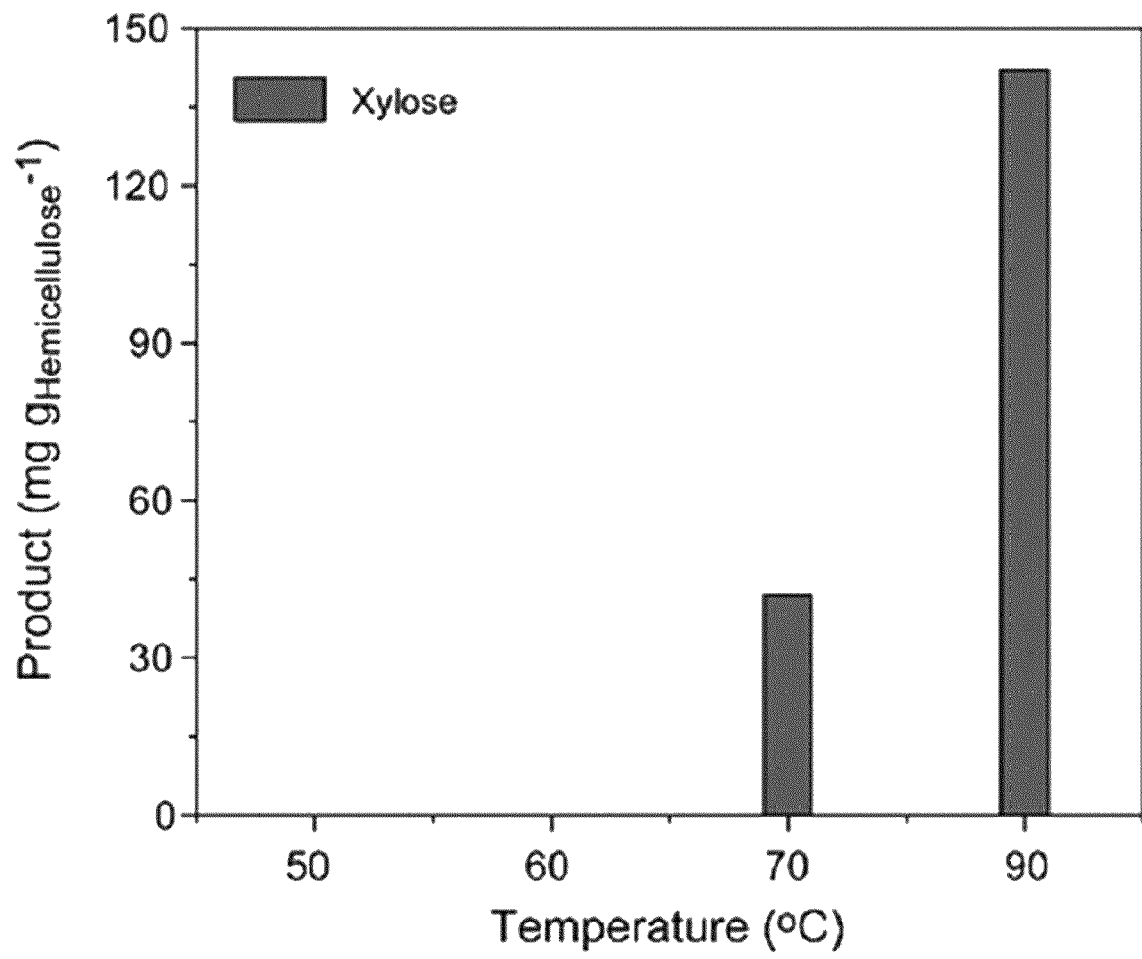
[도11d]



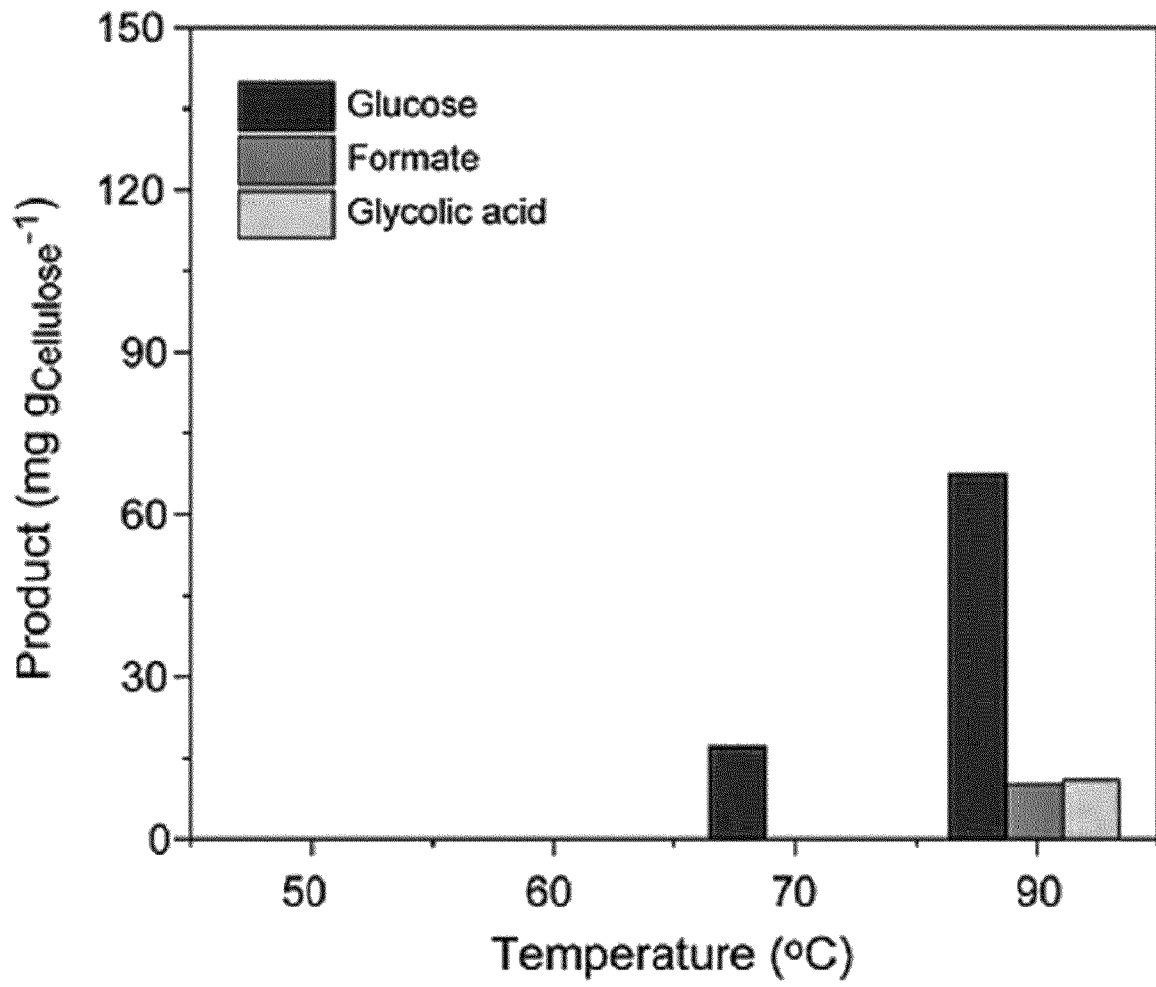
[도12]



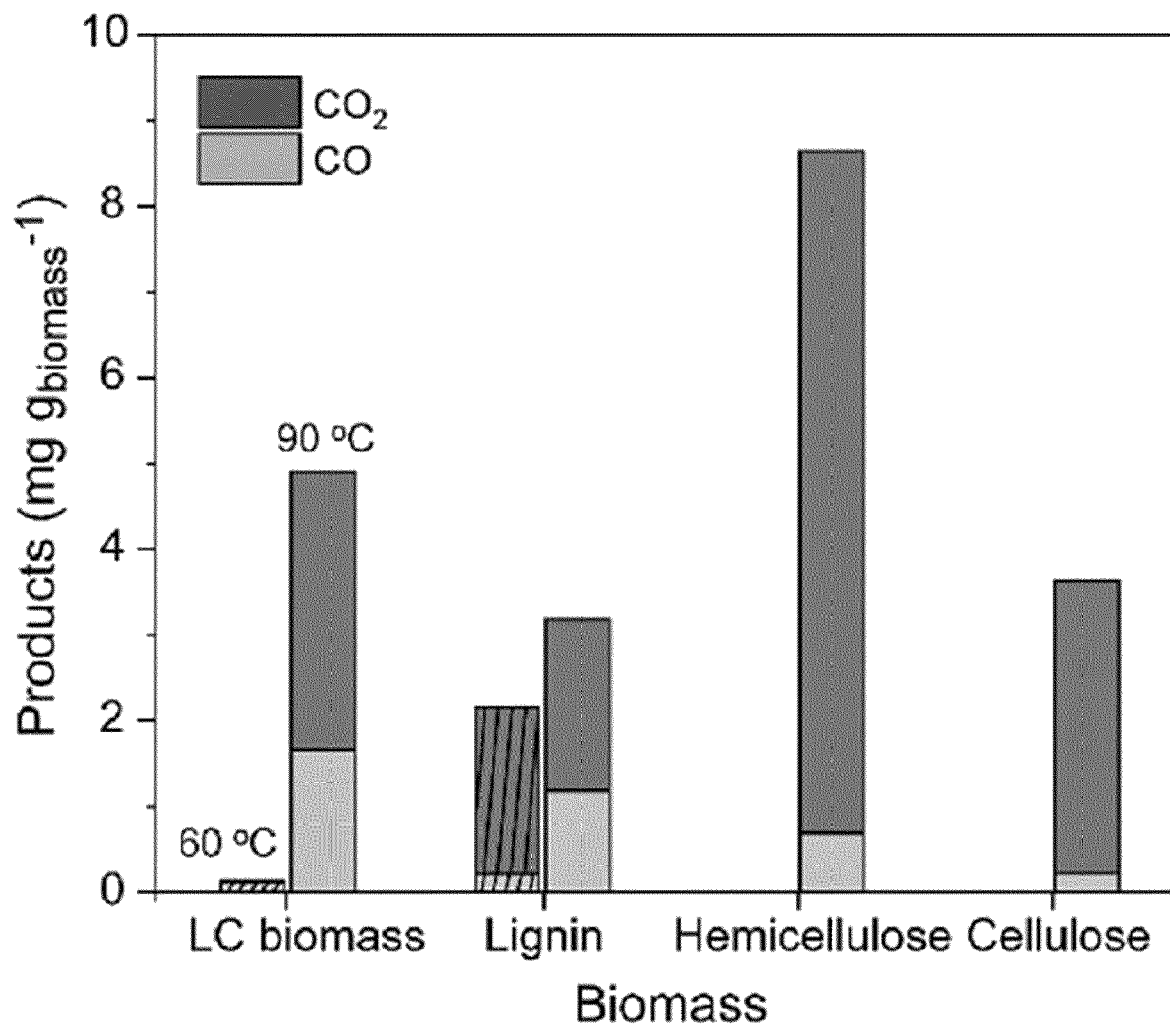
[도 13a]



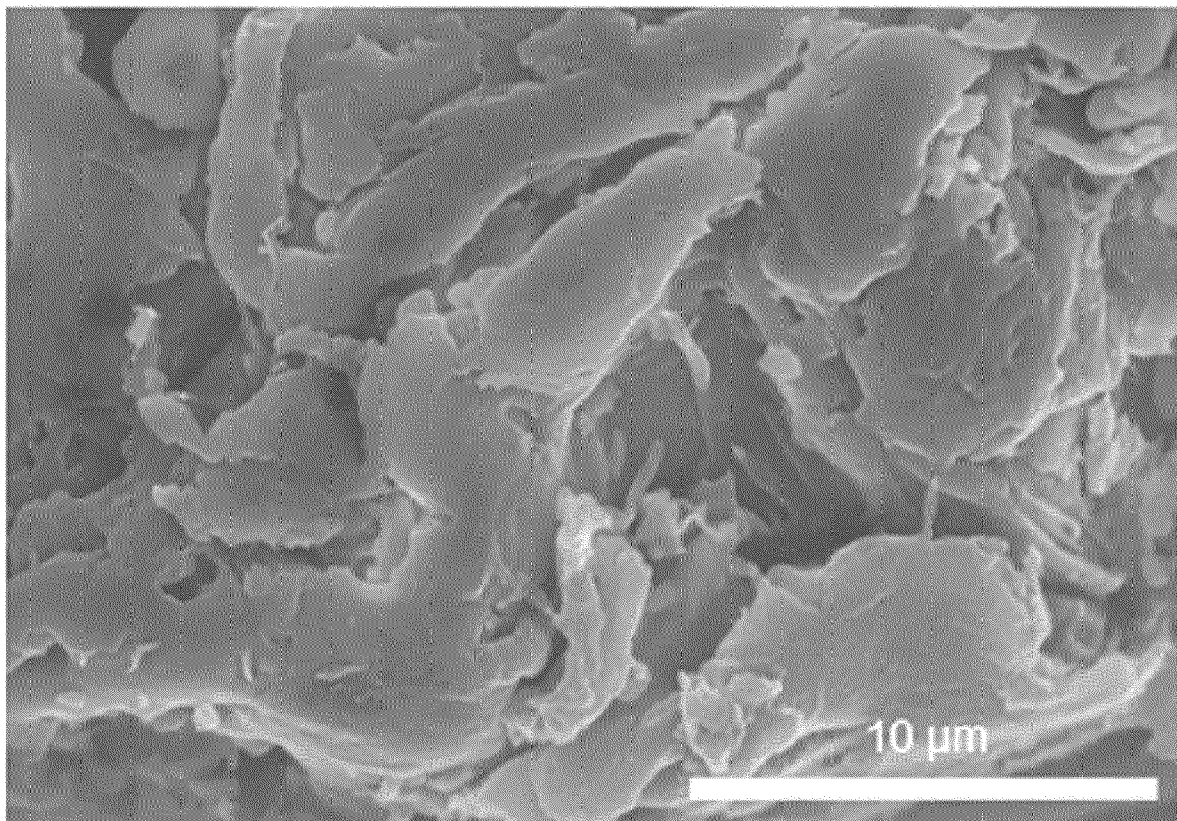
[도 13b]



