



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월20일
(11) 등록번호 10-1791515
(24) 등록일자 2017년10월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/00 (2006.01) C07C 45/00 (2006.01)
C07C 47/04 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
C25B 3/04 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 1/003 (2013.01)
C07C 45/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0167737
(22) 출원일자 2016년12월09일
심사청구일자 2016년12월09일
- (56) 선행기술조사문헌
Jun cheng등. Journal of materials chemistry.
2015. pp.12947~12957
Eun sun kim등. Journal of the american
chemical society. 2013. pp.5375~5383
JP2015180765 A

- (73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
- (72) 발명자
강영수
서울특별시 양천구 목동중앙로 67, 101동 802호
(목동, 성원아파트)
강명중
서울특별시 도봉구 도봉로110다길 51, 102동 200
2호 (창동, 태영창동데시앙)
- (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

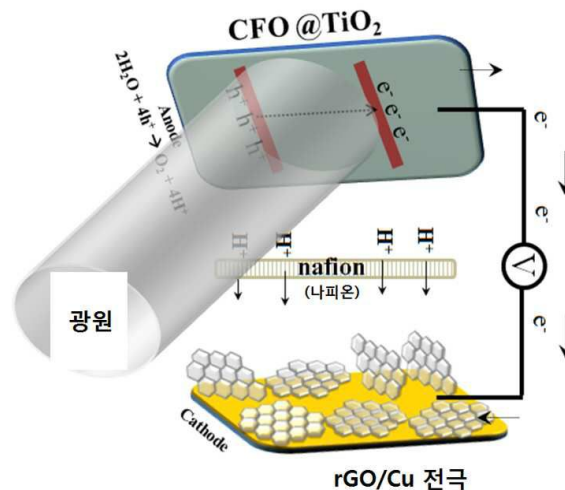
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 환원 장치

(57) 요약

CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체를 함유하는 포토애노드 (photoanode); 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하며, 상기 전해질 내로 이산화탄소 (CO₂)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치, 및 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류

C07C 47/04 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

C25B 3/04 (2013.01)

C25B 9/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029893

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 Morphosynthesis를 이용한 광화학 및 광전기화학적 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345244058

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 BK21 플러스

연구과제명 에너지/정보전자 기반 창의 소재 인력 양성사업팀

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체를 함유하는 포토애노드 (photoanode);

환원된 그래핀 산화물(rGO)/Cu 복합체를 함유하되, Pt는 포함하지 않는 캐소드 (cathode);

상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및

상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질

을 포함하며,

상기 전해질 내로 이산화탄소(CO₂)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 포름알데히드로 선택적으로 환원시키는 것인,

이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체는 상기 TiO₂가 Ca 또는 Fe, 또는 Ca 및 Fe의 양이온에 의하여 도핑된 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체는 Cu 호일 상에 상기 환원된 그래핀 산화물이 3-차원으로 배열되어 있는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광 (light)은 가시광을 포함하는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 -0.5 V 내지 1.5 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 7

CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체를 함유하는 포토애노드;

환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드;

상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및

상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질

을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법으로서,

Ti 호일 상에 CaFe₂O₄를 증착시킨 후 하소하는 것에 의하여 CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체를 함유하는 포토애노드를 형성하는 것; 및

Cu 호일을 그래핀 산화물 (GO) 용액에 의하여 코팅시킨 후 상기 그래핀 산화물 (GO)을 환원시켜 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드를 형성하는 것

을 포함하는,

이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 하소는 900℃ 내지 1100℃에서 수행되는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, CaFe₂O₄/TiO₂ 복합체를 함유하는 포토애노드 (photoanode); 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하며, 상기 전해질 내로 이산화탄소 (CO₂)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치, 및 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지속적으로 증가하는 대기 중의 CO₂ 농도는 지구 온난화의 원인이며 기온 변화 우려에 관한 일부 원인들을 발생시킨다. 따라서, CO₂를 유용한 태양 연료들 (solar fuels)로 전환하는 것은 에너지 공급의 요구를 충족시키는 데 도움이 될 수 있을 뿐만 아니라 지구 온난화 이슈를 해결하는데도 도움이 될 수 있다. CO₂는, 다중-전자 서클 과정을 통한 다단계 환원 과정을 통해, 메탄올, 포름산, 포름알데히드, 및 에탄올과 같은 다양한 생성물들로 전환될 수 있다. CO₂를 적절한 화학적 화합물들로 환원시키기 위해, 전자의 환원 포텐셜 값 및 전자들 및 양성자들의 정확한 수를 조절하는 것이 요구된다. 최근, 일부 CO₂ 전환 과정들이 고온 및 고압 하에서의 CO₂의 촉매적 수소화, 전기화학적 (EC) 환원, 및 광전기화학적 (PEC) 환원 방법과 같은 상이한 방법에 의해 보고되고 있다. 이들 중, 전기화학적 방법 및 광전기화학적 방법은 CO₂를 환원시키기 위한 매우 효율적인 방법이다. 이에 관하여, 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2015-0056629호 등의 선행문헌들을 참조할 수 있다 ("애노드로의 탄소-계 반응 공급물을 이용한 생성물들의 전기화학적 공생산 방법"). 최근, 실험적 접근법 뿐만 아니라 이론적 접근법에 의한 반응 메커니즘도 제안하는 CO₂의 EC 환원에 관한 다수의 보고들이 발표되고 있다. 유감스럽게도, 이전의 보고들은 CO₂의 환원 포텐셜을 조절하는 것 및 상기 캐소드에 흡착된 CO₂의 환원 반응을 위한 다중-전자 이동 과정을 조절하는 것에 의해 생성물 선택도를 조절하는 적합한 방법을 제시하고 있지 못하다. 또한, EC 환원 반응과 관련된 주된 문제점은 높은 오버포텐셜 및 동시에 다양한 종류의 생성물들이 형성되는

것이므로, 이는 낮은 생성물 선택도 및 낮은 패러데이 효율을 가진다. 이는, 상기 방법이 환원 포텐셜 선택도 및 액체 탄화수소 생성물들에 대한 다중-전자 셔틀 기능을 가지지 않음을 나타낸다. 낮은 패러데이 효율의 원인은 물 환원 및 메탄올 또는 다른 선택된 생성물로의 CO_2 환원 반응 사이의 경쟁 때문이다. 따라서, 광전기화학적 (PEC) 환원은 상기 기술된 문제점들을 해소하기 위한 최선의 방법 중 하나이다. 오버포텐셜 (overpotential) 값은 상기 포토애노드 내에서 태양 에너지의 도움을 받아 감소될 수 있고, 생성물 선택도는 캐소드에서 반도체성 광촉매 물질의 적절한 전도대 갭에 의해 조절될 수 있다. 상기 포인트들을 고려함으로써, CO , 메탄올, 포름산, 및 포름알데히드와 같은 상이한 생성물들로의 PEC CO_2 환원을 이용하는 일부 보고들이 현재까지 발표되어 왔다. 그러나, 생성물의 수율 및 선택도가 상기 전환 과정에 관한 주된 극복 과제들 (challenges)인데, 이는 환원 포텐셜 조절의 어려움, 다중-전자 셔틀 기능의 어려움, 및 CO_2 의 화학적 활성화의 어려움 때문이다. 따라서, 생성물 선택도 및 CO_2 환원 반응의 효율을 향상시키기 위해 적절한 애노드 및 캐소드를 가지는 새로운 시스템의 개발이 요구된다. 모든 촉매적 물질들 중, 구리는 수소화를 위해 CO_2 를 활성화하고 환원 포텐셜 조절 반응을 수행하기 위해 이의 표면 개질 후 이를 태양 연료들로 전환시키기 위한 보다 적합한 물질이다. 따라서, 구리 기반 전극이 캐소드로서 중요한 역할을 수행하고 CO_2 가스 분자를 활성화할 뿐만 아니라 흡착을 형성하는 것을 돕는다. 동시에, 상기 애노드로부터 이동된 전자들에 의한 캐소드에 흡착된 CO_2 의 환원 반응의 포텐셜 에너지가 가장 중요하다. 따라서, 높은 광전류 및 높은 안정성을 가지는 효율적인 포토애노드를 제조하는 것이 상기 CO_2 환원 반응을 위해 가장 중요한 과제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 이에, 본원은 이산화탄소를 광전기화학적으로 환원시켜 높은 선택도로 포름알데히드를 생성하기 위한 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치, 및 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원의 제 1 측면은, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드 (photoanode); 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하며, 상기 전해질 내로 이산화탄소 (CO_2)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치를 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드; 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드; 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법으로서, Ti 호일 상에 CaFe_2O_4 를 증착시킨 후 하소하는 것에 의하여 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드를 형성하는 것; 및 Cu 호일을 그래핀 산화물 (GO) 용액에 의하여 코팅시킨 후 상기 그래핀 산화물 (GO)을 환원시켜 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드를 형성하는 것을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본원의 일 구현예에서는 CO_2 의 탄화수소 태양 연료 화합물들로의 환원을 위한 광전기화학적 (PEC) 시스템이 구축되었으며, 특히 본원의 일 구현예에 따른 CO_2 의 광전기화학적 환원 장치를 이용하는 경우 CO_2 가 탄화수소 태양 연료 화합물들 중에서도 특히 포름알데히드로 선택적 환원되도록 유도할 수 있는 이점이 있다.

[0008] 본원의 일 구현예에 따른 CO_2 의 광전기화학적 환원 장치는 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 포토애노드 및 rGO/Cu 호일 캐소드를 포함하여 CO_2 를 활성화시키며 이를 포름알데히드로 전환시킨다. 본원의 일 실시예에서는, 포름알데히드로의 CO_2 의

광전기화학적 환원 반응은 CO_2 활성화 및 액체 생성물들로의 전환을 위한 포토애노드 및 캐소드의 여러 파라미터들의 집합적 효과 (collective effect)를 관찰함으로써 비교 연구되었다.

[0009] 상기 본원의 CO_2 의 광전기화학적 환원 장치의 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 포토애노드는 닥터 블레이드 방법으로 Ti 호일에 CFO를 증착시키고 1 시간 동안 고온에서 (900°C , 1000°C , 및 1100°C) 어닐링함으로써 제조되며, 이의 광촉매적 물성들에 대한 온도 효과를 관찰한 결과 1000°C 에서 어닐링함으로써 상기 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 포토애노드를 제조한 경우 가장 우수한 광촉매 성능을 달성할 수 있음이 확인되었다. 상기 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 포토애노드는 물을 산화시켜 O_2 및 H^+ 이온들을 발생시킨다. 증착된 CFO는 Ca 및 Fe 이온들의 TiO_2 로의 확산에 의한 도핑을 보조하며, 가시광선 광자 흡수 능력을 향상시키고, 이는 나아가 광전류를 증가시킨다. 이러한 광여기된 전자는 상기 포토애노드의 TiO_2 의 전도대로부터 외부 바이어스 포텐셜이 인가된 상기 캐소드로 전달된다.

[0010] 한편, 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체가 캐소드로서 작용하여 CO_2 를 주 생성물인 포름알데히드 화합물로 환원시킨다. 상기 rGO/Cu 캐소드는 간단한 딥 코팅 방법으로 Cu 호일에 rGO를 전착 (electrodeposition)시킴으로써 제조할 수 있다. Cu 호일의 rGO는 CO_2 환원 포텐셜의 전도대 위치 조절을 위해 사용되고, 또한 환원 반응을 위한 CO_2 포획을 돕는다. 본원의 일 실시예에서 수득된 결과들로부터, 오버포텐셜로서 RHE 대비 0.88 V 에서 8 시간의 광전기화학적 반응 동안 주 생성물로서 $18\text{ }\mu\text{mol}$ 의 포름알데히드가 생성되었음을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 CaFe_2O_4 나노입자들의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 도 1b는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 CaFe_2O_4 나노입자들의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 1c는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 CaFe_2O_4 나노입자들의 TEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 1d는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 CaFe_2O_4 나노입자들의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 각각 900°C (a), 1000°C (b), 및 1100°C (c)의 상이한 온도들에서 하소됨으로써 제조된 CFO/ TiO_2 포토애노드의 광-XRD 패턴들 및 이에 상응하는 최상단 (top view) SEM 이미지들이다 (스케일바는 모두 $10\text{ }\mu\text{m}$ 로 동일함).

도 3a 내지 도 3d는 본원의 일 실시예에 따라 900°C (적색), 1000°C (청색), 1100°C (녹색)과 같은 상이한 하소 온도들을 이용하여 CFO 증착된 Ti 호일, 및 순수 Ti 호일 (흑색)의 XPS 스펙트럼들로서, 구체적으로, 도 3a는 Ti 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이고, 도 3b는 O 1s 단 범위 XPS 스펙트럼이며, 도 3c는 Ca 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이고, 도 3d는 Fe 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이다.

도 4a 내지 도 4d는 본원의 일 실시예에 따라 Ar 분위기 및 900°C (흑색), 1000°C (적색), 및 1100°C (청색)과 같은 상이한 하소 온도 하에서 제조된 CFO/ TiO_2 포토애노드들에 대한 비교 광촉매적 연구 결과들로서, 구체적으로, 도 4a는 광전류 그래프들이고, 도 4b는 EIS의 나이퀴스트 플롯들이며, 도 4c는 IPCE 스펙트럼들이고, 도 4d는 ABPE 스펙트럼들이다.

도 5a 내지 도 5d는 본원의 일 실시예에 따라 1000°C 및 Ar 분위기에서 포토애노드로서 제조된 CFO/ TiO_2 의 광전자촉매적 성능들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 5a는 CFO/ TiO_2 포토애노드의 광전류이고, 도 5b는 CFO/ TiO_2 포토애노드의 시간 대 전류 (chronoamperometry) 데이터이며, 도 5c는 CFO/ TiO_2 포토애노드의 IPCE 스펙트럼들이고, 도 5d는 CFO/ TiO_2 포토애노드의 ABPE 스펙트럼들이다.

도 6a 내지 도 6d는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 rGO/Cu 캐소드에 관한 SEM 이미지 및 XPS 스펙트럼들로서, 구체적으로, 도 6a는 순수 구리 호일의 저배율 SEM 이미지이고 (스케일바는 $5\text{ }\mu\text{m}$), 도 6b는 rGO/Cu 전극의 저배율 SEM 이미지이며 (스케일바는 $5\text{ }\mu\text{m}$, 삽도는 전착된 rGO/Cu 전극의 광학적 이미지), 도 6c는 순수 GO 및 rGO의 단 범위 (short range) XPS 스펙트럼들이고, 도 6d는 rGO/Cu 전극의 고배율 SEM 이미지 (스케일바는 $1\text{ }\mu\text{m}$)이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 포토애노드가 CFO/ TiO_2 및 캐소드가 rGO/Cu인 CO_2 환원 장치에서 8 시간

동안 CO₂ 환원 반응을 수행하여 수득한 시간 대 전류 (chronoamperometry) 그래프들을 나타낸 것이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 0.1 M NaOH 전해질 용액 및 CO₂ 퍼지 하에서 측정된 순수 Cu (흑색) 캐소드 전극 및 rGO/Cu (적색) 캐소드 전극의 순환 전압전류곡선들을 나타낸 것이다.

도 9a 및 도 9b는 본원의 일 실시예에 따라 CO₂ 환원 반응의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 9a는 상이한 포텐셜들에서 CO₂ 환원 반응을 위한 캐소드로서 순수 Cu가 사용된 경우의 GC 그래프들을 나타낸 것이고, 도 9b는 상이한 포텐셜들에서 CO₂ 환원 반응을 위한 캐소드로서 rGO/Cu가 사용된 경우의 GC 그래프들을 나타낸 것이다.

도 10a는 본원의 일 실시예에 따라 CF₀/TiO₂가 애노드인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서 2 가지 상이한 캐소드들인 Cu (흑색) 및 rGO/Cu (적색)를 가지는 경우의 H₂ 가스의 전류 효율을 나타낸 것이고, 도 10b는 본원의 일 실시예에 따라 CF₀/TiO₂가 애노드인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서 2 가지 상이한 캐소드들인 Cu (흑색) 및 rGO/Cu (적색)를 가지는 경우의 실제 H₂ 생성을 나타낸 것이며, 도 10c는 본원의 일 실시예에 따라 애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서의 전류 효율을 나타낸 것이고, 도 10d는 본원의 일 실시예에 따라 애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서의 실제 생성물 형성을 나타낸 것이다.

도 11a 및 도 11b는 본원의 일 실시예에 따라 각각의 생성물들에 의해 사용된 비전류 (H₂는 흑색, 포름알데히드는 적색) 대비 PEC CO₂ 환원 반응의 포텐셜 플롯을 나타낸 것으로서, 도 11a는 애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 Cu인 경우이고, 도 11b는 애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 포토애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우의 밴드갭 에너지 준위 다이어그램을 나타낸 것이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 따른 rGO를 통한 포름알데히드로의 CO₂ 환원의 개략도를 나타낸 것으로서, (a)는 CO₂ 분자들에 의해 둘러싸인 rGO-증착된 Cu 전극의 개략도를 나타낸 것이고, (b)는 rGO 상의 CO₂ 분자의 물리적 흡착의 개략도를 나타낸 것이며, (c)는 상호작용을 통해 활성화된 CO₂의 개략도를 나타낸 것이고, (d) 포름알데히드 형성의 개략도를 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따라 포토애노드가 CF₀/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우의 CO₂ 환원의 개략도를 나타낸 것이다.

도 15a 및 도 15b는 본원의 일 실시예에 따라 포름알데히드의 표준 GC 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 15a는 상이한 농도 (ppm)들의 포름알데히드의 GC 그래프를 나타낸 것이고, 도 15b는 포름알데히드 피크들의 그래프 하부 면적 대비 포름알데히드 농도 (ppm)의 직선 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.

- [0016] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드 (photoanode); 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치한 전해질을 포함하며, 상기 전해질 내로 이산화탄소 (CO_2)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치를 제공한다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 이산화탄소를 포름알데히드로 선택적으로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체는 상기 TiO_2 가 Ca 또는 Fe, 또는 Ca 및 Fe의 양이온에 의하여 도핑된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체는 Cu 호일 상에 상기 환원된 그래핀 산화물이 3-차원으로 배열되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 나피온 멤브레인을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 양성자 이동을 방해하지 않고 상기 포토애노드의 구획 및 상기 캐소드의 구획을 분리하기 위해 사용된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 상기 전해질은 NaOH를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질 내로 상기 이산화탄소가 퍼지되는 등의 방법으로 상기 이산화탄소가 공급되어 상기 캐소드에 상기 이산화탄소가 흡착되고, 상기 광 조사된 상기 포토애노드에서 생성된 전자가 상기 캐소드에 공급되어 상기 이산화탄소가 포름알데히드로 선택적으로 환원될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드는 상기 이산화탄소 흡착을 위한 기여 부위들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 (light)은 가시광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광은 태양광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.5 V 내지 약 1.5 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.5 V 내지 약 0 V, 약 -0.5 V 내지 약 0.5 V, 약 -0.5 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.5 V 내지 약 1.5 V, 약 0 V 내지 약 0.5 V, 약 0 V 내지 약 1.0 V, 약 0 V 내지 약 1.5 V, 약 0.5 V 내지 약 1.0 V, 약 0.5 V 내지 약 1.5 V, 약 1.0 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.3 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.1 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.3 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.1 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.02 V 내지 약 0.9 V, 약 0.02 V 내지 약 1.5 V, 약 0.02 V 내지 약 1.3 V, 약 0.02 V 내지 약 1.1 V, 또는 약 0.02 V 내지 약 1.0 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.02 V 내지 약 0.88 V 범위에

서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0034] 본원의 제 2 측면은, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드; 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드; 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및 상기 분리 멤브레인 양측에 위치한 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법으로서, Ti 호일 상에 CaFe_2O_4 를 증착시킨 후 하소하는 것에 의하여 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드를 형성하는 것; 및 Cu 호일을 그래핀 산화물 (GO) 용액에 의하여 코팅시킨 후 상기 그래핀 산화물 (GO)을 환원시켜 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체를 함유하는 캐소드를 형성하는 것을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 본원의 제 2 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 제조 방법은, 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 분리 멤브레인을 배치시키는 것, 및 상기 분리 멤브레인 양측에 전해질을 배치시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 외에 기준 전극을 추가 포함하는 3-전극 시스템인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체를 함유하는 포토애노드를 형성하는 것은 닥터 블레이드 방법에 의해 상기 Ti 호일 상에 상기 CaFe_2O_4 를 증착시킨 후 하소하는 것에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 Cu 호일을 상기 그래핀 산화물 (GO) 용액에 의하여 코팅시키는 것은 딥 코팅에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소는 약 900°C 내지 약 1100°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소는 약 950°C 내지 약 1050°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소는 약 1000°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소가 약 1000°C 에서 수행되는 경우, 광촉매 성능이 한층 더 우수한 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치가 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 이산화탄소를 포름알데히드로 선택적으로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 복합체는 상기 TiO_2 가 Ca 또는 Fe, 또는 Ca 및 Fe의 양이온에 의하여 도핑된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물 (rGO)/Cu 복합체는 Cu 호일 상에 상기 환원된 그래핀 산화물이 3-차원으로 배열되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 나피온 멤브레인을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 양성자 이동을 방해하지 않고 상기 포토애노드의 구획 및 상기 캐소드의 구획을 분리하기 위해 사용된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 전해질은 NaOH를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질 내로 상기 이산화탄소가 퍼지되는 등의 방법으로 상기 이산화탄소가 공급되어 상기 캐소드에 상기 이산화탄소가 흡착되고, 상기 광 조사된 상기 포토애노드에서 생성된 전자가 상기 캐소드에 공급되어 상기 이산화탄소가 포름알데히드로 선택적으로 환원될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드는 상기 이산화탄소 흡착을 위한 기여 부위들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 상기 전해질 내로 이산화탄소(CO_2)를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것일 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 (light)은 가시광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광은 태양광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.5 V 내지 약 1.5 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.5 V 내지 약 0 V, 약 -0.5 V 내지 약 0.5 V, 약 -0.5 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.5 V 내지 약 1.5 V, 약 0 V 내지 약 0.5 V, 약 0 V 내지 약 1.0 V, 약 0 V 내지 약 1.5 V, 약 0.5 V 내지 약 1.0 V, 약 0.5 V 내지 약 1.5 V, 약 1.0 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.3 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.1 V, 약 -0.1 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.5 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.3 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.1 V, 약 -0.02 V 내지 약 1.0 V, 약 -0.02 V 내지 약 0.9 V, 약 0.02 V 내지 약 1.5 V, 약 0.02 V 내지 약 1.3 V, 약 0.02 V 내지 약 1.1 V, 또는 약 0.02 V 내지 약 1.0 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜이 약 -0.02 V 내지 약 0.88 V 범위에서 증가됨에 따라 상기 포름알데히드 농도가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **[실시예]**
- [0053] **1. 실험 방법 및 분석 방법**
- [0054] **(1) 실험 물질**
- [0055] 칼슘 아세테이트·1수화물 [calcium acetate monohydrate; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.99%, 시그마-알드리치], 질산 철·9수화물 [ferric nitrate nonahydrate; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.0\%$, 시그마-알드리치], 폴리에틸렌 글리콜 ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$, PEG 8000, 시그마-알드리치), 티타늄 호일 (2.0 mm 두께, 99.7% 트레이스 금속 기반, 시그마-알드리치), 수산화 나트륨 (sodium hydroxide; NaOH, 시그마-알드리치), 그래파이트 플레이크 (graphite flakes; +100 메쉬, 시그마-알드리치), 황산구리 [copper sulfate; CuSO_4 , $\geq 99\%$, 시그마-알드리치], NaOH는 추가적인 정제 없이 사용되었다. 증류수는 EMD Millipore로부터 Quantum EX 카트리지 필터를 포함하는 Milli-Q 그라디언트 (gradient)로부터 수득되었다.
- [0056] **(2) 용액 기반 방법을 이용한 CaFe_2O_4 합성**
- [0057] 칼슘 페라이트 (CaFe_2O_4 , CFO) 입자들을 합성하기 위한 전형적인 과정에서, 2 mmol의 칼슘 아세테이트·1수화물 및 4 mmol의 질산 철 (III)·9수화물이 물 20 mL에 용해되었으며, 폴리에틸렌 글리콜 (5 중량%)의 수용액 5 mL가 상기 수득된 용액 내에 첨가되었다. 상기 최종 용액은 120°C에서 2 시간 동안 격하게 교반되었다. 이후, 상기 건조된 파우더들이 450°C에서 2 시간 및 1,050°C에서 추가적인 10 시간 동안 하소되었다. CFO 필름은 전형적인 닥터-블레이드 방법에 의해 제조되었고, 고밀도 (dense) CFO 페이스트가 증류수 1.5 mL에서 0.5 g의 폴리에틸렌 글리콜 (PEG 8000)의 용액과 함께 혼합된 1.0 g의 합성된 CFO 파우더를 이용하여 제조되었다. 수득된 혼합물은 10 분 동안 강력-초음파 처리되었고, 이후 제조된 상기 CFO 페이스트는 Ti 호일에 닥터 블레이드 방법을 이용하여 코팅되었다. 이후 상기 제조된 필름은 Ar 분위기 (유속 20 sccm)에서 다양한 온도에서 하소되었다.
- [0058] **(3) Cu 호일에 3 차원 (3D) rGO 증착**
- [0059] 전형적인 rGO 증착 과정에서, $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 면적의 연마된 Cu 호일이 1 mg/mL의 GO 용액에 10 시간의 반응 시간 동안 침지되었다. 이후, 상기 rGO/Cu 전극은 2 M HCl 용액 및 증류수로 세정되었다. 상기 수득된 전극은 Cu 호일에 rGO의 3D 정렬을 위해 동결-건조 되었다. 최종적으로, 상기 제조된 전극이 CO_2 환원 반응을 위한 캐소드로서 사용되었다.
- [0060] **(4) 물질들의 특성 분석**
- [0061] 결정 구조 분석을 위하여, 제조된 박막들의 파우더 X-선 회절 (XRD) 패턴이 Rigaku X-선 회절 분석기 (Rigaku D/MAX-2500/pc)의 $\text{CuK}\alpha$ 방사선 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 기록되었다. 이렇게 제조된 CFO 박막의 표면 형태

는 X-선 (EDAX)에 의한 에너지 분산 분석 설비가 장착된 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, JEOL LTD JSM 890)을 이용하여 연구되었다. 미세 마이크로구조 관찰이 HRTEM 뿐만 아니라 선택적 면적 전자 회절 (SAED)이 장착된 투과 전자 현미경 (TEM, JEOL JEM 2100F)을 이용하여 수행되었다.