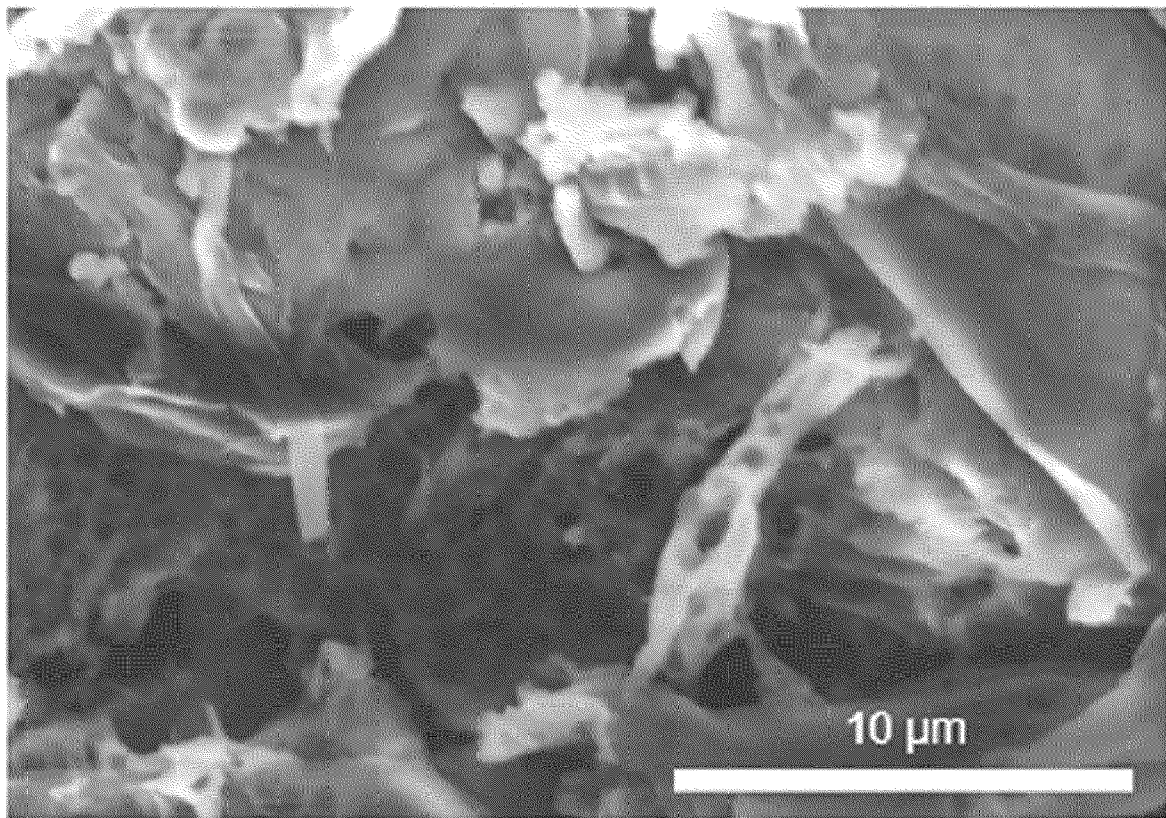
[도14]



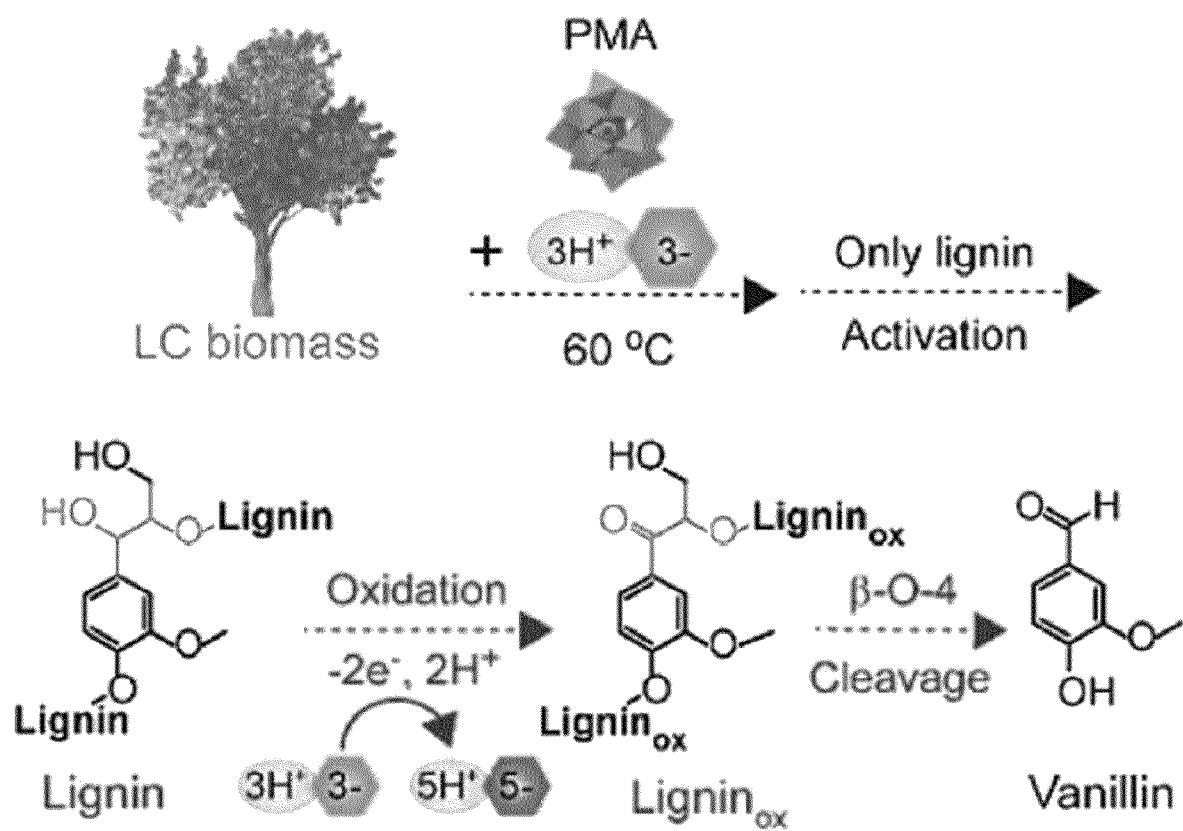
[도15a]



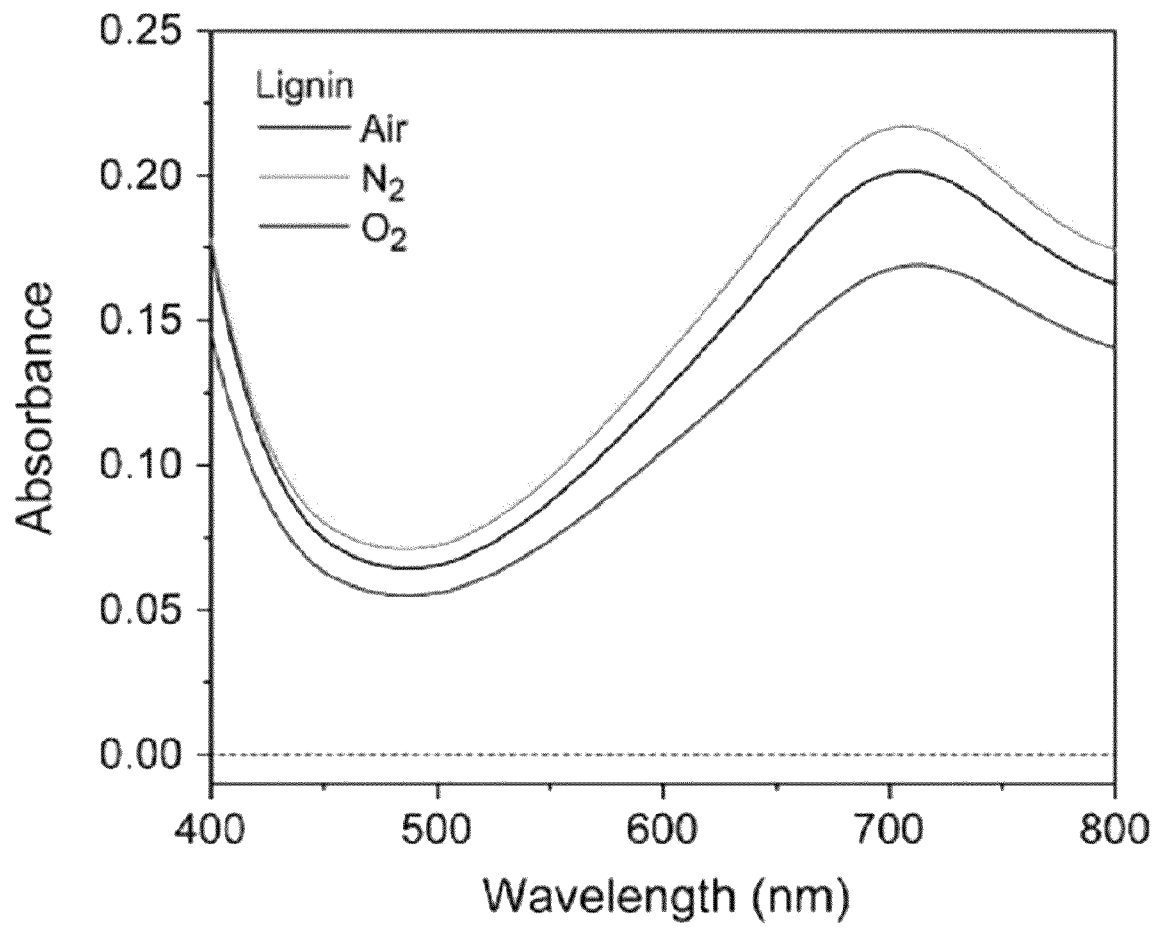
[도15b]



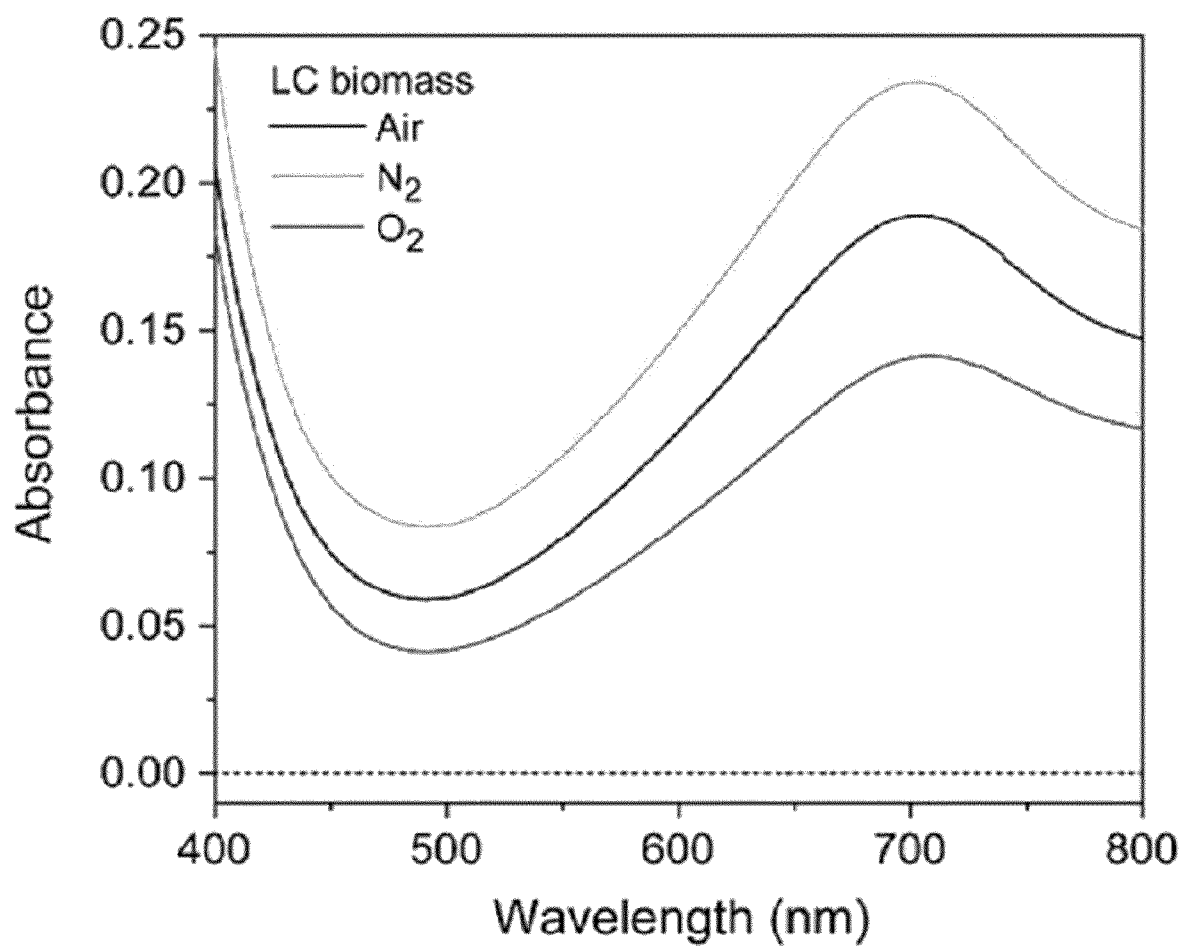
[도16]



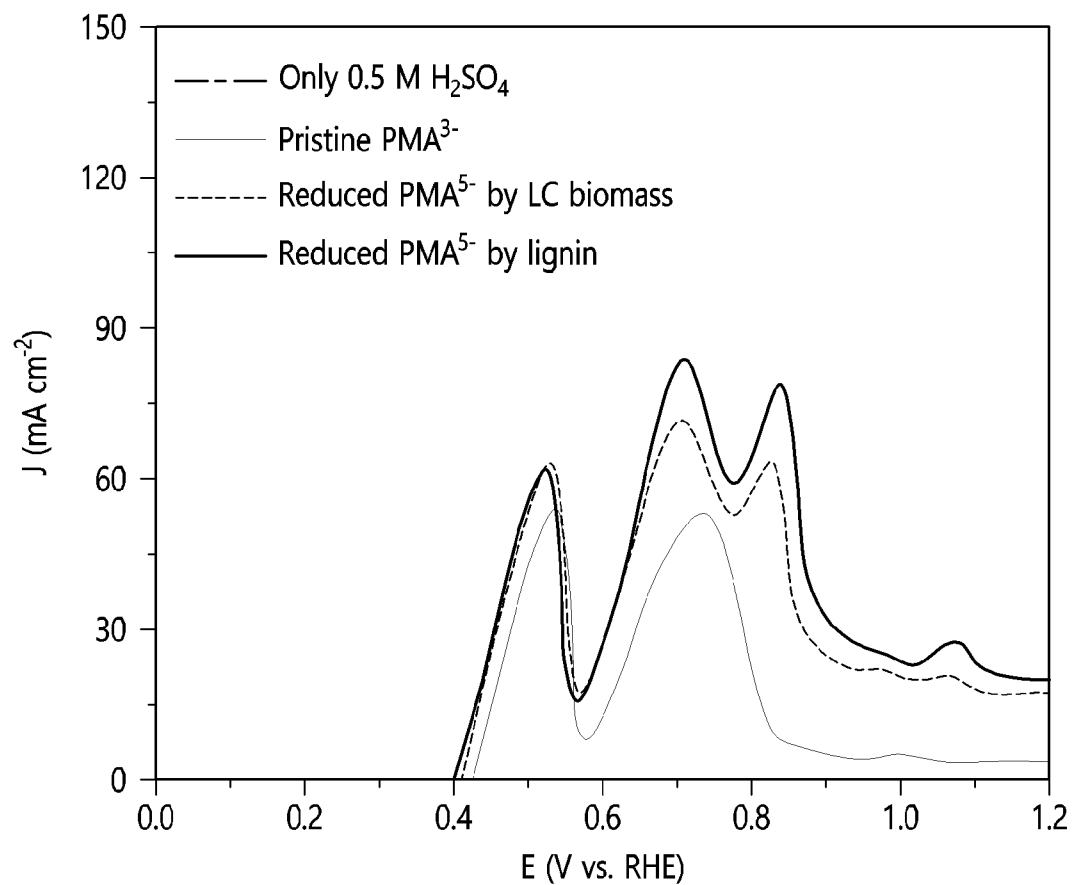
[도 17a]



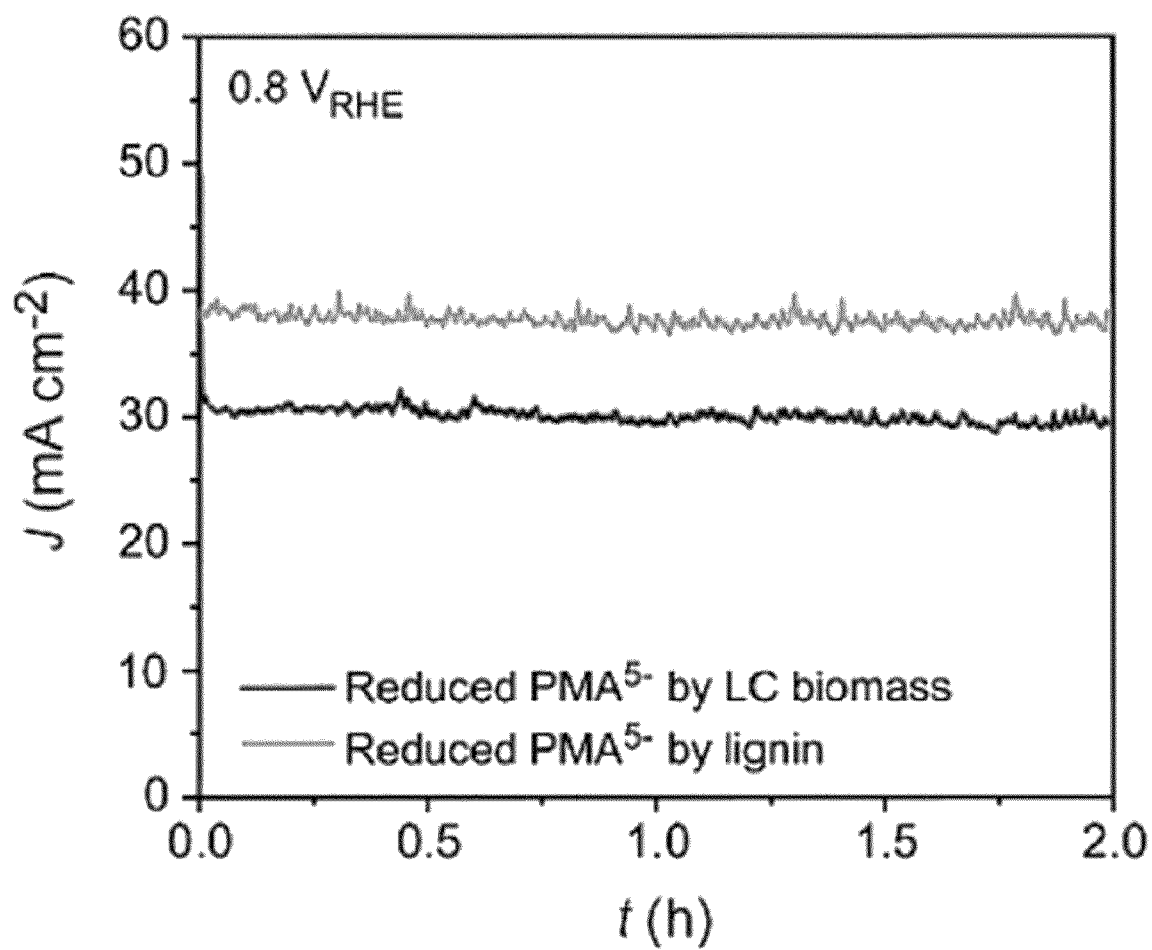
[도17b]



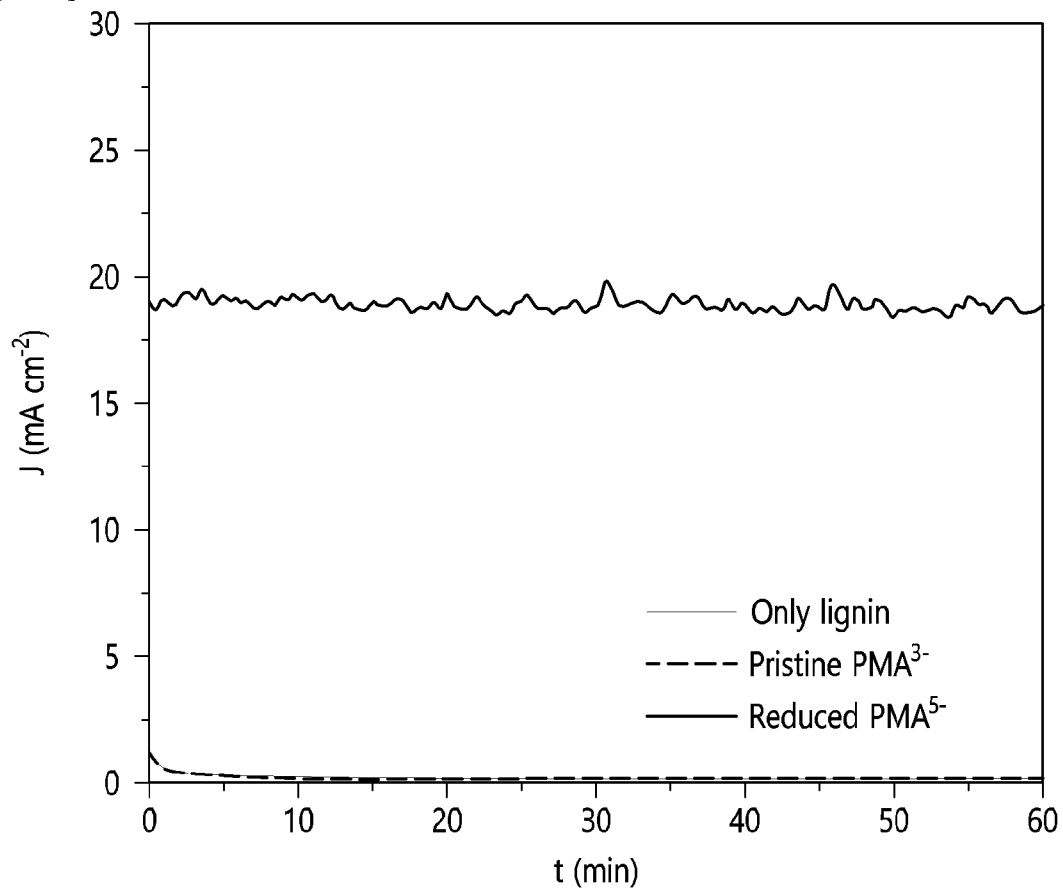
[도18]



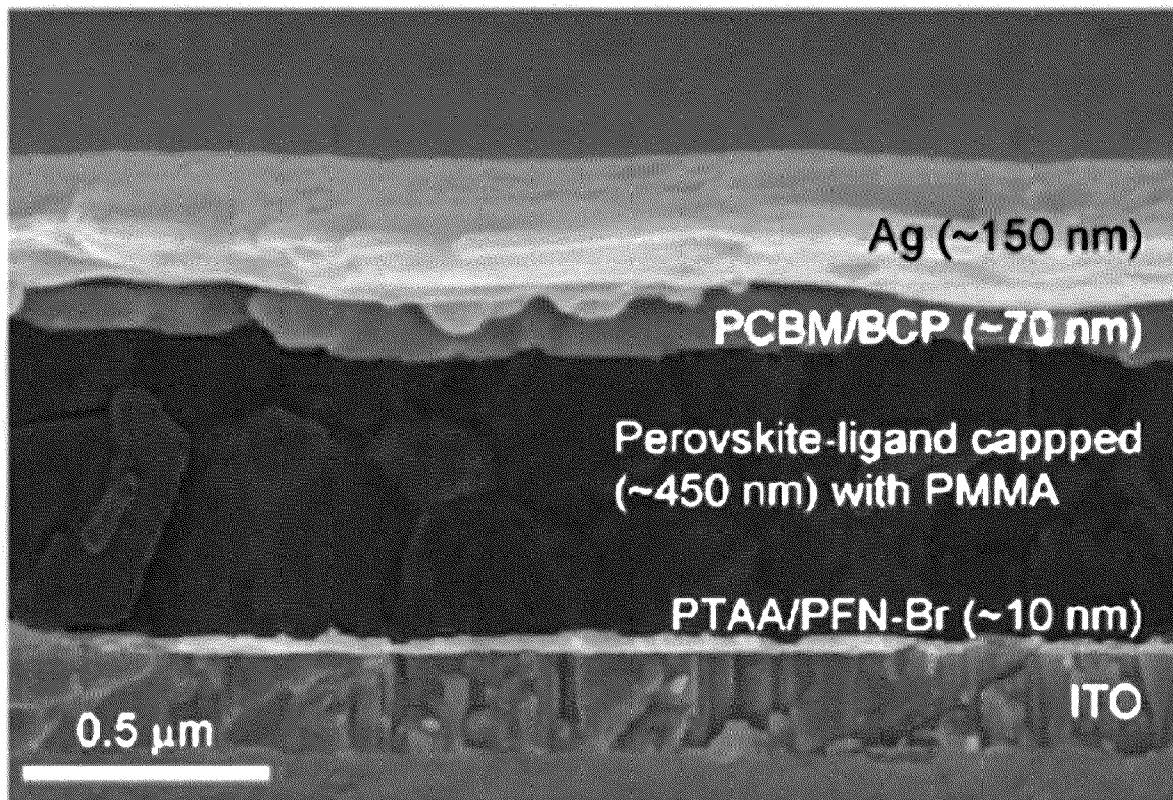
[도19]



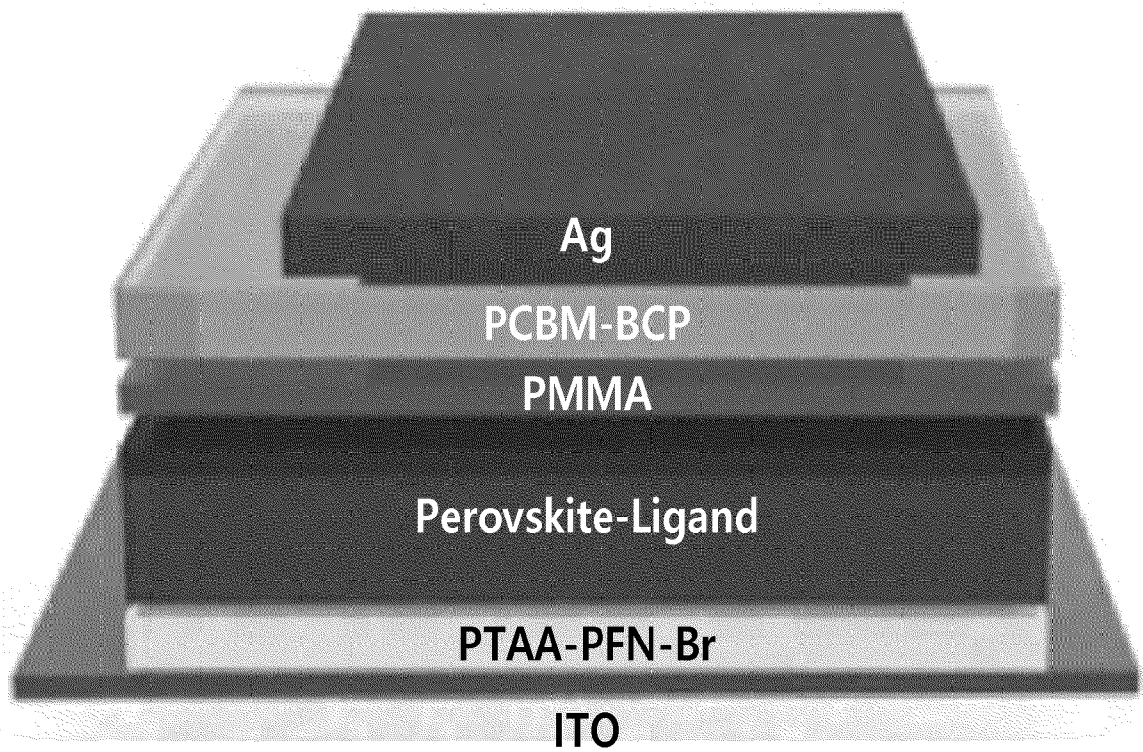
[도20]