[0062]

광전류 측정들은, 레퍼런스 전극으로서 포화된 KCl 중 Ag/AgCl을 이용하여, 전해질로서 0.1 M NaOH (pH 12.5)를 가지는 3-전극 구성에서 수행되었다. 상이한 하소 온도들에서 제조된 CFO 코팅된 Ti 전극들은 Ag/AgCl 대비 -800 mV 내지 800 mV에서 50 mV/sec로 스캔 되었다. 상기 샘플들은 KG3 필터 (3 mm, Schott)를 이용하는 태양 시뮬레이션 광원 (300 W 램프 출력 전압으로부터 나온 태양 시뮬레이터 HAL-320 콤팩트 제논 광원)을 이용하여 조사 (illuminate) 되었다. Thermo VG Scientific 사 (영국)의 다중탐 2000 X-선 광전자 분광기 (XPS)가 표면 원소 조성 및 상기 샘플들의 원소들의 화학적 상태를 조사하기 위해 사용되었다.

[0063]

(5) CO₂의 광전기화학적 환원

[0064]

광전기화학적 CO₂ 환원 실험들은 GC 시스템과 분리된 밀폐된 연속적 유동식 반응기에서 수행되었다. 광-반응기는 나피온 멤브레인에 의해 분리된 2 개의 구획들로 구성되어 있다; 그 중 하나는 애노딕 반응을 위한 것이고 다른 하나는 캐소딕 반응을 위한 것이다. 각각의 구획은 유리에 의해 하우스징 되었으며 퀴즈 윈도우가 장착되도록 하여 높은 광촉매적 효율을 위해 태양광이 완전히 투과되도록 하였다. 1.13 cm²의 표면적을 가지는 CFO/TiO₂ 포토애노드 및 동일한 표면적을 가지는 rGO/Cu 호일 포토캐소드가 레퍼런스 전극으로서의 Ag/AgCl과 함께 사용되었다. 상기 CO₂ 환원 실험들 전에, CO₂ 가스는 전해질로서의 0.1 M NaOH 용액 내로 30 분 동안 지속적으로 퍼지되었다. 수득된 전해질 용액은 양쪽 구획들 모두에서 사용되었으며, 각각 15 mL 부피로 분리되어 채워졌다. CO₂ 환원 생성물 측정을 위하여, 실험이 100 mW/cm²의 파워 및 표준 AM-1.5 태양 시뮬레이션 광 (HAL-302 asahi)에서 2 시간, 4 시간, 및 8 시간의 상이한 반응 시간들로 수행되었다. 상기 태양광의 복사 강도는 1-태양 체커 (checker; CS-20, Asahi Spectra Co., Ltd.)를 이용하여 조절되었다. CO₂ 가스는 캐소딕 구획을 통해 지속적으로 흘렀다. 각각의 반응 후, 전해질 용액 4 mL이 밀폐된 유리 병 내에 수집되었다. CO₂ 환원 생성물 분석은 헤드 스페이스 오토-샘플러가 장착된 GC 시스템을 통해 수행되었다. 헤드 스페이스는 밀폐된 유리 병을 이동시킬 수 있었고 고체상 마이크로 에멀전 (SPME) 시스템을 통해 자동적으로 GC 내로 상기 샘플들을 주입시킬 수 있었다. 생성된 포름알데히드는 분자체 컬럼이 구비된 불꽃 이온화 검출기 (FID)로 측정되었고, 그 함량들은 단위 면적 당 μmol 단위 ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)로서 보고되었다.

[0066]

2. (CFO/TiO₂) 포토애노드 분석

[0067]

본 실시예에서는 CO₂ 환원이 (CFO/TiO₂) 포토애노드 및 (rGO/Cu) 캐소드 물질을 이용하여 수행되었다. 이러한 시스템 유형에서, 포토애노드는 전자를 발생시키고 이를 캐소드로 전달시키는 필수적인 역할을 수행한다. 따라서, 전체 시스템의 성능은 광전류 값에 의존적이다; 일반적으로 높은 광전류가 더 높은 성능을 나타낸다. 동시에, 포토애노드의 안정성이 일정한 성능을 위해 고려되어야 하는 또 다른 가장 중요한 부분이다. 따라서, 상기 2 가지 가장 중요한 부분들을 고려할 때, TiO₂ 기반 물질이 선택되었으며 도펀트로서 Ca 및 Fe를 이용하여 이의 광전류를 향상시키는 것이 시도되었다.

[0068]

CaFe₂O₄ 나노-파우더가 제조되었고, 아르곤 분위기 하에서 상이한 하소 온도 (900°C, 1000°C, 및 1100°C)에서 Ti 호일에 Ca 및 Fe를 도핑하기 위해 사용되었다. 상이한 하소 온도들에서, TiO₂의 상이한 상들이 Ca 및 Fe 도핑된 Ti 호일의 표면에 형성되었다. 구체적으로, CFO/TiO₂ 포토애노드는 2 단계 반응으로 제조되었다. 1 번째 단계에서, CFO 파우더들이 단순한 화학적 방법 및 공기 분위기 하에서 4 시간 동안 1,050°C에서 하소됨으로써 제조되었다. 도 1a는 합성된 CFO 나노입자들의 전형적인 XRD 패턴을 나타낸다. (200), (320), (201), (131), (420), (141), (401), (051), (260), (161), (170), 및 (322) 평면들과 연관된 것인, 다양한 결정 평면들과 연관된 날카로운 12 개의 회절 피크들은, 10 내지 80의 2 θ 범위에서 관찰되었다. 상기 샘플은 CaFe₂O₄ 표준 JCPDS 카드 넘버 32-0168로 색인화 (index) 되었다. 도 1b의 합성된 CFO 나노입자들의 SEM 이미지는 500 nm 내지 1 μm 의 입자 크기 범위들을 가지는 응집된 CFO 입자들을 나타낸다. 도 1c의 합성된 CFO 나노입자들의 TEM 이미지는 불균일한 CFO 입자들을 나타낸다. 또한, 도 1d의 합성된 CFO 나노입자들의 HRTEM 이미지에서, 연속적인 결정 격자는 0.266 nm의 격자 거리를 나타내며, 이는 CFO의 (320) 결정 평면 및 XRD 패턴에서의 높은 강

도와 완벽하게 매치되는 것이었다. 2 번째 단계에서, CFO 입자들은 닥터 블레이드 기술들에 의해 Ti 호일에 증착되었고, Ar 분위기 하에서 900℃, 1000℃, 및 1100℃에서 하소되었다. 이와 관련하여, 도 2는 본 실시예에 따라 각각 900℃ (a), 1000℃ (b), 및 1100℃ (c)의 상이한 온도들에서 하소됨으로써 제조된 CFO/TiO₂ 포토애노드의 광-XRD 패턴들 및 이에 상응하는 최상단 (top view) SEM 이미지들을 나타낸 것이다 (스케일바는 모두 10 μm로 동일함). 구체적으로, 도 2에서 (a)는 Ar 분위기 하에서 900℃에서 하소되어 제조된 CFO/Ti 포토애노드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 유감스럽게도, CFO와 연관된 단일 피크들은 관찰되지 않았다. 모든 회절 피크들은 기재인 Ti 호일과 잘 일치되었으며, 이에 따라, CFO 입자들은 900℃에서 Ti 기재에 잘 접촉되지 않고 상기 모든 CFO 입자들은 Ti 기재와 분리되었다. Ti 호일은 900℃까지 육방정계 (hexagonal) 결정 상을 나타내며, 그 이후에는 Ar 분위기에서 큐브 상으로 전환될 것이다. CFO/Ti 호일 샘플이 1000℃에서 하소되었을 때, 산소 원자들이 상기 CFO 입자들로부터 Ti 호일로 확산되어 Ti의 상 전환 동안 기재의 Ti 원자를 산화시켰으며, 이후 Ti는 Ti 큐브 형태 대신 TiO₂ 정방정계 (tetragonal) 형태로 산화되었다. 따라서, 도 2에서 (b)는 정방정계 TiO₂의 (110), (101), (111), (211), (220), 및 (112) 결정학적 평면과 연관된 대부분의 회절 피크들을 나타내며, 이는 표준 JCPDS 카드 넘버 65-1110과 잘 일치되는 것이었다. TiO₂ 피크들과 분리된 곳에서, 일부 불순물 피크들이 1000℃에서 하소된 CFO/Ti 호일 샘플에서 관찰되었다. 37.79, 39.44, 및 52.34 피크 위치와 같은 이들 중 일부는 Ti 호일과 잘 일치되었고, 36.91, 43.00, 44.37, 및 61.21 위치에서의 나머지 피크들은 알려지지 않은 것이었다. 그러나, 동일한 피크 위치들이 CFO XRD 패턴으로서 매우 낮은 강도로 관찰되었다. 1100℃에서 하소된 CFO/Ti 호일의 XRD 패턴은, 상기 모든 회절 피크들이 TiO₂ 표준 JCPDS 카드 넘버 11-0218과 잘 일치됨을 나타낸다; 상응하는 모든 피크들은 도 2에서 (c)에 할당되었다. Ti₂O의 형성 원인은 산소 결핍이었다. Ti 육방정계 상의 Ti 큐브 상으로의 상 전환 동안, 산소 원자들은 CFO로부터 용이하게 확산되어 Ti와 상호작용 하지만, 고온에서는 상기 산소 원자들이 표면 TiO₂로부터 분리되었고 이는 Ti₂O의 형성을 야기하였다. CFO 입자가 Ti로부터 탈착되는 것에 의한 CFO 입자들의 부재는 도 2에서 (a)의 SEM 이미지로부터 확인될 수 있었다. 900℃에서 하소된 CFO/Ti 호일 샘플은 순수 Ti 호일과 유사한 매끄러운 표면을 나타내었다. 반면, 약 3 mm의 그레인 크기의 거친 표면 및 무한한 그레인 경계가 1000℃에서 하소된 CFO/Ti 호일 샘플에서 관찰되었다. 1100℃에서 하소되어 제조된 CFO/Ti 샘플은 Ti 호일로의 산소 원자들의 확산 때문에 CFO 없이 잘 정렬된 표면 패턴을 나타내었다.

[0069]

또한, CFO 입자들의 존재 또는 부재는 도 3a 내지 도 3d에 도시된 바와 같이 XPS에 의해 추가적으로 확인되었다. 구체적으로, 도 3a 내지 도 3d는 본 실시예에 따라 900℃ (적색), 1000℃ (청색), 1100℃ (녹색)과 같은 상이한 하소 온도들을 이용하여 CFO 증착된 Ti 호일, 및 순수 Ti 호일 (흑색)의 XPS 스펙트럼들로서, 도 3a는 Ti 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이고, 도 3b는 O 1s 단 범위 XPS 스펙트럼이며, 도 3c는 Ca 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이고, 도 3d는 Fe 2p 단 범위 XPS 스펙트럼이다. 하소 없는 순수 Ti 호일은 453.8 eV, 458.2 eV, 및 464.1 eV의 3 개의 위치들에서 Ti 2p 피크들을 나타내었다. 일반적으로, 순수 Ti는 2P_{3/2} 및 2P_{1/2}에 상응하는 약 453 eV 및 약 458 eV에서 2 개의 피크들을 나타내었다. TiO₂로의 전환 후, 상기 피크들은 5 eV만큼 이동될 수 있었고 약 458 eV 및 약 464 eV의 피크 위치를 나타낼 수 있었으며, 이는 Ti 2P_{3/2} 및 2P_{1/2}의 동일한 상태에 상응하는 것이었다. 순수 Ti 호일에서는, XRD의 검출 한계를 뛰어 넘는 매우 얇은 층의 TiO₂를 가지는 것이 가능하였다. 그러나, XPS는 이러한 불순물 유형을 용이하게 검출할 수 있었으며, 900℃ 내지 1100℃의 가열 처리 후, TiO₂와 연관된 2 개의 피크들이 오직 약한 강도로 나타났다. 따라서, 가열 처리 후 다량의 티타늄 산화물이 상기 제조된 전극 내부에서 증가된 것이었다. 유사하게, 순수 Ti 호일의 O 1S 스펙트럼들은 약 529.8 eV의 피크 위치에서 나타났고, 900℃에서 하소된 상기 샘플은 529.8 eV의 낮은 강도 피크를 나타냈지만, 동시에, 밴드 결합 에너지 위치가 531.9 eV인 1 개의 또 다른 피크가 XPS 스펙트럼에서 나타났으며, 이는 주로 산소 결핍과 연관된 것이었다. 전극이 1000℃에서 하소된 경우, 529.8 eV에서의 피크 강도가 급격하게 증가되었는데, 이는 TiO₂ 농도가 증가되었기 때문이었다. 그러나, 1100℃에서 샘플 하소된 경우, Ti₂O로의 변화에 의한 산소 결핍 때문에, 531.9 eV에서의 피크 강도는 1000℃에서 하소된 상기 샘플의 피크 강도에 비해 약간 덜 증가하였다. 이러한 결과들은 XRD 데이터와 일치하지만, Ca 2p 및 Fe 2p와 연관된 피크들은 다양한 하소 온도들에서 제조된 포토애노드의 XPS 스펙트럼들에서도 관찰되었다. Ca 2p의 단기 XPS 피크들은 355 eV 내지 340 eV 범위에서 수집되었고 도 3c에 도시되었다. Ca 2P_{1/2} 피크들은 345.9 eV 및 349.7 eV에서 관찰되었으며, 이는 합성된 포토애노드에서 Ca 원자의 존재를 나타내는 것이었다. 그러나, Ca 2P_{3/2}에 할당된 피크들은 XPS 스펙트럼에서

부재하였는데, 이는 XPS의 검출 한계보다 더 낮은 Ca 농도 때문이었다. CFO에서, Fe^{3+} 이온들이 Fe의 단기 XPS 스펙트럼에 의해 확인되었다. Fe 2p 영역에서, Fe^{3+} 상태는 711 eV의 결합 에너지에서의 $2p_{3/2}$ 피크 및 724 eV의 결합 에너지에서의 $2p_{1/2}$ 피크에 기여하였다. 718.5 eV의 결합 에너지에서 나타난 아주 약한 강도를 가지는 1개의 추가적인 피크는 위성 (satellite) 피크로서 알려져 있으며, Fe $2p_{3/2}$ 피크 및 $2p_{1/2}$ 피크와 겹쳐지지 않는 것이었다.