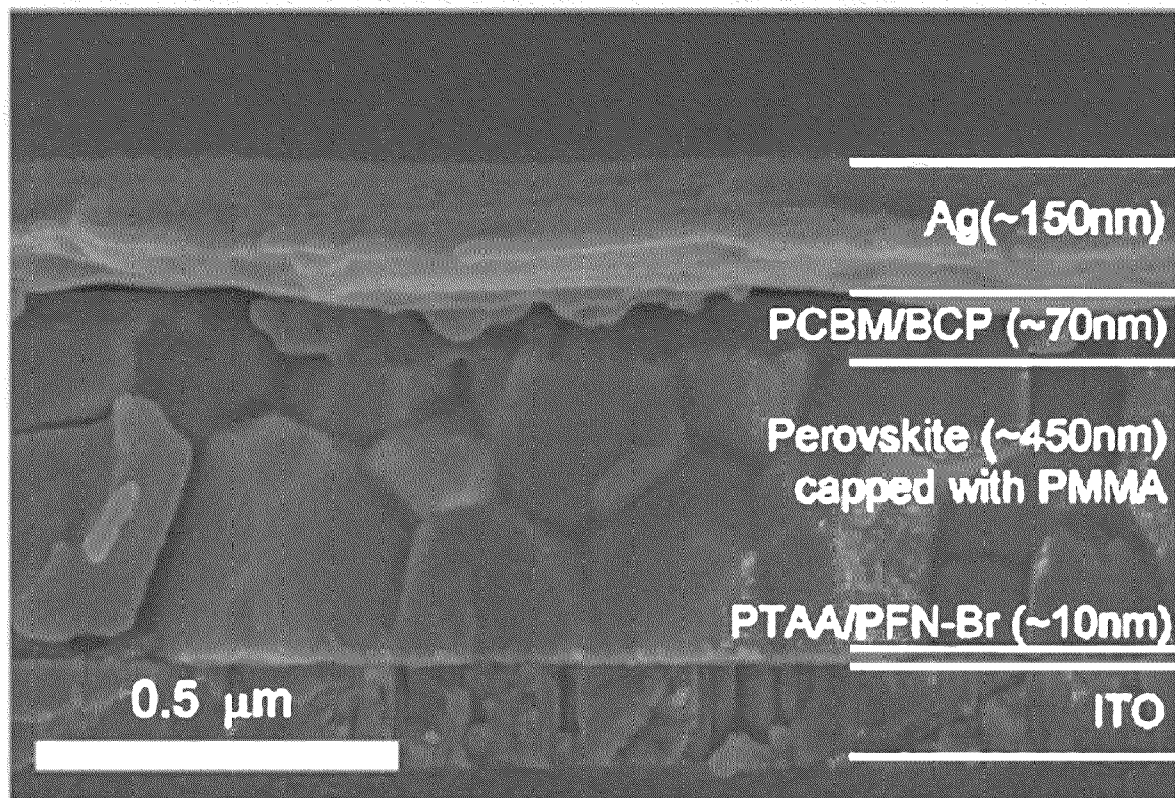
[도21]



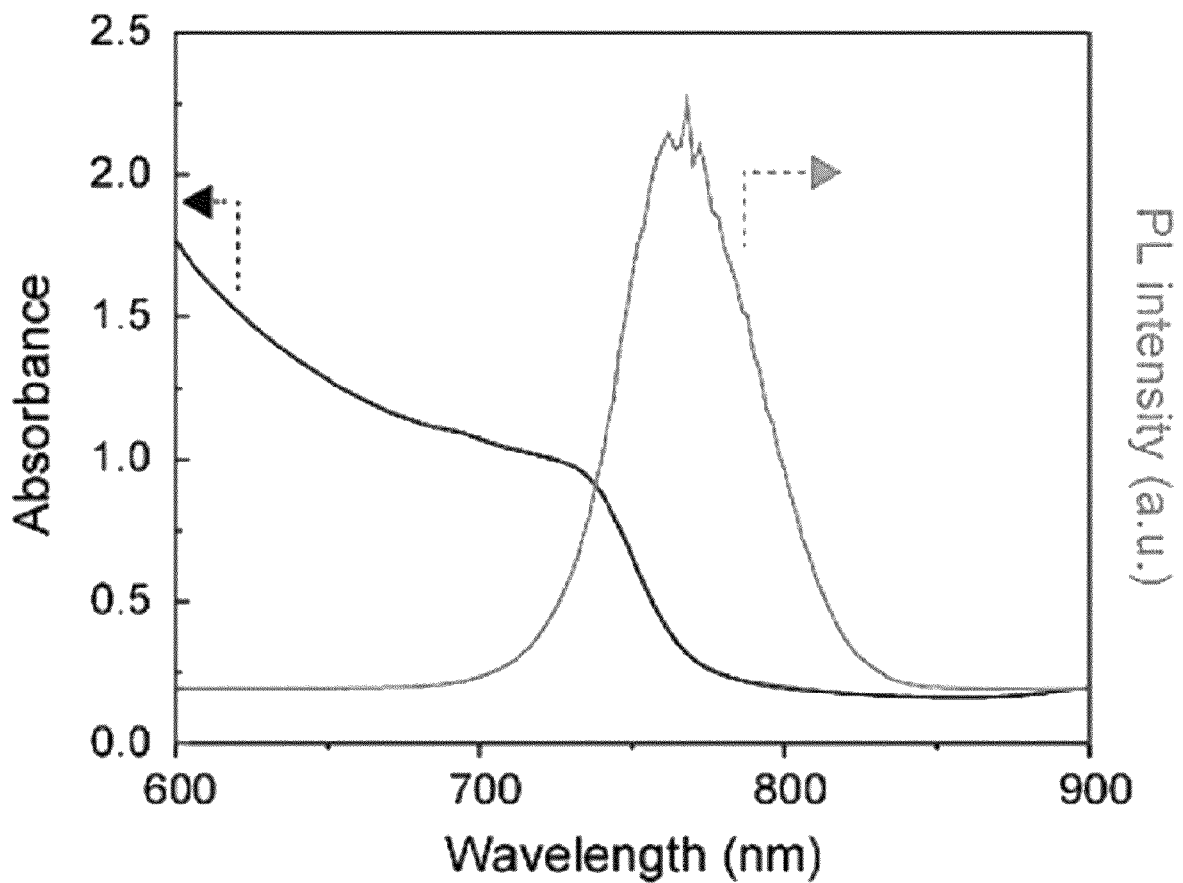
[도22a]



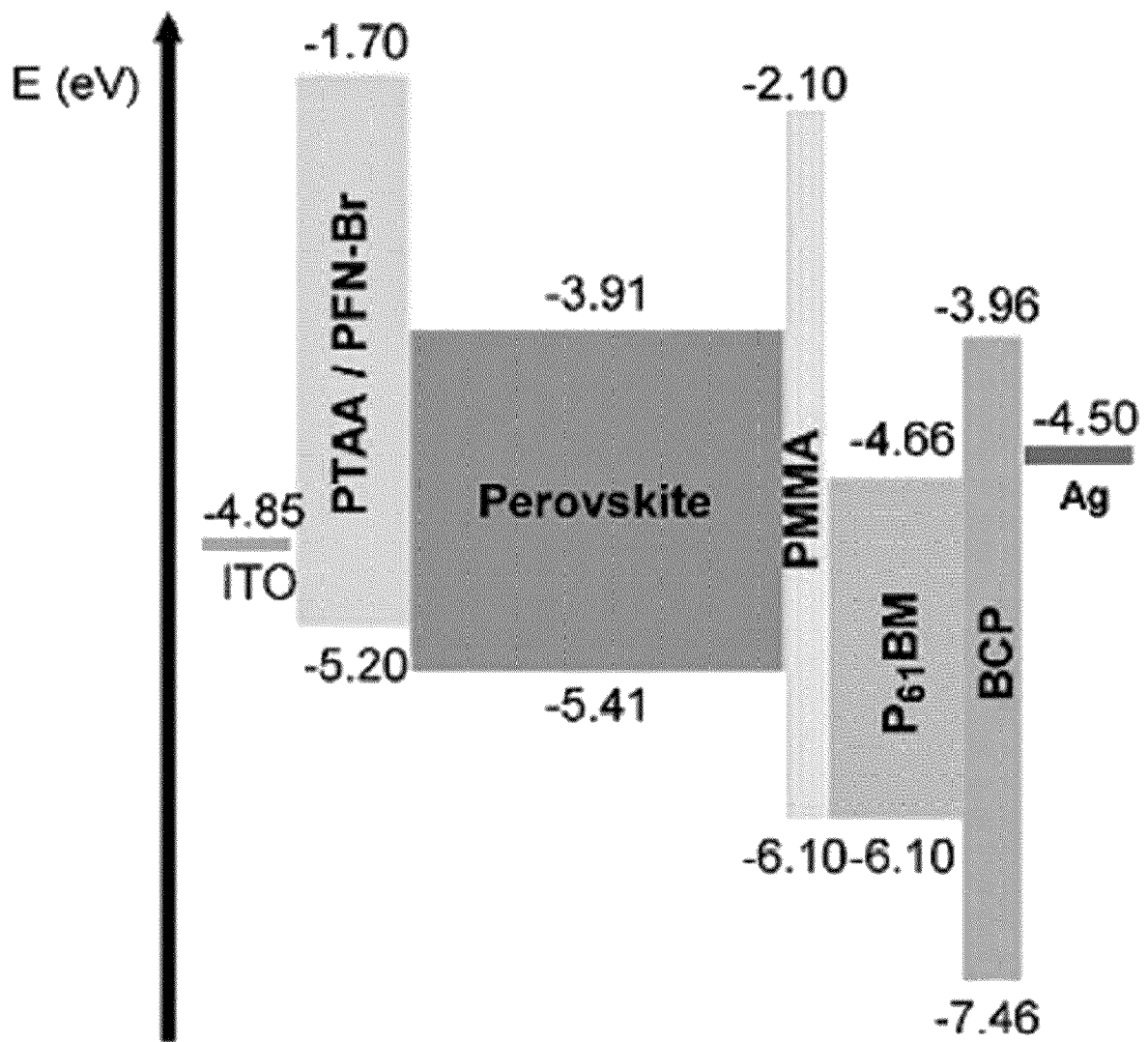
[도22b]



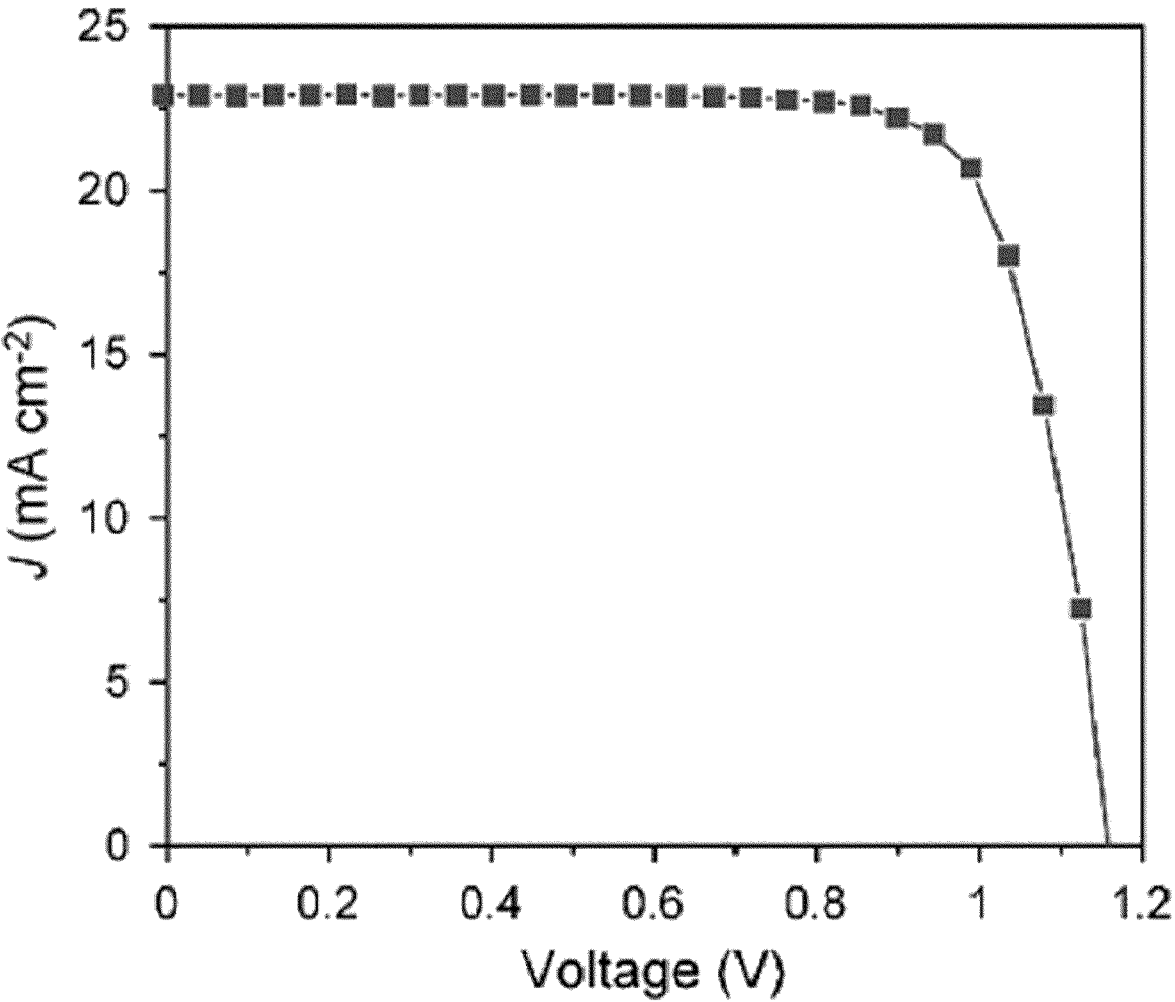
[도22c]



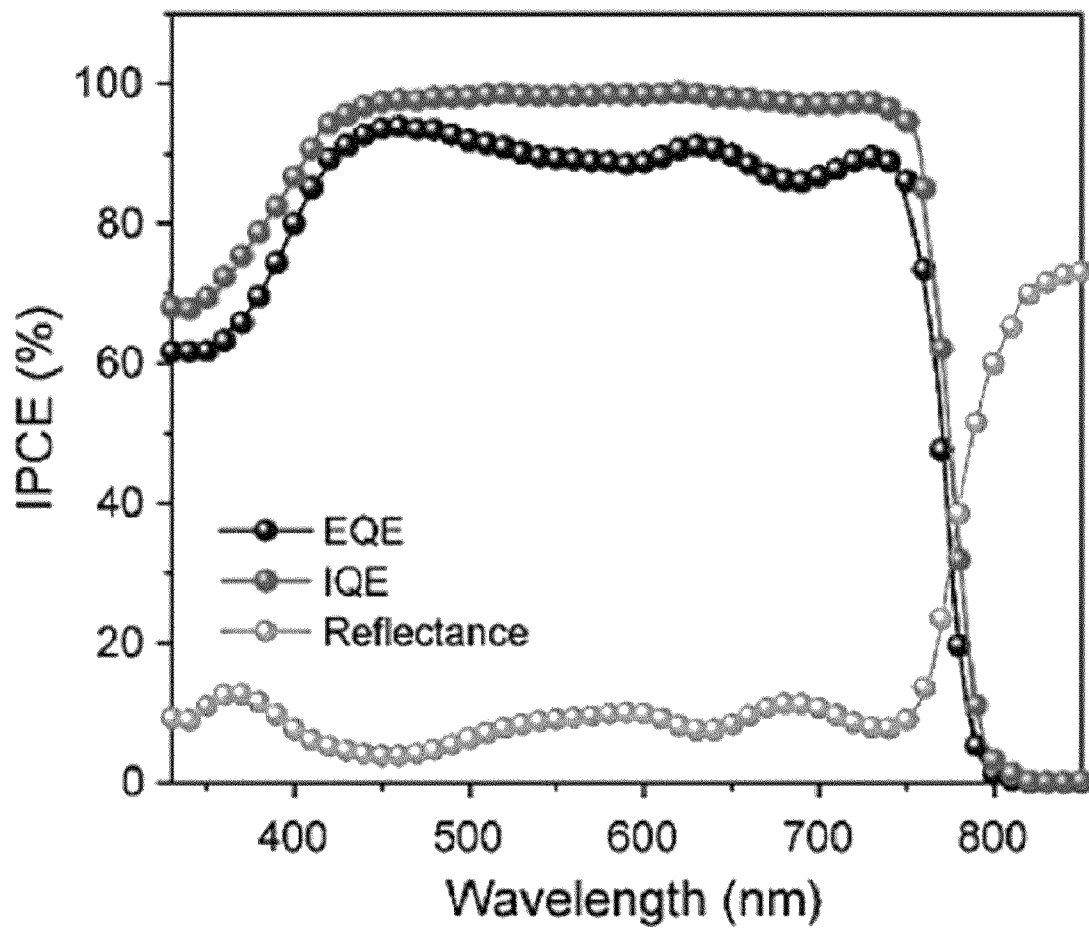
[도22d]



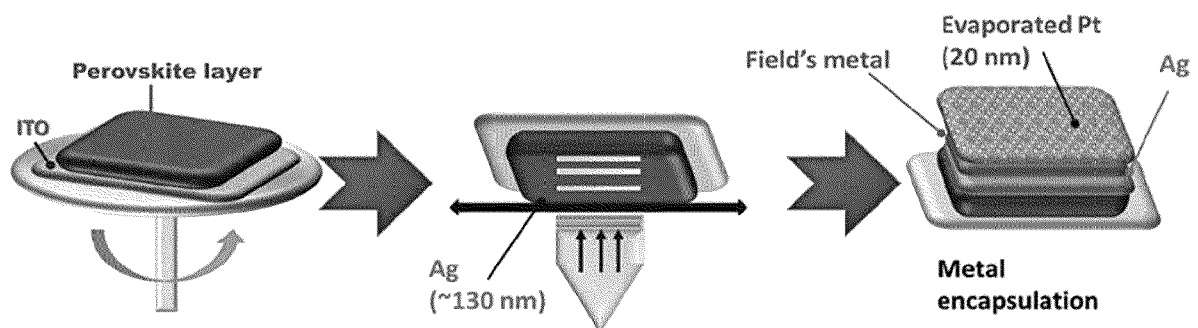
[도22e]



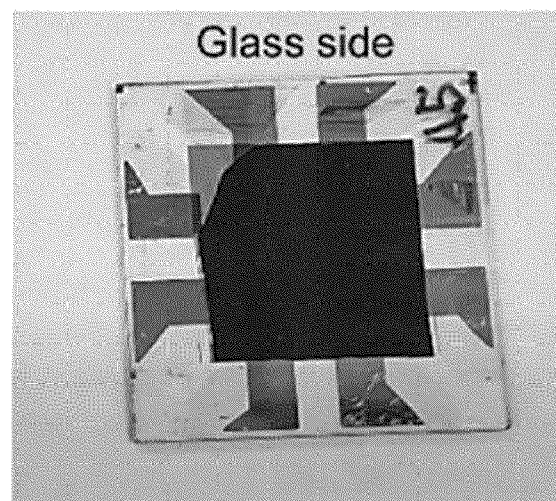
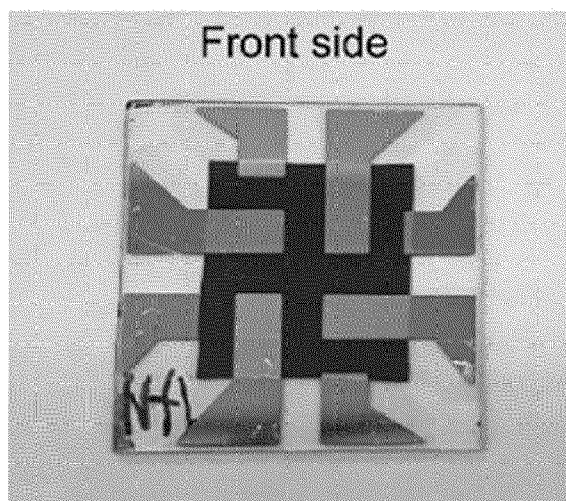
[도22f]



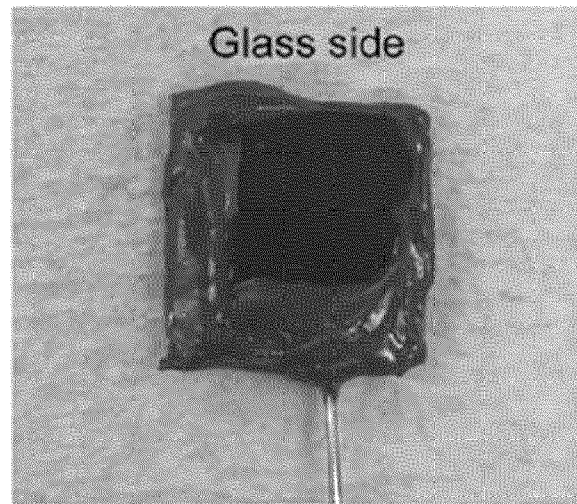
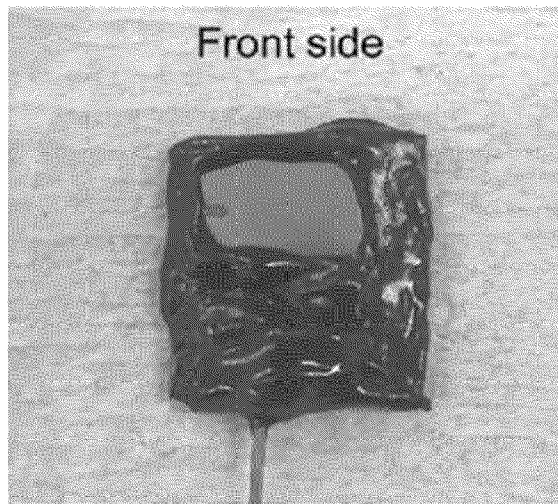
[도23a]



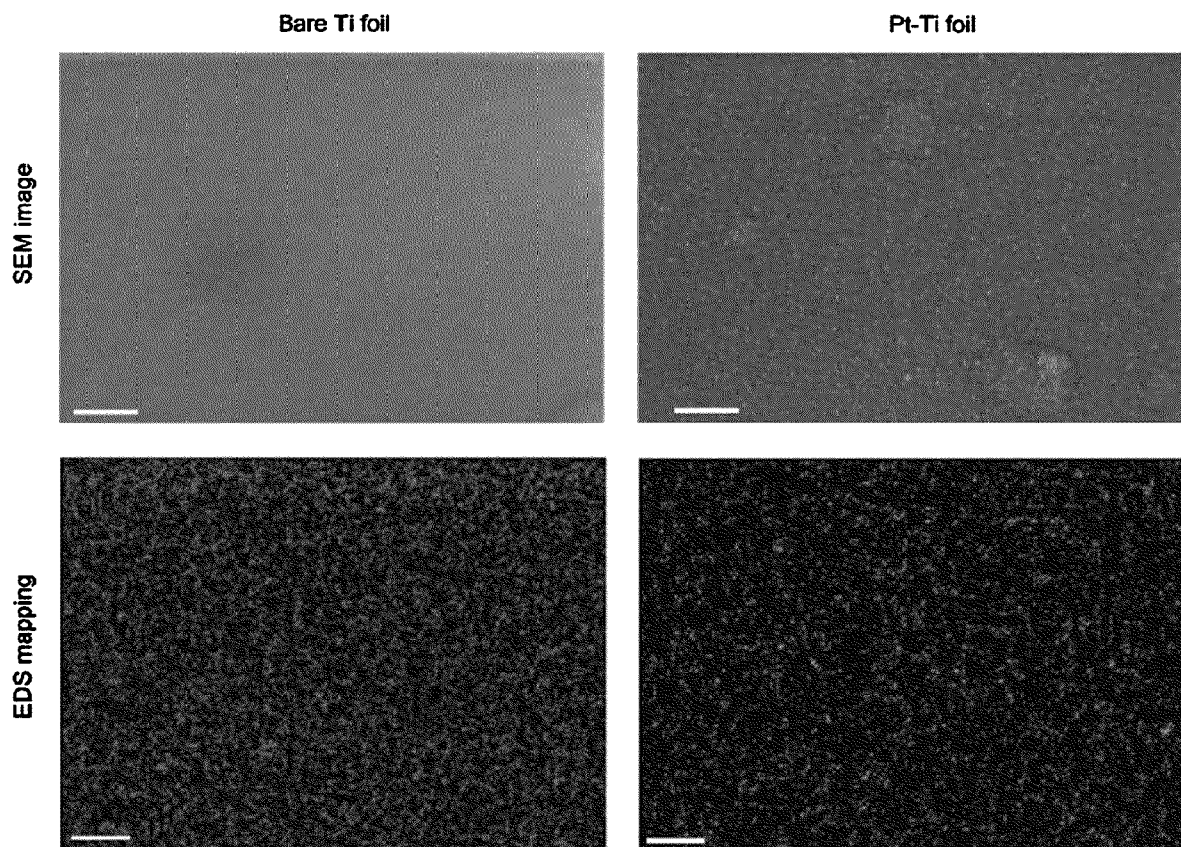
[도23b]