[0070]

제조된 CFO/TiO₂ 포토애노드의 광전기화학적 특성들은, 광전류, EIS, IPCE, 및 ABPE와 같은 다양한 전기화학적 기술들을 이용하여 측정되었으며, 도 4a 내지 도 4d에 도시되었다. 구체적으로, 도 4a 내지 도 4d는 본 실시예에 따라 Ar 분위기 및 900℃ (흑색), 1000℃ (적색), 및 1100℃ (청색)와 같은 상이한 하소 온도 하에서 제조된 CFO/TiO₂ 포토애노드들에 대한 비교 광촉매적 연구 결과들로서, 도 4a는 광전류 그래프들이고, 도 4b는 EIS의 나이퀴스트 플롯들이며, 도 4c는 IPCE 스펙트럼들이고, 도 4d는 ABPE 스펙트럼들이다. 900℃ 및 1100℃에서 제조된 CFO/TiO₂ 포토애노드들은, RHE 대비 0.0 V에서 각각 0.0 mA/cm² 및 0.05 mA/cm²의 매우 낮은 광전류를 나타내었으며, 이는 1000℃에서 제조된 포토애노드의 광전류가 RHE 대비 0.0 V에서 0.41 mA/cm²인 것과 비교되는 것이었다. 또한, 하소 온도가 900℃에서 1100℃로 증가됨에 따라, 시작 포텐셜이 0.0 V, -0.15 V, 및 -0.18 V와 같이 음의 값으로 이동되었음이 관찰되었다. 도 4b에 도시된 EIS 스펙트럼들의 나이퀴스트 플롯들이 상기 전해질 용액 내의 포토애노드의 전기화학적 동역학을 연구하기 위해 획득되었다. EIS 스펙트럼들에서의 반원 형태는 광전극 표면의 헬름홀츠 용량 및 전하 전달 저항 (R_{ct})에서 기인한 것이었다. 광전극의 계면 및 전해질 용액에서의 상기 R_{ct} 값은 EIS 스펙트럼들로부터 용이하게 확인될 수 있었으며, 더 낮은 R_{ct} 값은 더 낮은 에너지 배리어에서 기인된 더 높은 전하 전달률 (charge transfer rate)을 나타내었다. 다른 2 가지 포토애노드들 (900℃에서 제조된 포토애노드의 경우 $R_{ct} = 1600\Omega$, 1100℃에서 제조된 포토애노드의 경우 $R_{ct} = 7600\Omega$)에 비해 더 낮은 R_{ct} 값이 1000℃에서 제조된 포토애노드에서 관찰되었다 ($R_{ct} = 520\Omega$). 광전류 및 EIS 데이터는, 상기 계면을 통한 상기 전하 전달에 관한 광촉매적 성능 및 광 흡수 능력 모두 또한 광전기화학적 CO₂ 환원에서 가장 중요한 포인트들임을 나타낸다. 385 nm 파장에서 Ag/AgCl 대비 0.0 V (RHE 대비 0.611 V)에서 측정된 IPCE (도 4c)는, 가장 높은 IPCE 값 (31%)이 1000℃에서 제조된 포토애노드에서 관찰되었으며 900℃ 및 1100℃에서 제조된 다른 2 가지 포토애노드들은 각각 11% 및 5%와 같은 매우 낮은 IPCE 값을 나타냄을 보여주었다. 더 낮은 IPCE 값은 임피던스의 더 높은 값 및 낮은 전하 전달률에서 기인된 상기 계면에서의 더 느린 동역학에 상응하는 것이었으며, 이는 EIS 스펙트럼에서 이미 확인된 것이었다. ABPE 데이터는 도 4d에서 보고되었으며, 이는 또한 이전의 데이터와 일치되는 것이었고, 1000℃에서 제조된 포토애노드에 대한 0.5%와 같은 높은 값과 동일한 경향을 나타내는 것이었으며, 이는 900℃에서 제조된 포토애노드의 경우 (0.14%)로부터 1100℃에서 제조된 포토애노드의 경우 (0.08%)로 감소되었다.

[0071]

결과적으로, 본 실시예에 따라 상이한 하소 온도들 (900℃, 1000℃, 및 1100℃)에서 제조된 3 가지 포토애노드들 중에서, 1000℃에서 제조된 전극이 가장 높은 촉매적 성능을 나타내었다. 도 5a 내지 도 5d는 1000℃ 및 Ar 분위기에서 제조된 최상의 CFO/TiO₂ 포토애노드 전극의 광전기화학적 특성들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 5a는 CFO/TiO₂ 포토애노드의 광전류이고, 도 5b는 CFO/TiO₂ 포토애노드의 시간 대 전류 (chronoamperometry) 데이터이며, 도 5c는 CFO/TiO₂ 포토애노드의 IPCE 스펙트럼들이고, 도 5d는 CFO/TiO₂ 포토애노드의 ABPE 스펙트럼들이다. 도 5a에 도시된 바와 같이 RHE 대비 1.2 V에서 최고의 광전류 값이 약 0.7 mA/cm²으로 나타났고, 최대 10 시간 동안 일정한 전류가 관찰되었다 (도 5b). IPCE 및 ABPE 측정 데이터는 각각 도 5c 및 도 5d에 도시되어 있다. IPCE는 전하 분리 효율 ($\eta_{e-/h+}$) x 전하 이동 효율 ($\eta_{transport}$) x 상기 계면을 통한 전하 효율 ($\eta_{interface}$)의 단순 결과물이었다. 상기 $\eta_{e-/h+}$ 는 양성자 흡수와 연관되어 있고, 상기 $\eta_{transport}$ 는 고체로부터 고체-액체 계면으로의 전하 이동과 연관되어 있으며, 마지막으로 상기 $\eta_{interface}$ 는 상기 고체-액체 계면을 가로지르는 계면 전하 전달과 연관되어 있다. 385 nm 파장에서 Ag/AgCl 대비 0.0 V (RHE 대비 0.611 V)에서 측정된 IPCE는 가장 높은 IPCE 값 (31%)이 1000℃에서 제조된 포토애노드에서 관찰되었음을 나타내었다. ABPE는 인가된 포텐셜에서 광전극의 적절한 광-반응을 알아내기 위한 매우 효율적이고 가장 중요한 도구였다. 도 5a의 광전류 데이터는 제조된 전극의 ABPE 계산을 위해 사용되었다. 상기 데이터는 또한 이전의 데이터들과 일치되었으며 1000℃에서 제조된 포토애노드에 대해 0.5%의 높은 ABPE 값이라는 동일한 경향을 나타내었다. 상기 모든

결과들로부터, 1000℃에서 제조된 포토애노드가 확산에 의해 TiO_2 내로 도핑된 칼슘 (Ca) 및 철 (Fe) 때문에 더 나은 성능을 나타낸다는 결론이 내려졌다. 더 낮은 온도 (900℃)에서 제조된 포토애노드인 Ti 호일에 증착된 CFO는 Ti 호일의 특성들을 나타내었고, 더 높은 온도 (1100℃)에서 제조된 포토애노드인 Ti 호일에 증착된 CFO는 상대적으로 나쁜 광촉매적 성능을 나타내는 것인 Ti_2O 상 (phase)을 나타낸다. 따라서, 상기 TiO_2 기반 포토애노드가 rGO/Cu 포토캐소드와 함께 CO_2 의 광전기화학적 환원의 추가적 연구를 위해 사용되었다.

[0073] 3. (rGO/Cu) 캐소드 분석

[0074] 앞서 기술된 바와 같이, 본 실시예에서는 CO_2 환원이 (CFO/ TiO_2) 포토애노드 및 (rGO/Cu) 캐소드 물질을 이용하여 수행되었으며, 그 중에서도 본 실시예 3은 (rGO/Cu) 캐소드의 상세 분석에 관한 것이다. 이와 관련하여, 도 6a 내지 도 6d는 본 실시예에 따라 제조된 rGO/Cu 캐소드에 관한 SEM 이미지 및 XPS 스펙트럼들로서, 구체적으로, 도 6a는 순수 구리 호일의 저배율 SEM 이미지이고 (스케일바는 5 μm), 도 6b는 rGO/Cu 전극의 저배율 SEM 이미지이며 (스케일바는 5 μm , 삽도는 전착된 rGO/Cu 전극의 광학적 이미지), 도 6c는 순수 GO 및 rGO의 단 범위 (short range) XPS 스펙트럼들이고, 도 6d는 rGO/Cu 전극의 고배율 SEM 이미지 (스케일바는 1 μm)이다. 도 6a는 rGO 증착을 위해 사용된 순수 Cu 전극의 SEM 이미지를 나타낸 것으로서, 상기 순수 Cu 전극의 표면은 나노입자들의 어떤 불순물도 없이 완전히 매끄러웠다. 도 6b 및 도 6d는 Cu 호일에 rGO를 증착한 후의 고배율 및 저배율 SEM 이미지들을 나타낸 것이다. 상기 제조된 필름 표면은 구리의 표면에 rGO가 균일하게 코팅되어 있었다. 도 6b의 삽도는 rGO 증착된 Cu 호일의 광학적 이미지를 나타낸 것이다. GO의 rGO로의 성공적인 환원은 단 범위 (short range) XPS 스펙트럼을 통해 확인 되었으며, 도 6c에 도시되었다. GO 출발 물질은 C 1s XPS 스펙트럼들에서 2 개의 탄소 피크들을 나타내었다; 하나는 C-C 결합인 비-산화된 탄소 고리였고 (284.6 eV), 다른 하나는 산화된 것이었다 (C-O, 286.5 eV). 이는 Hummer 방법 동안 그래핀 산화물 (GO)이 형성된 것을 나타내었다. 전착 후, C-O 결합의 상대적 강도가 현저하게 감소되었으며, 이는 rGO의 형성을 확인시켜 주었다. 최종적으로 제조된 TiO_2 기반 포토애노드 및 rGO/Cu 캐소드가, 캐소드 구현에서의 지속적인 CO_2 가스 퍼지 하에서 태양 시뮬레이터를 이용한 1 태양 조사 하에서 전해질 용액으로서의 0.1 M NaOH 용액 내에서 레퍼런스 전극으로서의 Ag/AgCl과 함께, CO_2 환원 반응을 위해 사용되었다.

[0075] 광전기화학적 CO_2 환원 반응은 캐소드로서의 순수 Cu 호일 및 rGO/Cu를 가지고 2 시간, 4 시간, 및 8 시간의 반응 시간 동안 수행되었다. CO_2 환원 생성물들은 GC를 이용하여 분석되었다. 하기 표 1은, pH 6.5에서 상이한 포텐셜을 가지는 캐소드 및 포토애노드의 조합들에 따른 광전기화학적 CO_2 환원의 생성물들을 나타낸 것이다. 이는 CO_2 가 순수 Cu 캐소드의 표면에 효율적으로 흡착되지 못하며 이에 따라 어떠한 CO_2 환원 생성물도 관찰되지 않았음을 나타낸다. 반면, 포름알데히드가 rGO/Cu 호일 캐소드를 이용한 CO_2 환원 반응의 생성물로서 생성되었다. 이는 CO_2 분자들이 rGO 상의 π -전자들 및 수산화기 및 카르보닐 작용기들 때문에 rGO의 표면에 효율적으로 흡착될 수 있다는 것을 나타낸다.