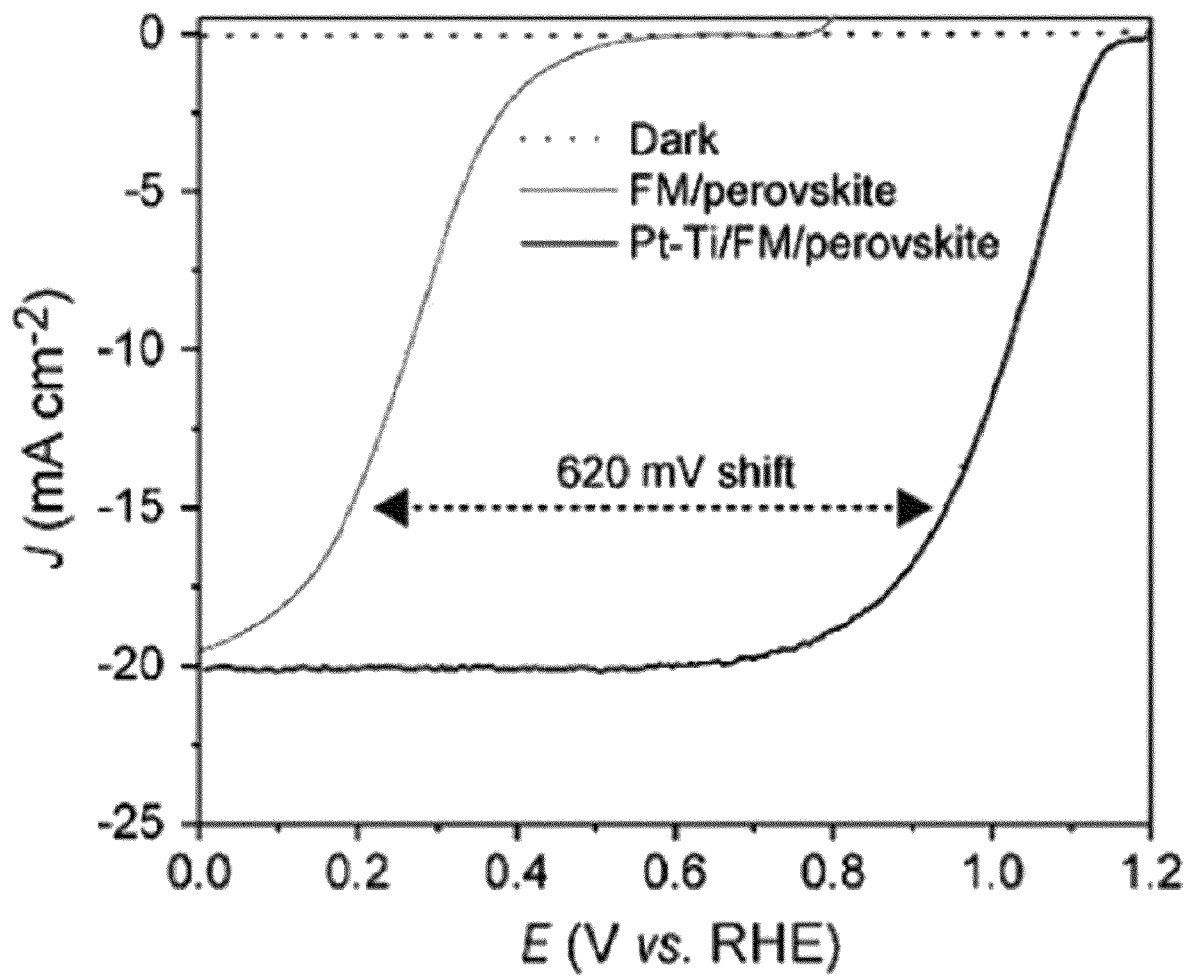
[도23c]



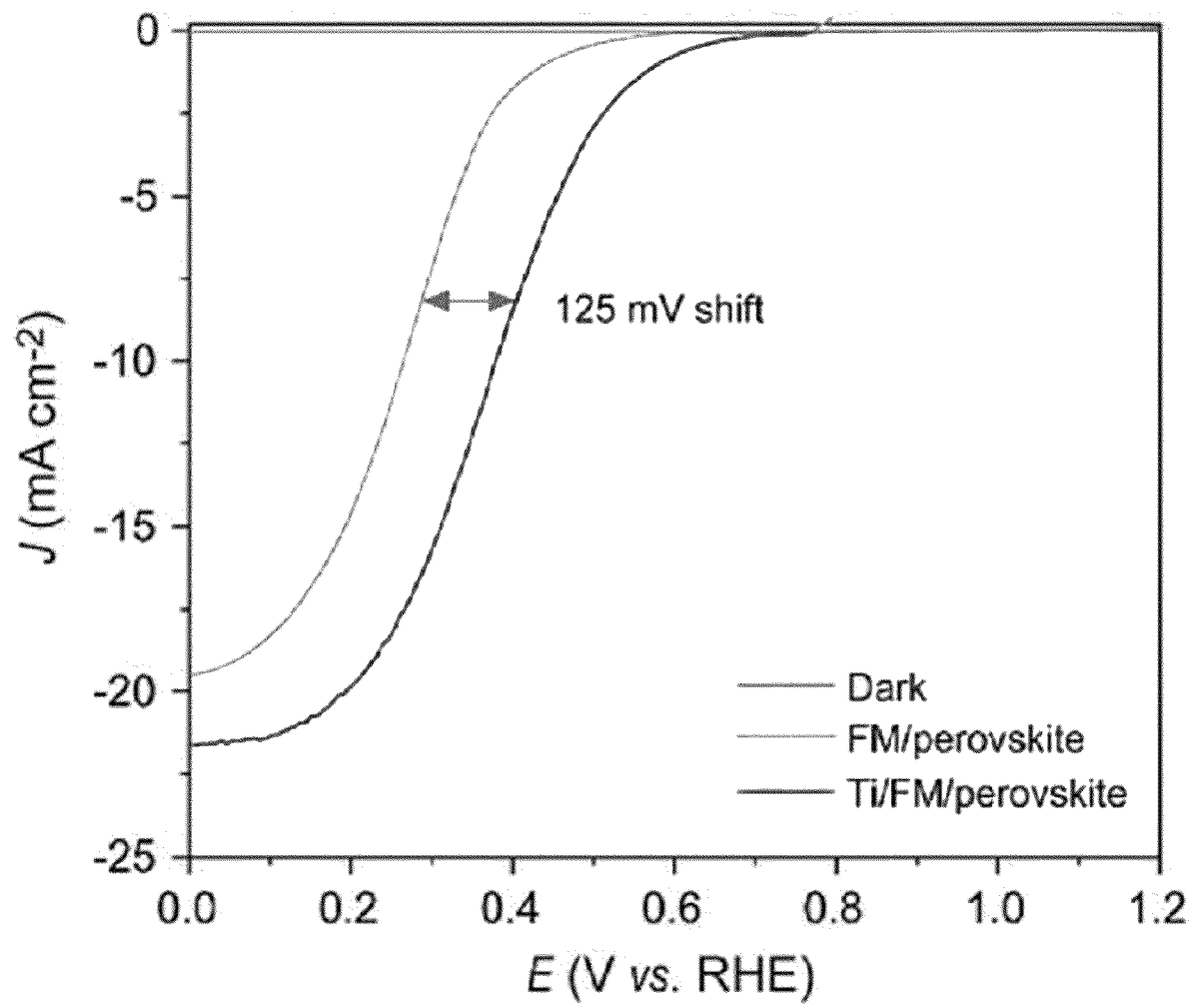
[도24]



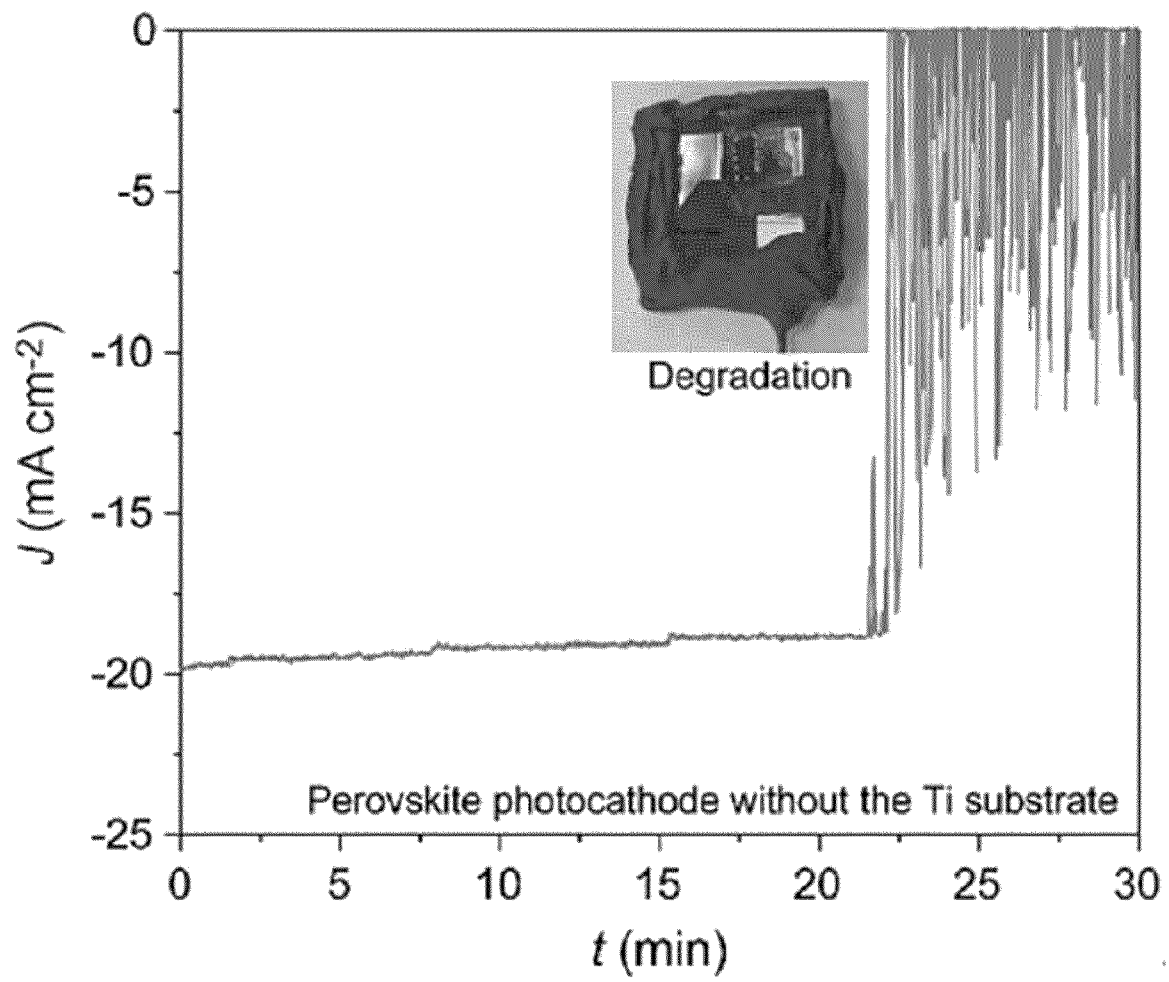
[도25]



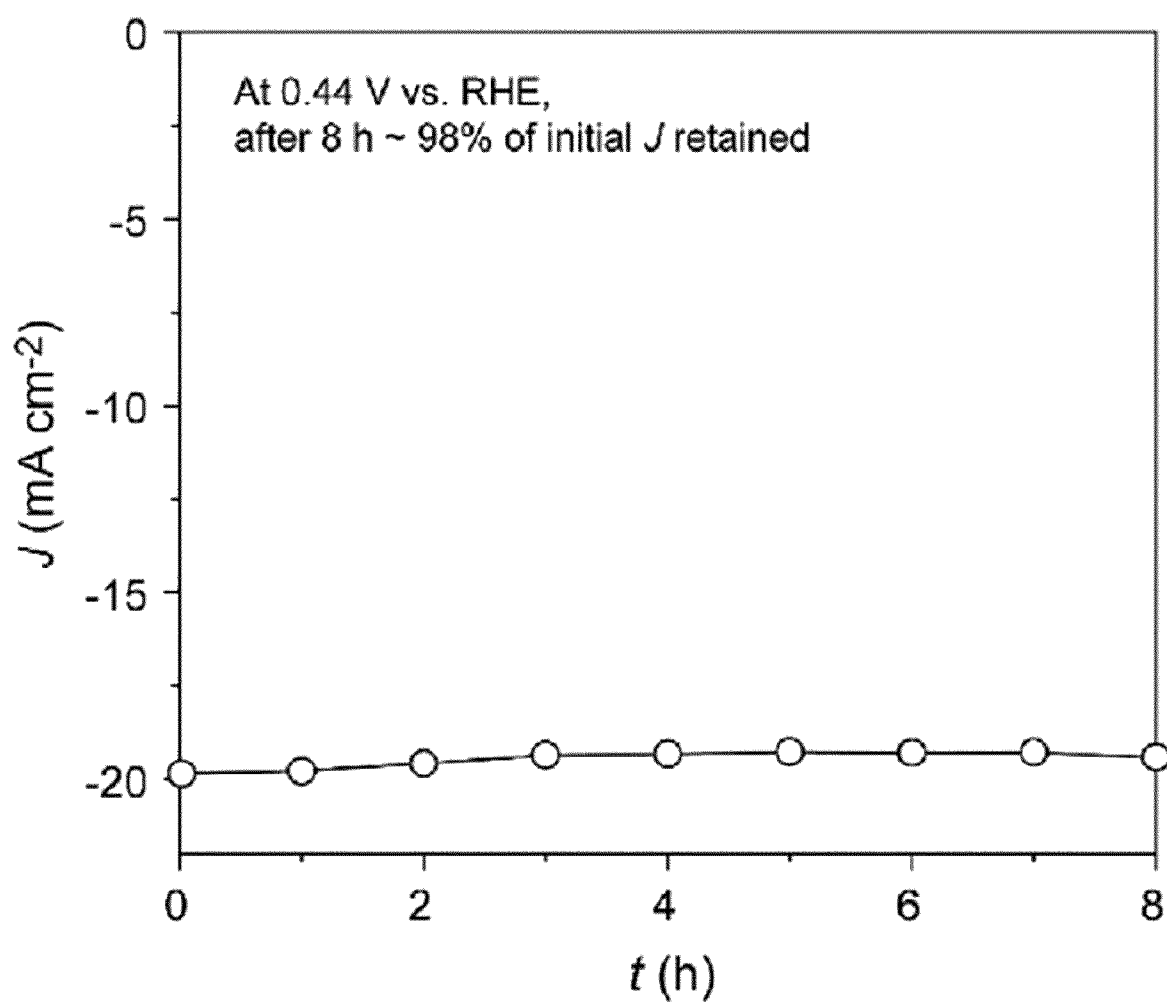
[도26a]