표 1

캐소드	포토애노드	포텐셜 (RHE)	주 생성물
Cu 호일	CF0/Ti 호일	-0.02 V	H ₂
		0.28 V	H ₂
		0.58 V	H ₂
		0.88 V	H ₂
		1.18 V	H ₂
		1.48 V	H ₂
rGO/Cu 호일	CF0/Ti 호일	-0.02 V	H ₂
		0.28 V	H ₂
		0.58 V	H ₂
		0.88 V	H ₂ , 포름알데히드
		1.18 V	H ₂ , 포름알데히드
		1.48 V	H ₂ , 포름알데히드

[0076]

[0077]

본원의 도 7, 도 8, 및 도 9a 및 도 9b는 상기 표 1과 관련된 것으로서, 도 7은 본 실시예에 따라 제조된 포토 애노드가 CF0/TiO₂ 및 캐소드가 rGO/Cu인 CO₂ 환원 장치에서 8 시간 동안 CO₂ 환원 반응을 수행하여 수득한 시간 대 전류 (chronoamperometry) 그래프들을 나타낸 것이다. 또한, 도 8은 본 실시예에 따라 0.1 M NaOH 전해질 용액 및 CO₂ 퍼지 하에서 측정된 순수 Cu (흑색) 캐소드 전극 및 rGO/Cu (적색) 캐소드 전극의 순환 전압전류곡선들을 나타낸 것이다. 또한, 도 9a 및 도 9b는 본 실시예에 따라 CO₂ 환원 반응의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 9a는 상이한 포텐셜들에서 CO₂ 환원 반응을 위한 캐소드로서 순수 Cu가 사용된 경우의 GC 그래프들을 나타낸 것이고, 도 9b는 상이한 포텐셜들에서 CO₂ 환원 반응을 위한 캐소드로서 rGO/Cu가 사용된 경우의 GC 그래프들을 나타낸 것이다.

[0078]

상기 표 1은 CF0/TiO₂ 포토애노드 및 캐소드로서의 rGO/Cu 뿐만 아니라 Cu 호일에서의 광전기화학적 (PEC) CO₂ 환원 반응 동안의 2 개의 관찰된 생성물들을 나타낸다. Kuhl 등은, 16 가지의 상이한 종류의 환원 생성물들이 CO₂의 전기화학적 환원 반응으로부터 수득되었으나, 요구되는 오버포텐셜이 매우 높고 생성물들의 함량이 매우 낮음을 이전에 보고한바 있다. 그러나, 매우 높은 오버포텐셜을 가지는 캐소드로서 Cu 금속을 이용하는 CO₂의 메탄올로의 전기화학적 전환에 대해서는 매우 적은 보고들이 있을 뿐이다. 캐소드로서의 Cu 플레이트를 가지는 전기화학적 CO₂ 환원 반응인 본원의 시스템에서, H₂ 가스가 주 생성물이고 다른 어떠한 부 생성물들이 없음이 확인되었다. rGO/Cu 복합체를 캐소드로서 가지는 시스템은 H₂ 및 포름알데히드가 주 생성물들임을 나타내었다. 검출된 생성물들의 농도 및 생산물 양의 비율은 (RHE 대비) -0.2 V 내지 1.6 V의 범위 내에서 인가된 포텐셜에 따라 다양하였다. 도 10a 내지 도 10d는, 캐소드로서 rGO/Cu 전극 뿐만 아니라 Cu를 사용한 인가 바이어스 포텐셜 대비 CO₂의 광전기화학적 환원 반응의 포름알데히드와 같은 탄소 생성물들 (이하 "C1"으로 약칭함) 및 수

득된 수소 생성물 (H_2)의 전류 효율의 플롯을 나타낸다. 구체적으로, 도 10a는 본 실시예에 따라 CF0/TiO₂가 애노드인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서 2 가지 상이한 캐소드들인 Cu (흑색) 및 rGO/Cu (적색)을 가지는 경우의 H_2 가스의 전류 효율을 나타낸 것이고, 도 10b는 본 실시예에 따라 CF0/TiO₂가 애노드인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서 2 가지 상이한 캐소드들인 Cu (흑색) 및 rGO/Cu (적색)을 가지는 경우의 실제 H_2 생성을 나타낸 것이며, 도 10c는 본 실시예에 따라 애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서의 전류 효율을 나타낸 것이고, 도 10d는 본 실시예에 따라 애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우 CO₂의 광전기화학적 환원에서의 실제 생성물 형성을 나타낸 것이다. 순수 Cu 전극의 경우, 어떠한 C1 생성물들도 없이 오버포텐셜이 증가됨에 따라 H_2 생성물이 증가되는 것이 관찰되었다. 그러나, rGO/Cu 전극의 경우, C1 생성물로서 포름알데히드가 관찰되었다. 주 생성물로서 포름알데히드 농도는 오버포텐셜이 RHE 대비 -0.02 V로부터 0.88 V로 증가됨에 따라 증가되었으며, 이후 오버포텐셜이 RHE 대비 약 1.6 V에서 추가적으로 증가됨에 따라 갑작스럽게 감소되었다. 그러나, 수소와 같은 또 다른 주 생성물의 농도는 오버포텐셜이 RHE 대비 -0.02 V로부터 1.6 V로 증가됨에 따라 지속적으로 증가되었다. 0.88 V의 포텐셜에서, 수소의 전류 효율 (8.5%)에 비해 더 높은 포름알데히드의 전류 효율 (약 60%)이 나타났다. 일부 높은 수율의 포름알데히드 형성에 관한 보고들이 현재까지 발표되어 왔음에도 불구하고, 이처럼 높은 전류 효율을 가지는 포름알데히드를 형성하기는 다소 어렵다. 이는 상기 바이어스 포텐셜이 다른 생성물들에 비해 포름알데히드에 대해 더 높은 생성물 선택도를 나타냄을 보여주는 것이었다.

[0079] 전류 효율은 CO₂ 환원 생성물의 선택도에 대해 중요한 역할을 수행한다. 각각의 생성물의 전류 효율을 인가된 포텐셜의 전체 전류 밀도와 곱함으로써 각각의 생성물의 부분적인 전류 밀도가 도출된다. 도 11a 및 도 11b는 인가된 바이어스 포텐셜 대비 수소 및 포름알데히드의 부분적인 광전류 밀도의 플롯을 나타낸다. 구체적으로, 도 11a 및 도 11b는 본 실시예에 따라 각각의 생성물들에 의해 사용된 비전류 (H_2 는 흑색, 포름알데히드는 적색) 대비 PEC CO₂ 환원 반응의 포텐셜 플롯을 나타낸 것으로서, 도 11a는 애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 Cu인 경우이고, 도 11b는 애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우이다. 관찰된 부분적 전류 밀도 경향은 도 10a 내지 도 10d에 도시된 전류 효율 플롯과 완전히 유사한 패턴을 나타내었다. 이는, 생성물 선택도에 대하여 포텐셜이 중요할 뿐만 아니라 CO₂ 환원을 위해 사용되는 전자의 수 또한 중요한 역할을 담당한다는 것을 의미하는 것이었다.

[0080] 0.1 M NaOH 용액이 PEC CO₂ 환원 반응을 위한 전해질 용액으로서 사용되었으며, 따라서, 먼저 10 sccm CO₂ 가스가 전해질 용액 내에 30 분 동안 버블링 되었다. 하기 방정식과 같이, 이는 상기 용액 내에 더 많은 수의 HCO_3^- 및 H^+ 이온들을 발생시켰다; $[CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+]$. 따라서, H^+ 이온들의 농도 증가는 pH 값을 약 12에서 약 7로 감소시켰다. 애노드로서 CF0/TiO₂ 및 캐소드로서 Cu를 이용하는 CO₂ 환원의 PEC 반응 동안, 물 산화 반응이 포토애노드의 표면에서 발생되었으며 발생된 H^+ 이온들이 상기 캐소드 영역 쪽으로 전달되었다. Cu 표면에 CO₂ 흡착이 덜 되기 때문에 이러한 H^+ 이온들은 캐소드의 표면 전자들과 신속하게 반응하였고 H_2 가스를 발생시켰다. 따라서, 0.1 M NaOH 전해질 용액에서 CO₂ 가스 분자들이 흡착되지 않기 때문에, 순수 Cu가 H_2 발생에서 최대 전류 효율을 나타내었다. CO₂가 Cu 플레이트에 용이하게 흡착된다면, 포토애노드로부터 이동된 전자들의 일부가 CO₂ 환원 반응을 위해 사용될 것이다. 따라서, rGO는 하기 설명된 이유들 때문에 캐소드 표면에 CO₂가 흡착되는 것을 도우며, rGO/Cu 전극은 하기와 같이 3 가지 중요한 물성들을 나타내었다; rGO/Cu 전극의 제 1 포인트는 비표면적을 증가시켰다. 그래핀 유사 나노-시트 구조가 이의 1 원자-두께 구조 때문에 비표면적을 증가시킨다는 것은 공지되어 있다. 또한, Cu 호일의 rGO 구조의 3 차원 정렬이 rGO/Cu 전극의 동공 크기 및 동공 부피를 증가시켰다. 이는 표면적을 현저하게 증가시켰고 CO₂ 흡착 능력을 향상시켰다. rGO/Cu 캐소드의 제 2 포인트는 CO₂ 포획 및 활성화를 나타내었다. rGO는 탄소 원자들의 π -공액 (conjugated) 구조의 다수를 포함하였고 CO₂ 분자들은 또한 비편재화된 π 공액 시스템 고리를 가졌다. 따라서, π - π 상호작용이 rGO 및 CO₂ 분자들 사이에 형성될 수 있었다. 상호작용의 상기 유형은 rGO 상의 CO₂ 분자들을 포획하였고 CO₂ 흡착 능력을 증가

시켰다. 또한, CO₂ 분자들 및 rGO 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용은 CO₂ 분자들의 활성화를 야기하였다; 이는 CO₂ 자체보다 더 높은 열역학적 에너지를 가지는 CO₂의 반응물 복합체의 형성에서 기인되는 CO₂ 환원 반응의 활성화 에너지를 감소시키며 결국 이는 CO₂ 환원 능력을 향상시켰다. rGO/Cu 캐소드의 제 3 포인트는 다중-전자 셔틀 반응이었다. rGO는 GO에 비해 탄소 원자들의 sp² 하이브리드 된 오비탈들을 더 많이 가지는 단일 원자 층 나노시트를 가졌고, 이는 이들 상에 더 많은 전자들을 저장하기 위한 더 큰 전하 용량을 가지는 것을 가능하게 하였다. 또한, 본 실시예에 따라 포토애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우의 밴드갭 에너지 준위 다이어그램을 나타낸 것인 도 12에 도시된 바와 같이, rGO의 최적화된 환원 준위는 rGO/Cu 캐소드의 페르미 에너지 준위를 포름알데히드 생성을 위한 CO₂ 환원 포텐셜과 매치되도록 조절하는 것을 도왔다.

[0081] rGO/Cu 전극에서 포름알데히드가 형성되는 것의 원인은 도 13에 도시된 것처럼 3 가지 포인트들의 관점에서 설명될 수 있었다. 도 13은 CO₂ 흡착, 활성화 및 환원 과정의 개략도를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 13은 본 실시예에 따른 rGO를 통한 포름알데히드로의 CO₂ 환원의 개략도를 나타낸 것으로서, (a)는 CO₂ 분자들에 의해 둘러싸인 rGO-증착된 Cu 전극의 개략도를 나타낸 것이고, (b)는 rGO 상의 CO₂ 분자의 물리적 흡착의 개략도를 나타낸 것이며, (c)는 상호작용을 통해 활성화된 CO₂의 개략도를 나타낸 것이고, (d)는 포름알데히드 형성의 개략도를 나타낸 것이다. 여기에서, 포름알데히드 분자는 C 원자 (청색), O 원자 (적색) 및 2 개의 H 원자 (백색)와 같은 4 개의 원자들로 나타내어졌다. 도 13에서 (a)는 rGO 증착된 Cu 전극을 나타낸다. 일부 시트들은 수직 방향으로 증착되고 일부 시트들은 수평 방향으로 증착된 것과 같이, rGO 시트들이 Cu 호일 상에 랜덤 방향으로 증착된 것으로 상정되었다. 따라서, 이는 rGO 시트들의 3 차원 정렬을 포함하는 것으로 추가 상정되었다. CO₂는 선형 분자이므로, 먼저 상기 선형 CO₂ 분자가 rGO 표면에 물리적으로 흡착되었다. 도 13에서 (b)는 물리적으로 흡착된 선형 CO₂ 분자의 확대된 형상을 나타낸다. CO₂ 및 rGO 사이에는 상호작용이 나타나지 않았다. PEC 반응이 시작될 때, 상기 포토애노드로부터 나온 전자들은 rGO/Cu 캐소드 쪽으로 이동되며 캐소드 표면에, 즉, rGO 표면에 축적되었다. 시스템이 과도한 전자들을 포함하면 이는 $\pi-\pi$ 상호작용을 통해 CO₂의 탄소 원자와 상호작용할 것이며, 도 13의 (c)에 도시된 것처럼 속도 결정 단계인 제 1 전자 이동 단계를 위한 CO₂ 활성화로서 알려진 것과 같이, CO₂ 분자는 구부러진 화학 구조가 되었다. CO₂ 환원 반응을 위해, 요구되는 H⁺ 이온들은 PEC 시스템에서 애노드 및 캐소드 구획들 사이에 위치한 나피온 막을 통한 물 산화 반응에 의해 포토애노드 부분으로부터 나왔다. 앞서 언급된 바와 같이, rGO는 캐소드의 페르미 에너지 준위를 포름알데히드 생성을 위한 CO₂의 환원 포텐셜 에너지 준위와 동일하게 조절하였다. 결국, H⁺ 이온들의 높은 농도 및 rGO 표면을 둘러싼 전자의 높은 밀도 때문에, CO₂는 연합된 연속적인 단계 반응들에 의해 제 1 전자 및 양성자 전달 반응 후에 포름알데히드로 전환되었으며 rGO로부터 분리되었고, 수득된 이미지는 도 13에서 (d)에 도시되어 있다.