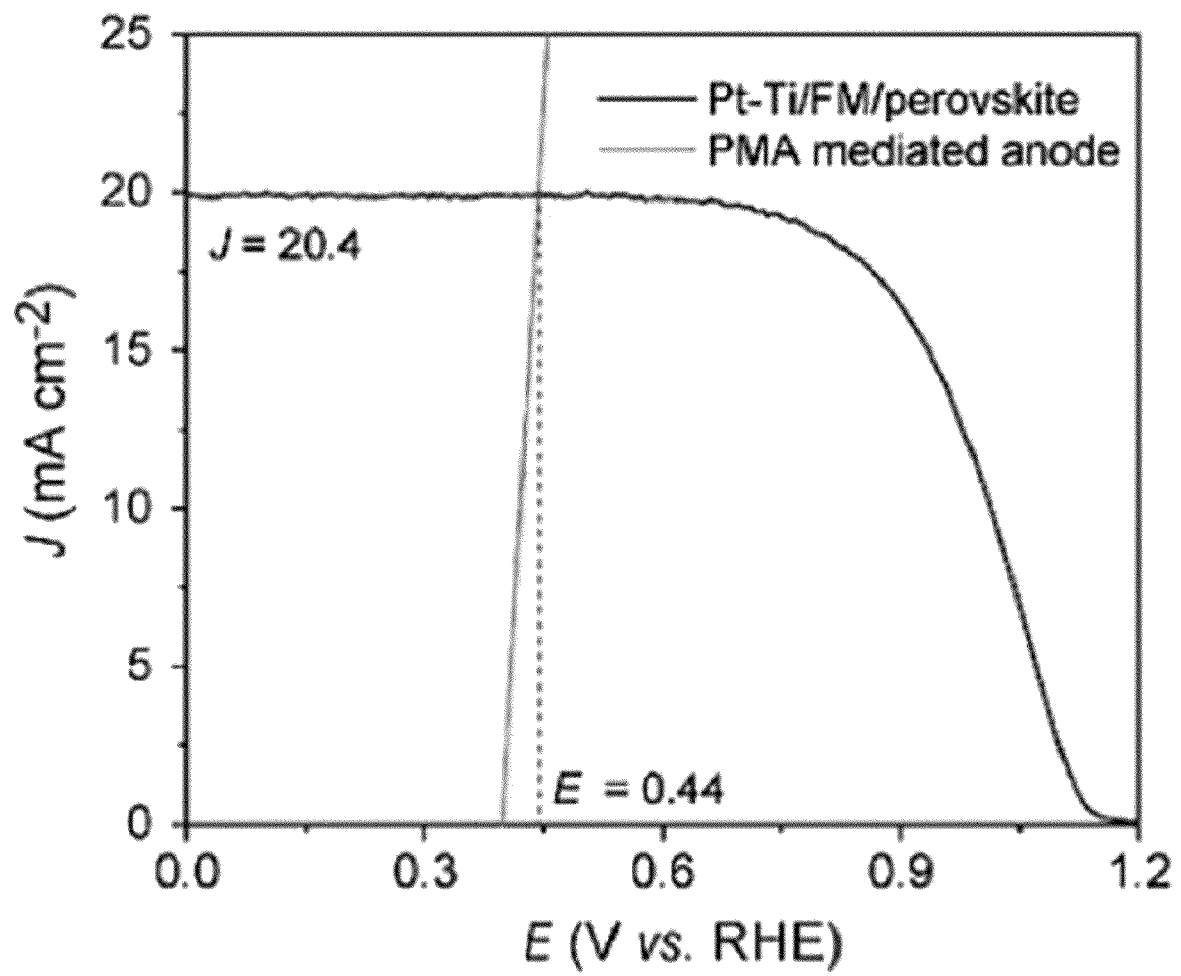
[도26b]



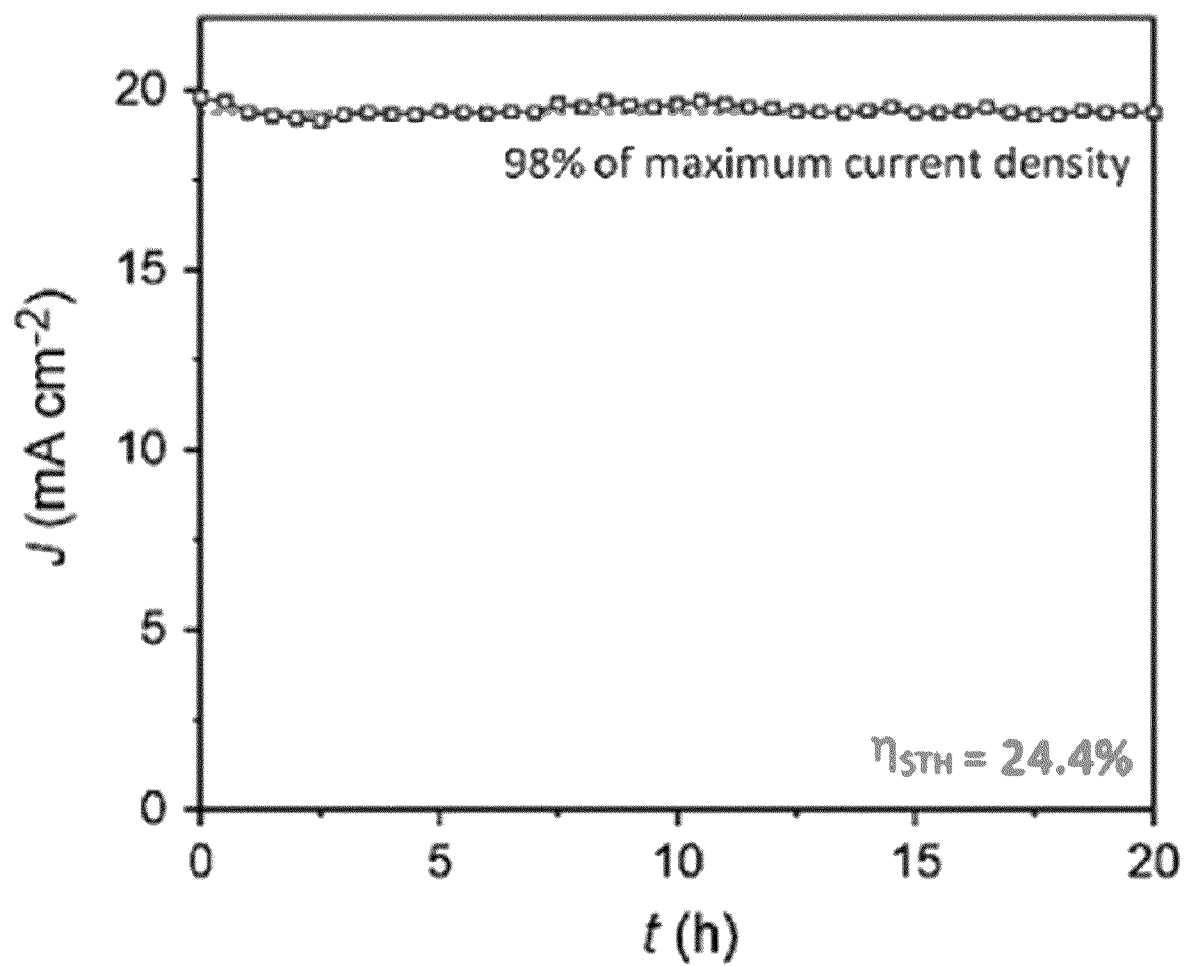
[도27]



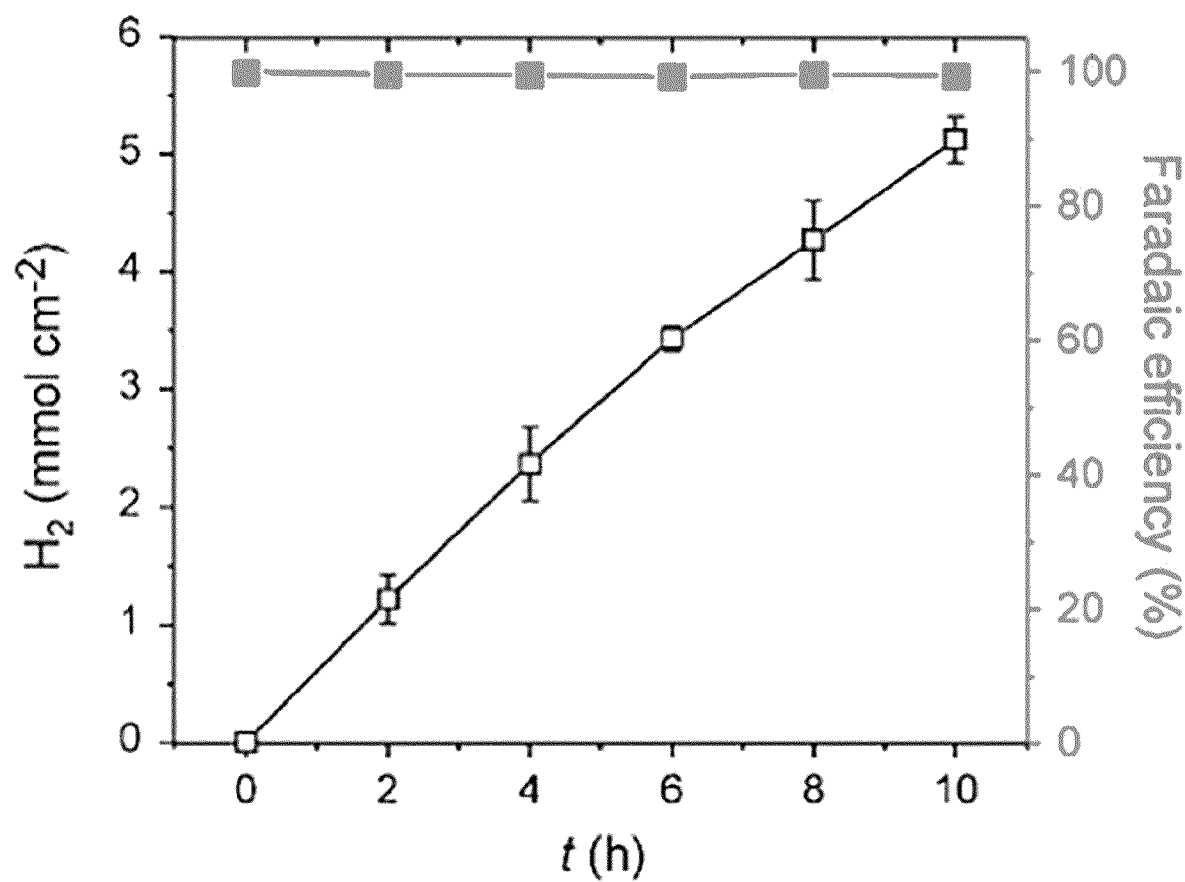
[도28]



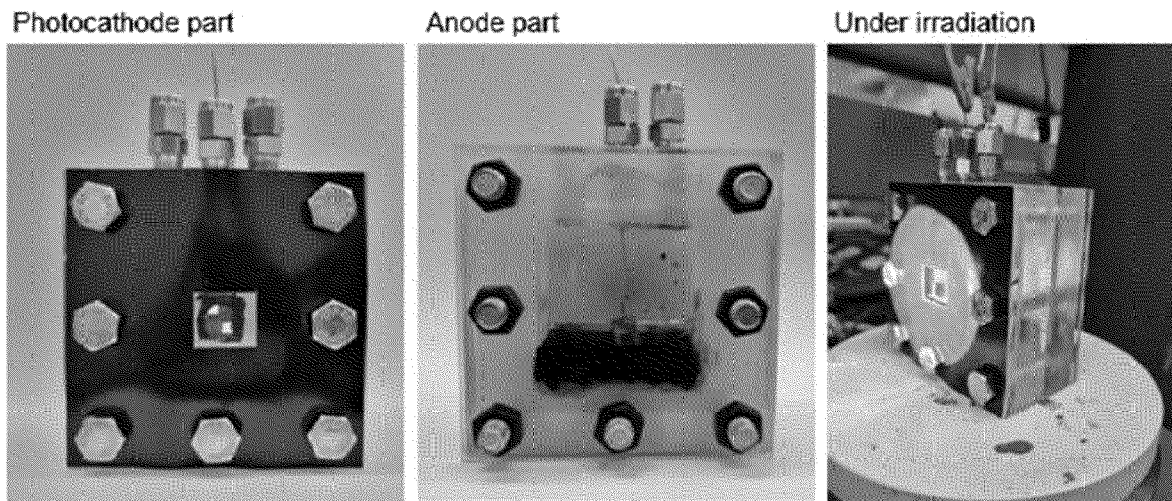
[도29]