[0083] 4. 전체적인 CO₂ 환원 장치 분석

[0084] 앞서 기술된 바와 같이, 본 실시예에서는 CO₂ 환원이 (CF0/TiO₂) 포토애노드 및 (rGO/Cu) 캐소드 물질을 이용하여 수행되었다. PEC 반응에서, 빛이 포토애노드에서 낮은 오버포텐셜로 발생되면, 전자들은 포토애노드로부터 rGO/Cu 캐소드의 페르미 에너지 준위로 원활하게 전달될 것이다. 이러한 전자들은 상기 rGO/Cu 캐소드의 표면에 축적될 것이며 rGO의 전자 밀도를 향상시키는데, 이는 CO₂ 환원 반응을 위한 다중-전자 셔틀 기능이 될 수 있다.

[0085] 도 14는 포토애노드로부터 rGO/Cu 캐소드로의 전자 흐름의 개략도를 나타낸다. 즉, 도 14는 본 실시예에 따라 포토애노드가 CF0/TiO₂이고 캐소드가 rGO/Cu인 경우의 CO₂ 환원의 개략도를 나타낸 것이다. 빛이 CF0/TiO₂ 포토애노드에서 발생되면, 전자들은 여기되고 전도대 준위에 도달하게 되어 방출되고 상기 포토애노드 표면으로 확산되었다. 상기 포토애노드 표면의 상기 확산된 전자들은 인가된 외부 바이어스 포텐셜에 의해 캐소드로 흘러갈 수 있었다. 캐소드의 적절한 전도대 위치로 인해, 전자들은 포름알데히드로 CO₂를 환원시키기에 충분한 포텐셜 에너지를 가졌다. 본 실시예에서, rGO는 캐소드의 일정한 포텐셜 에너지 준위를 CO₂ 환원 포텐셜과 일치되도록 유지하는 기능을 가졌다. rGO로의 GO의 환원 준위는 포름알데히드를 생성하기 위한 환원 포텐셜과 잘 일치되는데, 이는 rGO의 전도대 또는 LUMO 에너지 준위가 포름알데히드로의 CO₂ 환원과 완전히 매치되기 때문이었

다. 인가된 바이어스 포텐셜은 전자의 동역학 에너지가 포토애노드로부터 상기 Cu 캐소드의 rGO로 유동되도록 하는 역할을 수행하였다. 따라서, 인가된 포텐셜을 변화시키는 것이 생성물 다양화를 보이지 않으며, 포름알데히드 농도들의 상이한 함량을 보일 뿐이었다. CO₂ 환원 생성물 선택도를 가지기 위한 상기 포토애노드에 대한 바이어스 포텐셜을 변화시키는 것의 효과는 향후 보고에서 보고될 것이다.

[0086] 표준 포름알데히드 GC 커브를 확인하기 위하여; 1 μ L, 10 μ L, 50 μ L, 및 100 μ L와 같은 순수 포름알데히드의 상이한 양의 부피 농도가 100 mL의 증류수에 혼합되어 각각 10 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 및 1000 ppm의 표준 용액들이 되었다. 이후, 모든 ppm 농도들은 μ mol 농도로 변환되었고 μ mol 대비 피크의 그래프 면적이 플롯팅 되었으며, 이는 도 15a 및 도 15b에 도시되었다. 도 15a 및 도 15b는 본 실시예에 따라 포름알데히드의 표준 GC 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 15a는 상이한 농도 (ppm)들의 포름알데히드의 GC 그래프를 나타낸 것이고, 도 15b는 포름알데히드 피크들의 그래프 하부 면적 대비 포름알데히드 농도 (ppm)의 직선 그래프를 나타낸 것이다. GC 그래프에서 포름알데히드 피크가 관찰되었으나 그 외의 피크들은 거의 없었으며, 이러한 피크들조차 빈 샘플 바이알을 나타내었다. 따라서, 이들은 배경 피크들로서 상정되었고, 이들은 순수 Cu 캐소드 및 rGO/Cu 캐소드 모두에서 나타났다. 순수 포름알데히드 용액은 10% 내지 15% 메탄올을 안정제로서 포함하여 중합 과정을 방지하였으며, 이에 따라 표준 포름알데히드 그래프 (도 15a)에서 포름알데히드 뿐만 아니라 메탄올 피크도 나타났다.

[0088] 5. 분석 결과 요약

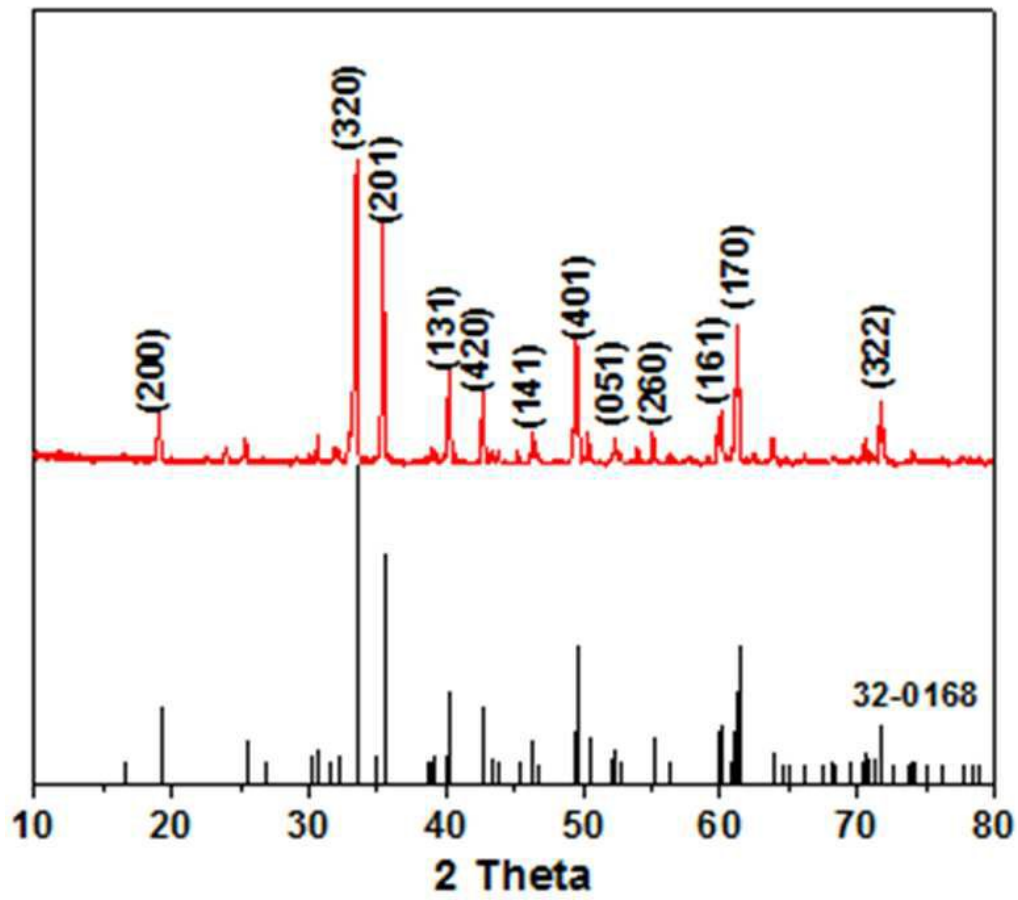
[0089] 고효율의 포토애노드인 CF₀/TiO₂가 이어지는 닥터 블레이드 기술과 공-침전 방법 및 20 sccm 유속의 Ar 하에서의 연속적인 고온 하소에 의해 성공적으로 제조되었다. 효율적인 캐소드는 Cu 호일의 GO 용액 내로의 간단한 딥 코팅에 의해 제조되었다. 양쪽 전극들은 모두 CO₂의 광전기화학적 환원을 위해 사용되었다. CO₂ 환원 활성은 환원 생성물로서의 포름알데히드의 양에 의해 확인되었다. CO₂ 흡착 능력은 Cu 전극에 대한 중요 인자들 중 하나였다. Cu 호일의 rGO 통합은 캐소드의 표면의 CO₂ 포획을 도우며, CO₂ 흡착을 위한 표면적을 증가시키고, 캐소드 전극의 페르미 (fermi) 에너지 준위를 조정하였다. 이러한 가정을 토대로, rGO가 동역학적 및 열역학적 측면들에서 CO₂ 환원을 위한 일부 결정적인 이점들을 제공한다는 것이 입증되었다. rGO를 이용하여 전도대 준위가 조절된 환원 포텐셜을 상정함으로써, 포름알데히드로의 CO₂ 환원을 위한 태양의 연료들로의 전환 시스템의 잘 매치된 구조가 제공되었다. 이는 또한, CO₂ 환원 반응 생성물인 포름알데히드의 선택적인 생성을 위해 rGO가 상기 다중-전자들이 셔틀 (shuttle) 될 수 있도록 해준다는 것을 시사하였다. 이러한 원리는 CO₂ 환원에만 관련된 것이 아니며, 다른 태양 전환 응용에도 적용 가능하다.

[0091] 진술한 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 수도 있다.

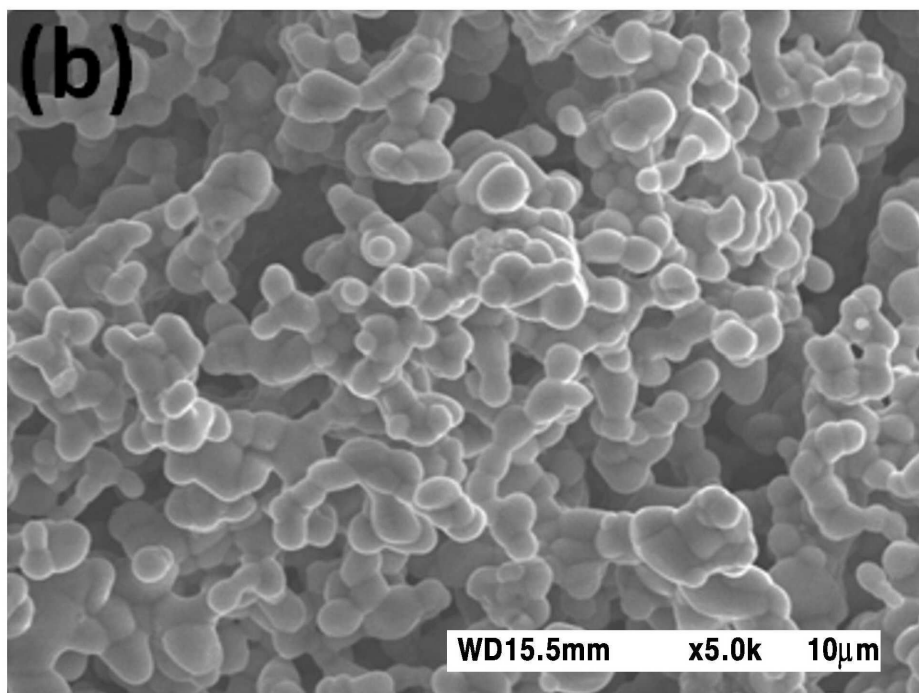
[0092] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