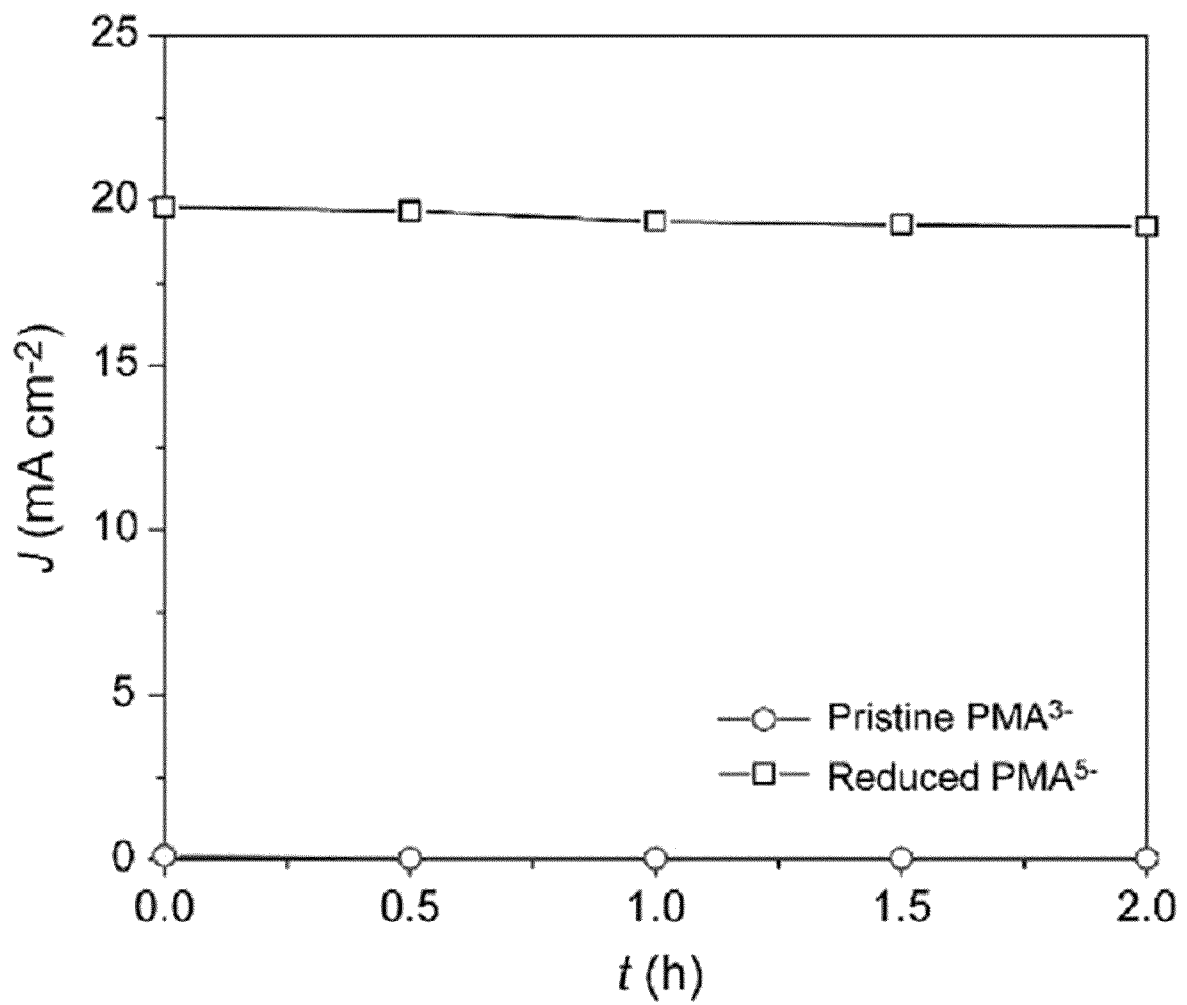
[도30]



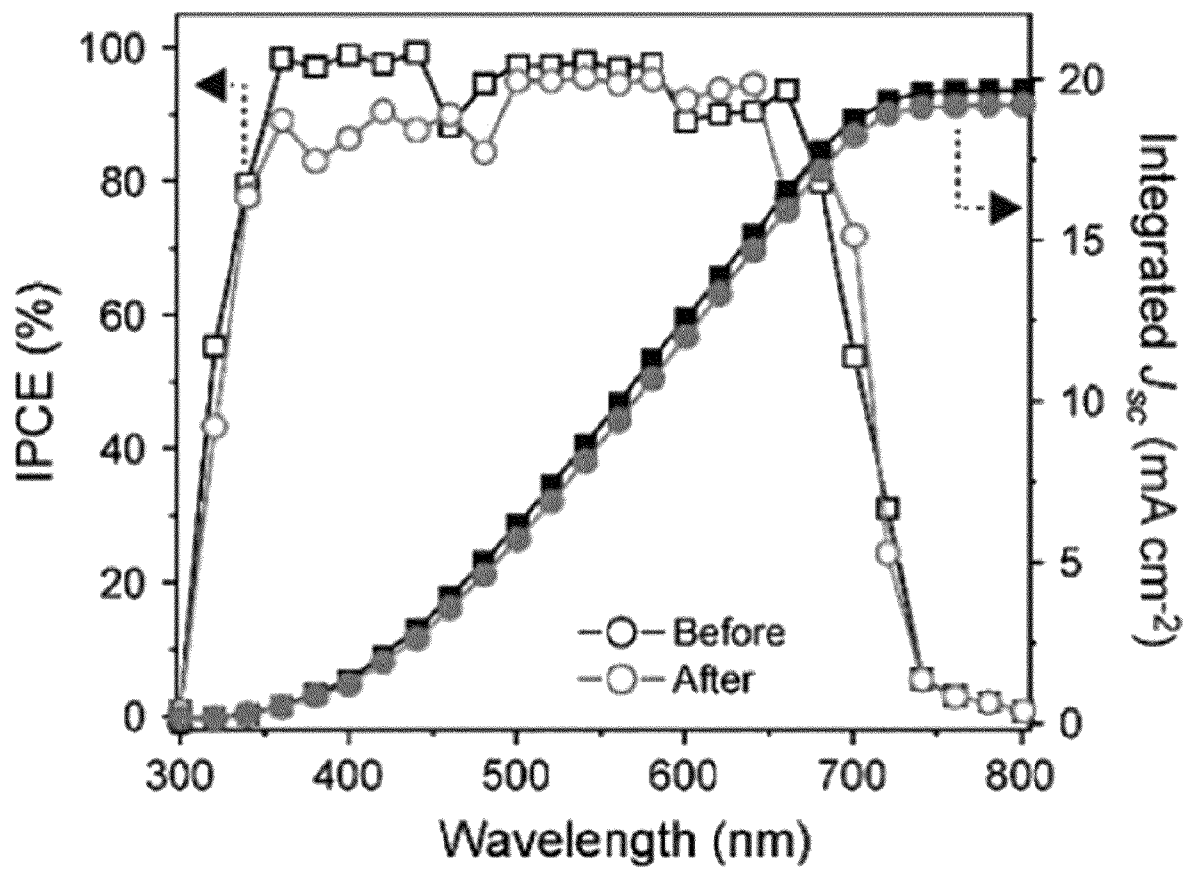
[도31]



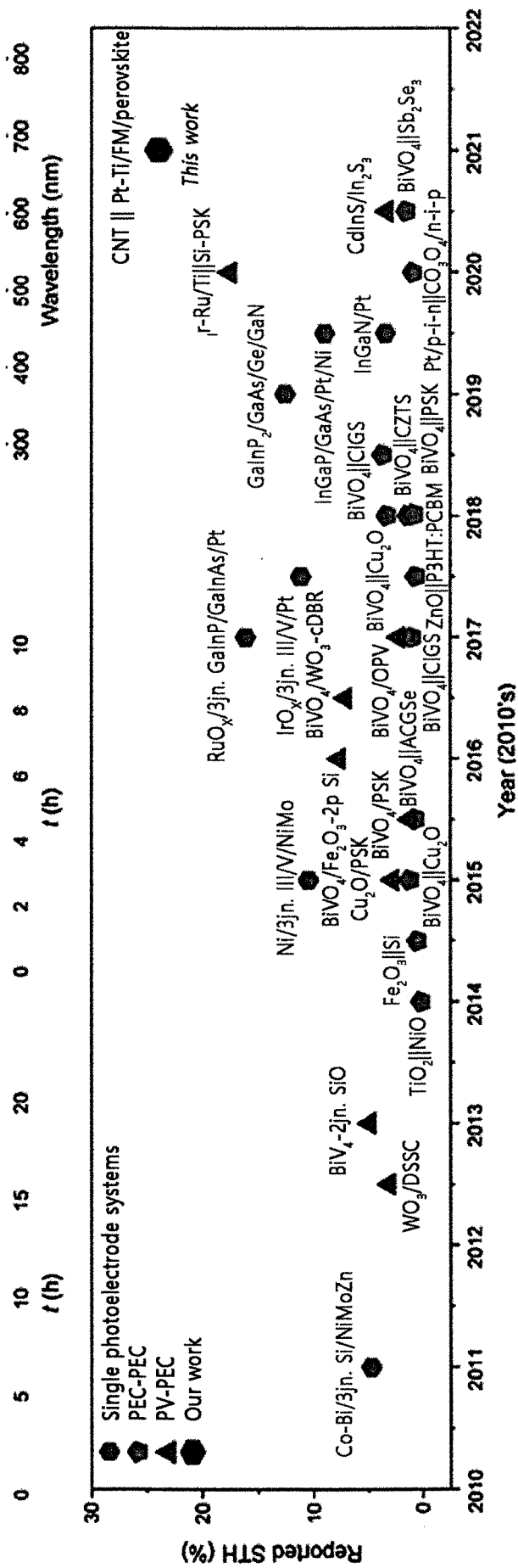
[도32]



[도33]



[도 34]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 9/50(2021.01)i; **C25B 11/077**(2021.01)i; **C25B 11/085**(2021.01)i; **C25B 11/087**(2021.01)i; **C25B 11/053**(2021.01)i;
C25B 1/55(2021.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; **H10K 30/00**(2023.01)i; **H10K 30/80**(2023.01)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)

C25B 9/50(2021.01); C25B 1/02(2006.01); C25B 1/04(2006.01)

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: 수소 생성 장치(hydrogen generator), 전자전달 매개체(electron transfer mediator), 리그노셀룰로오스(lignocellulose), 해중합(depolymerization), 태양 전지(solar cell)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	LIU, Wei et al. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis. Energy & Environmental Science. 21 December 2015, vol. 9, pp. 467-472 (inner pp. 1-6). See pages 2 and 4-5; and figure 1.	1-4,12-22 5-11 23-26
X Y	KIM, Ju-Hyeon et al. Efficient and Stable Perovskite-Based Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Production. Advanced Functional Materials. 21 January 2021, vol. 31, no. 17, pp. 1-9. See abstract; pages 2-3 and 7; figures 1 and 3; and table 1.	23-26 5-11
X	KR 10-2021-0082686 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 06 July 2021 (2021-07-06) See paragraphs [0013]-[0014] and [0017]; and claims 12-13 and 16-17.	1-4,16-17
A	DU, Xu et al. Low-Energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization. ChemSusChem. 2017, vol. 10, pp. 847-854. See entire document.	1-26



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

22 March 2023

Date of mailing of the international search report

22 March 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016118**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DUTTA, Suman. Review on Solar Hydrogen: Its Prospects and Limitations. Energy Fuels. 2021, vol. 35, pp. 11613-11639. See entire document.	1-26
PX	CHOI, Yuri et al. Bias-free solar hydrogen production at 19.8 mA cm ⁻² using perovskite photocathode and lignocellulosic biomass. Nature Communications. 03 October 2022, vol. 13, pp. 1-9. See abstract; pages 2-4 and 7; and figures 1 and 3.	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/016118

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0082686 A	06 July 2021	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C25B 9/50(2021.01)i; C25B 11/077(2021.01)i; C25B 11/085(2021.01)i; C25B 11/087(2021.01)i; C25B 11/053(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; H10K 30/00(2023.01)i; H10K 30/80(2023.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C25B 9/50(2021.01); C25B 1/02(2006.01); C25B 1/04(2006.01) 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: 수소 생성 장치(hydrogen generator), 전자전달 매개체(electron transfer mediator), 리그노셀룰로오스(lignocellulose), 해중합(depolymerization), 태양 전지(solar cell)																	
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>LIU, WEI 등, 'High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis', Energy & Environmental Science, 2015.12.21, 9권, 페이지 467-472 (내부 페이지 1-6) 페이지 2, 4-5; 도면 1 참조.</td> <td>1-4,12-22 5-11 23-26</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>KIM, JU-HYEON 등, 'Efficient and Stable Perovskite-Based Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Production', Advanced Functional Materials, 2021.01.21, 31권, 17호, 페이지 1-9 요약; 페이지 2-3, 7; 도면 1, 3; 표 1 참조.</td> <td>23-26 5-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2021-0082686 A (울산과학기술원) 2021.07.06 단락 [0013]-[0014], [0017]; 청구항 12-13, 16-17 참조.</td> <td>1-4,16-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DU, XU 등, 'Low-Energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization', ChemSusChem, 2017, 10권, 페이지 847-854 전체 문헌 참조.</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X Y A	LIU, WEI 등, 'High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis', Energy & Environmental Science, 2015.12.21, 9권, 페이지 467-472 (내부 페이지 1-6) 페이지 2, 4-5; 도면 1 참조.	1-4,12-22 5-11 23-26	X Y	KIM, JU-HYEON 등, 'Efficient and Stable Perovskite-Based Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Production', Advanced Functional Materials, 2021.01.21, 31권, 17호, 페이지 1-9 요약; 페이지 2-3, 7; 도면 1, 3; 표 1 참조.	23-26 5-11	X	KR 10-2021-0082686 A (울산과학기술원) 2021.07.06 단락 [0013]-[0014], [0017]; 청구항 12-13, 16-17 참조.	1-4,16-17	A	DU, XU 등, 'Low-Energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization', ChemSusChem, 2017, 10권, 페이지 847-854 전체 문헌 참조.	1-26
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
X Y A	LIU, WEI 등, 'High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis', Energy & Environmental Science, 2015.12.21, 9권, 페이지 467-472 (내부 페이지 1-6) 페이지 2, 4-5; 도면 1 참조.	1-4,12-22 5-11 23-26															
X Y	KIM, JU-HYEON 등, 'Efficient and Stable Perovskite-Based Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Production', Advanced Functional Materials, 2021.01.21, 31권, 17호, 페이지 1-9 요약; 페이지 2-3, 7; 도면 1, 3; 표 1 참조.	23-26 5-11															
X	KR 10-2021-0082686 A (울산과학기술원) 2021.07.06 단락 [0013]-[0014], [0017]; 청구항 12-13, 16-17 참조.	1-4,16-17															
A	DU, XU 등, 'Low-Energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization', ChemSusChem, 2017, 10권, 페이지 847-854 전체 문헌 참조.	1-26															
☒ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2023년03월22일 (22.03.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년03월22일 (22.03.2023)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373															

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	DUTTA, SUMAN, 'Review on Solar Hydrogen: Its Prospects and Limitations, Energy Fuels', 2021, 35권, 페이지 11613-11639 전체 문헌 참조.	1-26
PX	CHOI, YURI 등, 'Bias-free solar hydrogen production at 19.8 mA cm-2 using perovskite photocathode and lignocellulosic biomass', Nature Communications, 2022.10.03, 13권, 페이지 1-9 요약; 페이지 2-4, 7; 도면 1, 3 참조.	1-26

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0082686 A	2021/07/06	없음	