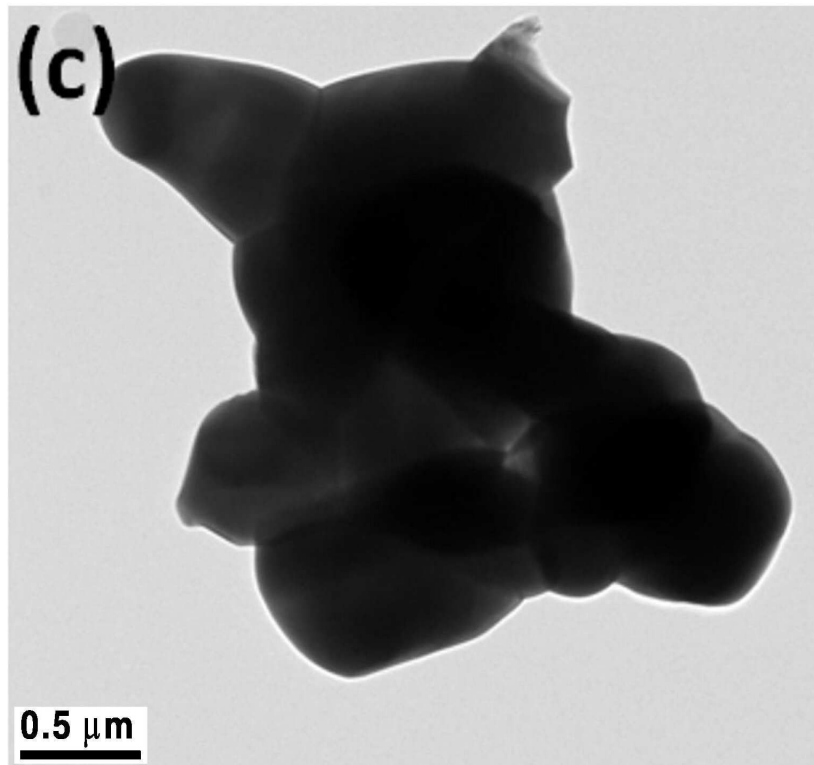
도면1a



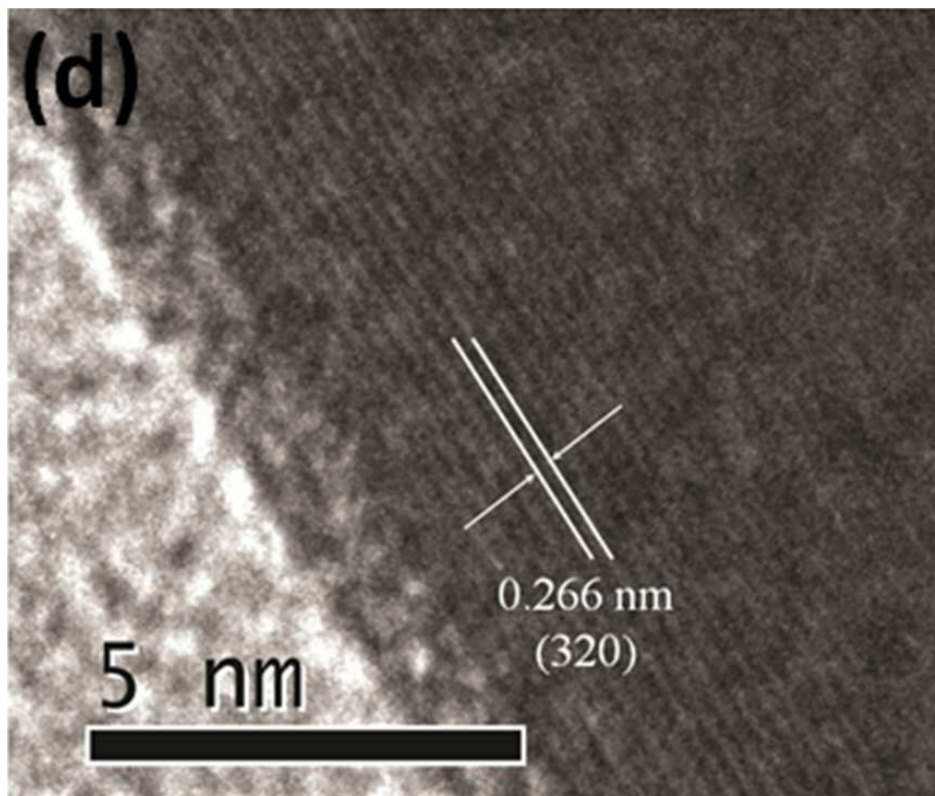
도면1b



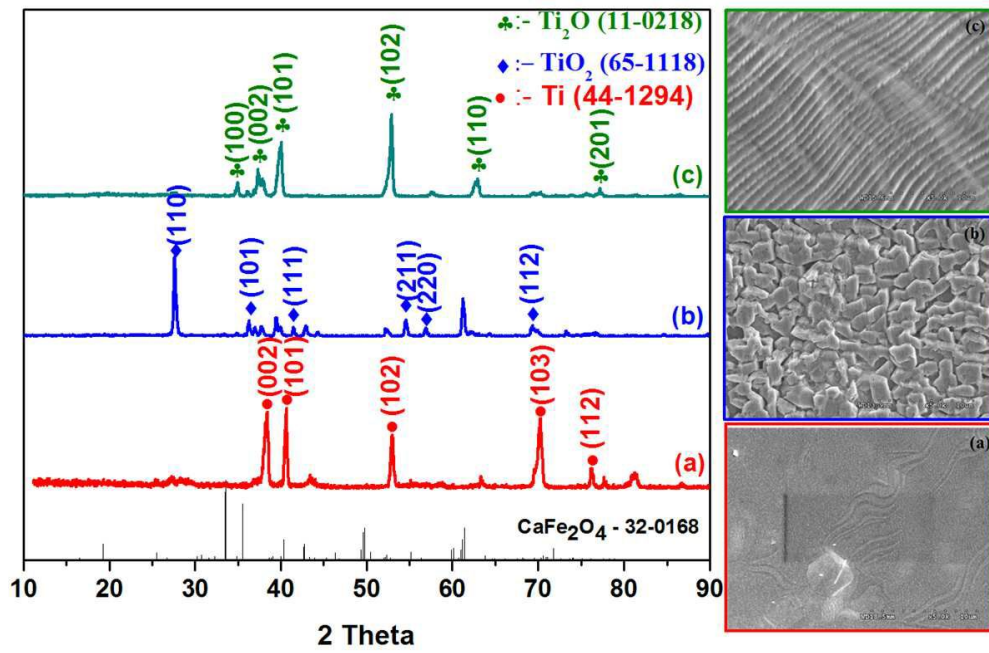
도면1c



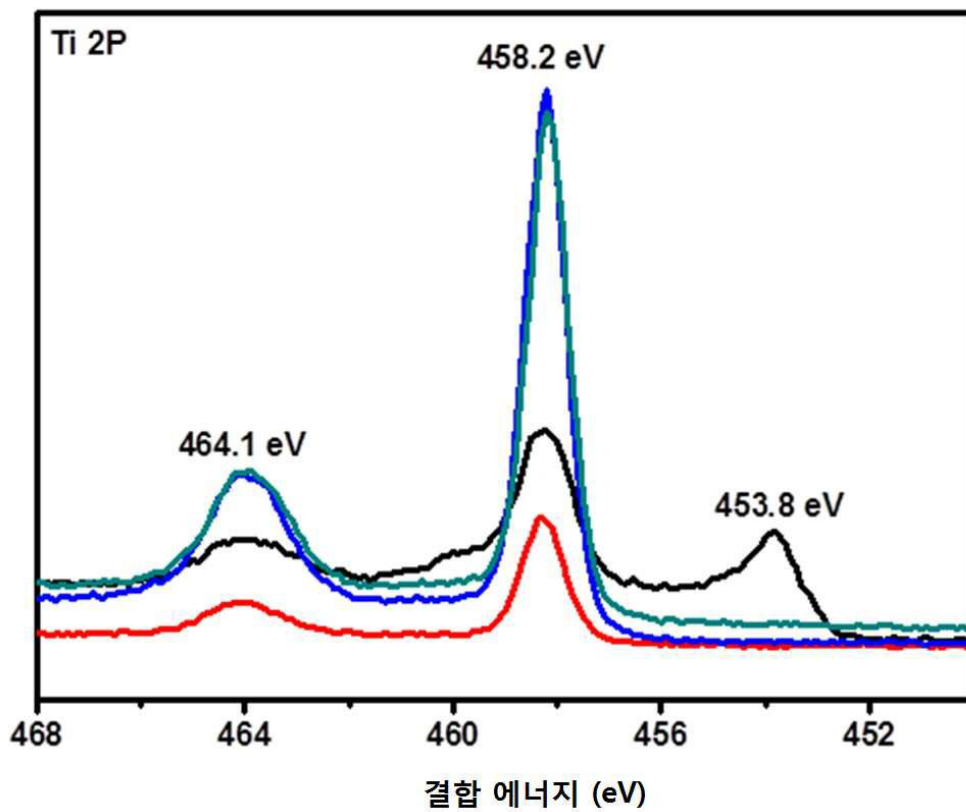
도면1d



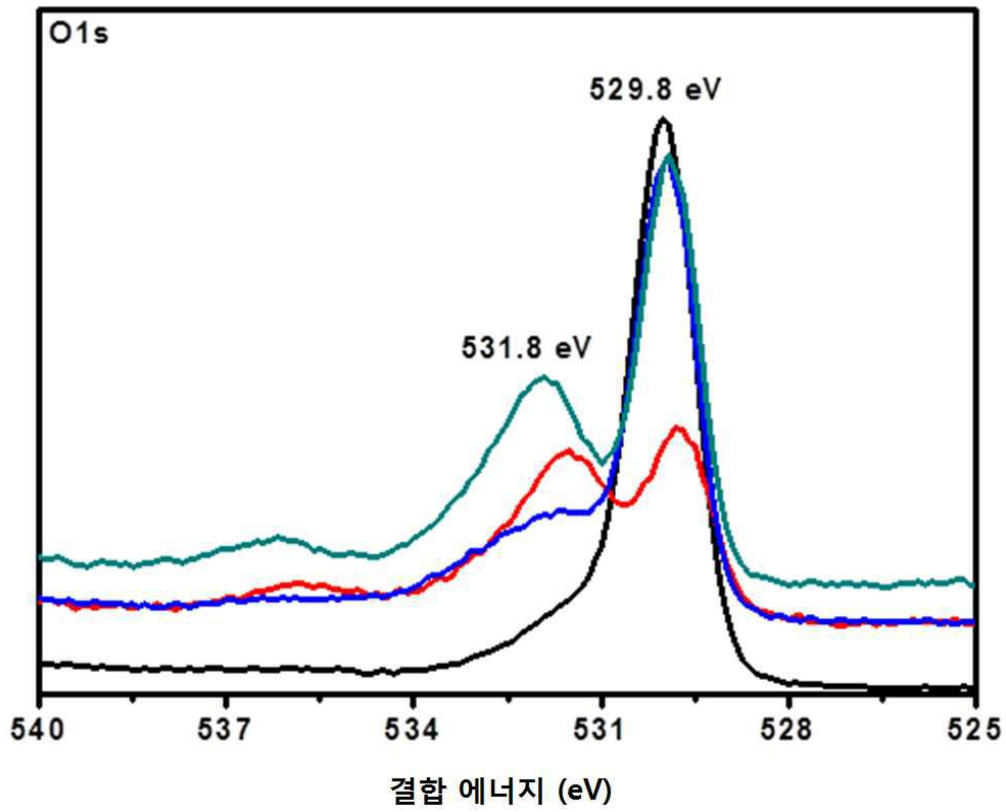
도면2



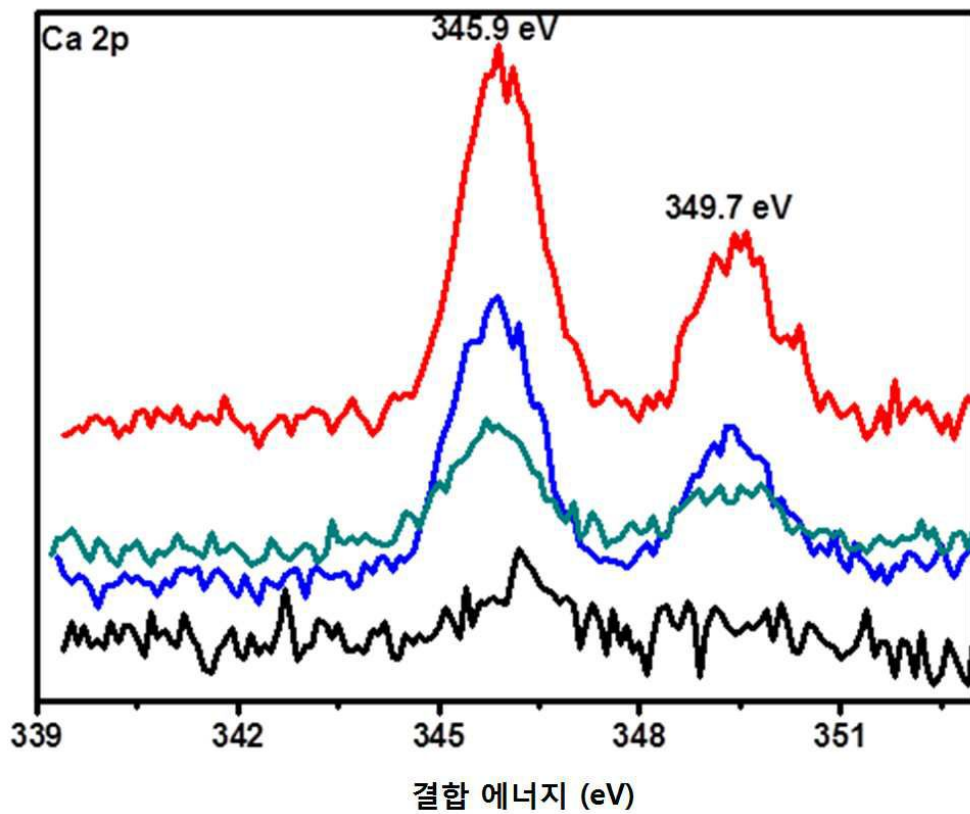
도면3a



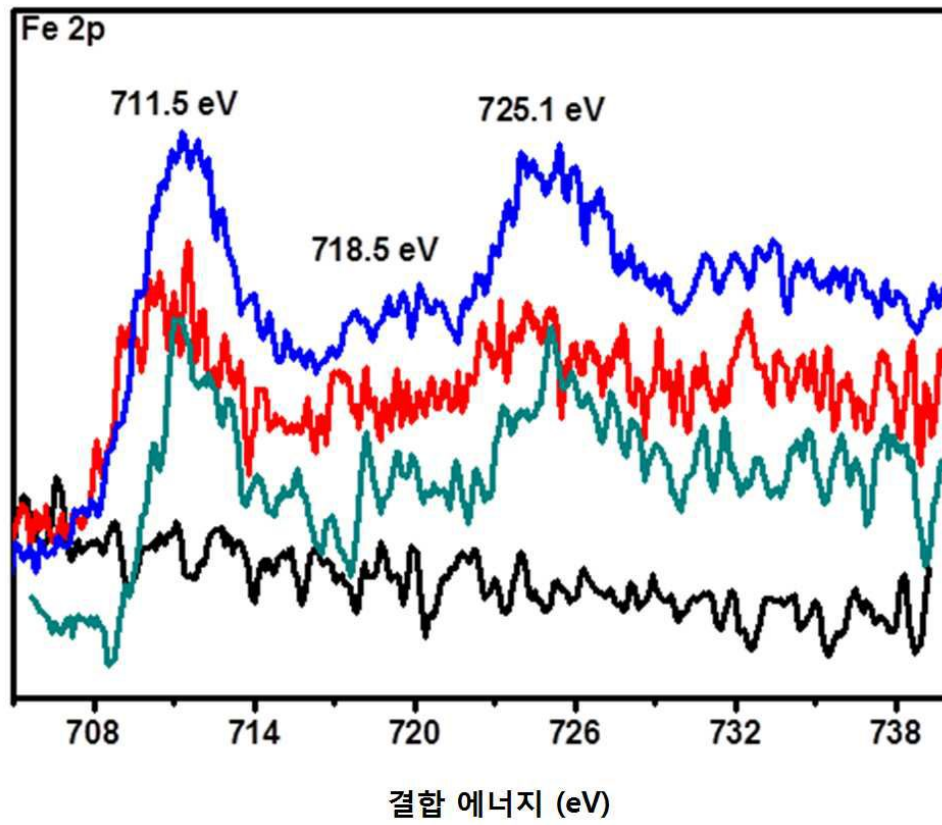
도면3b



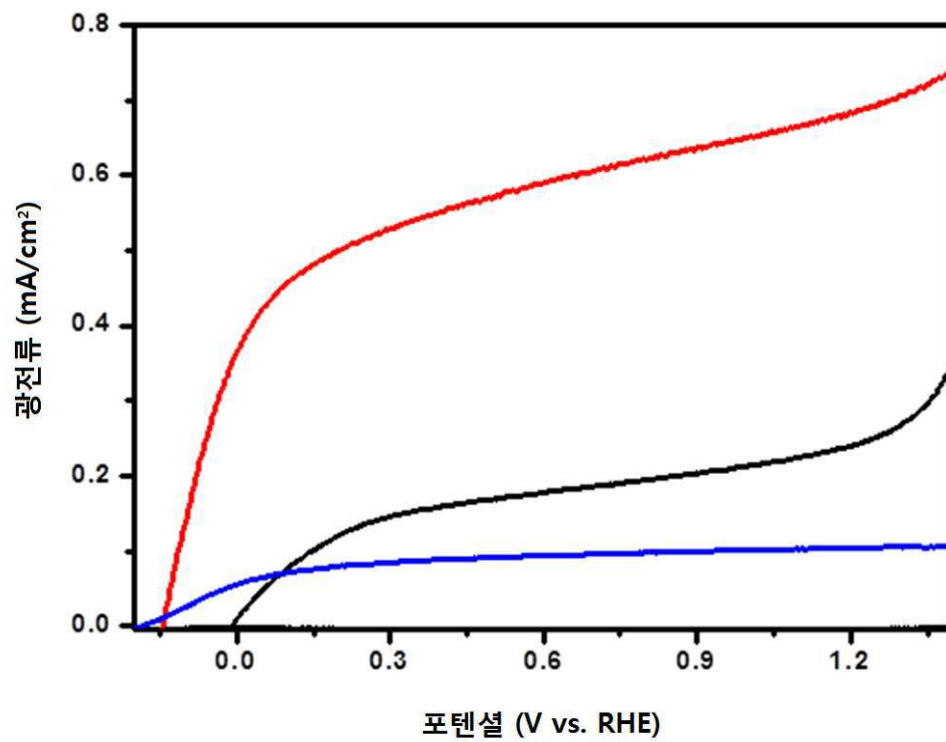
도면3c



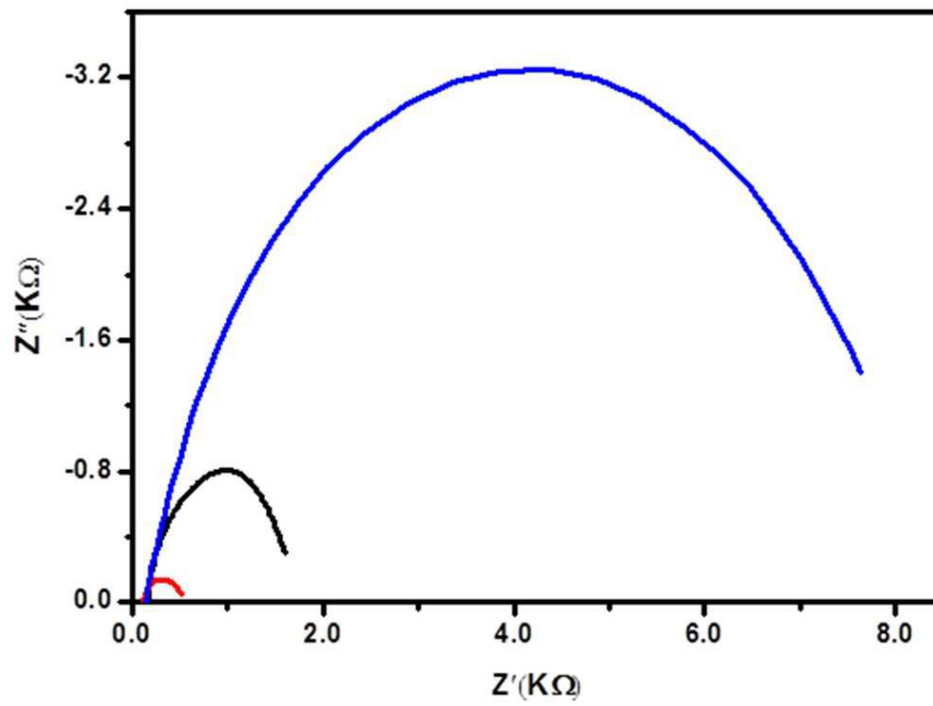
도면3d



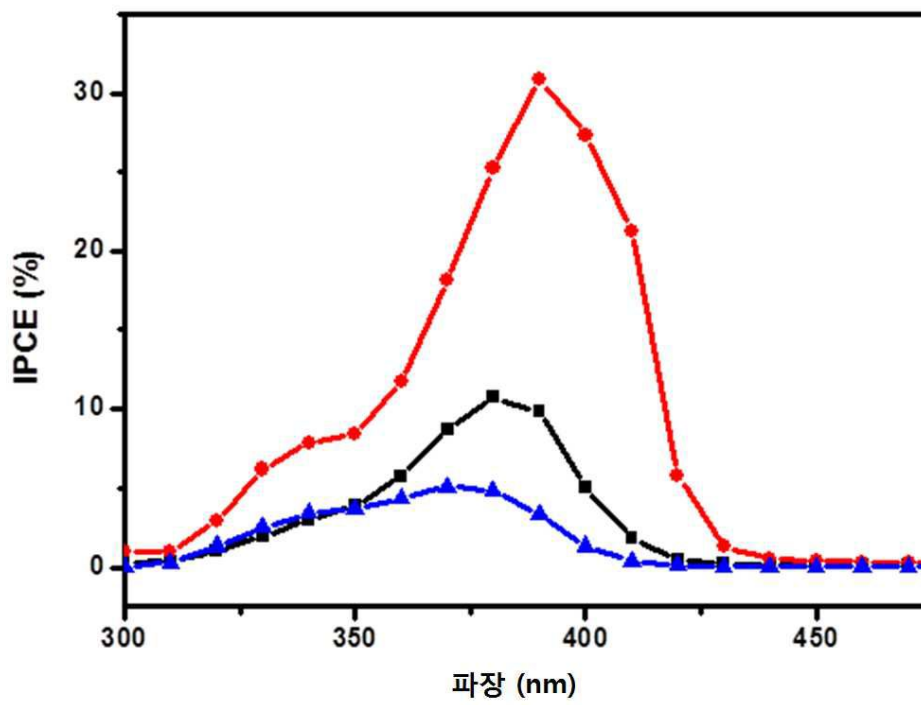
도면4a



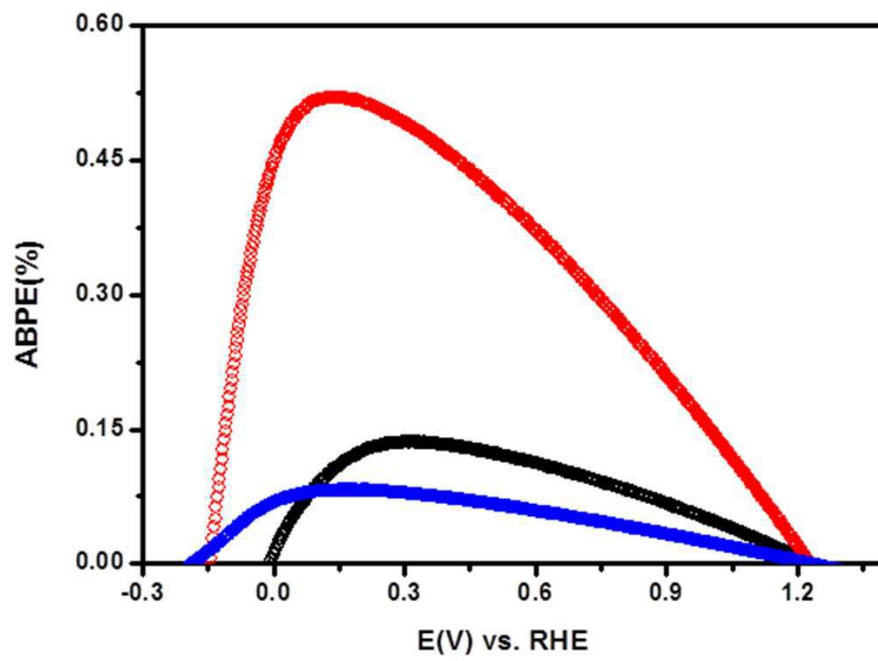
도면4b



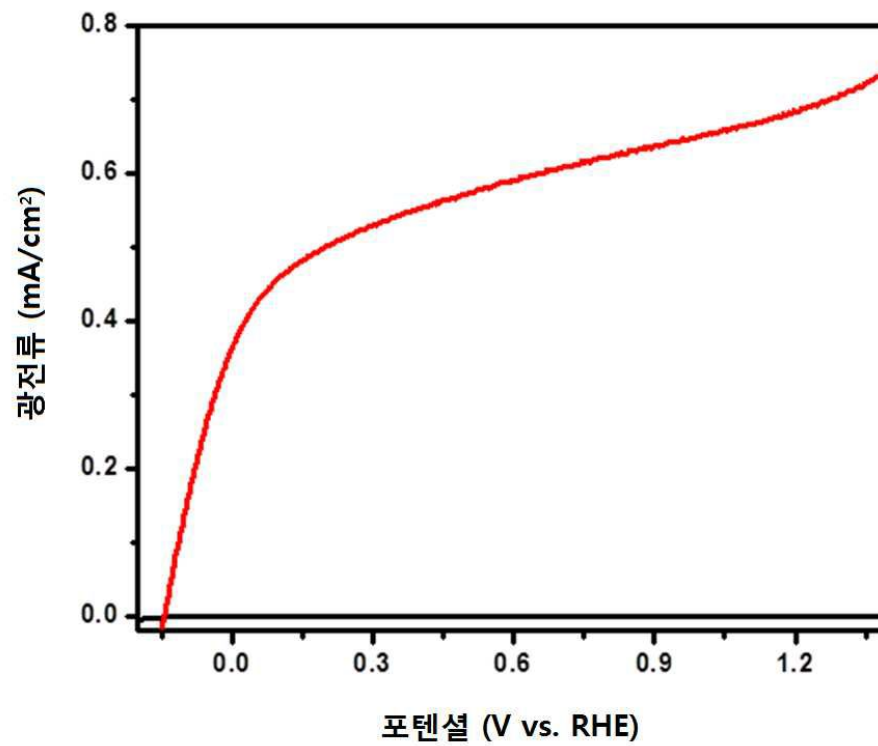
도면4c



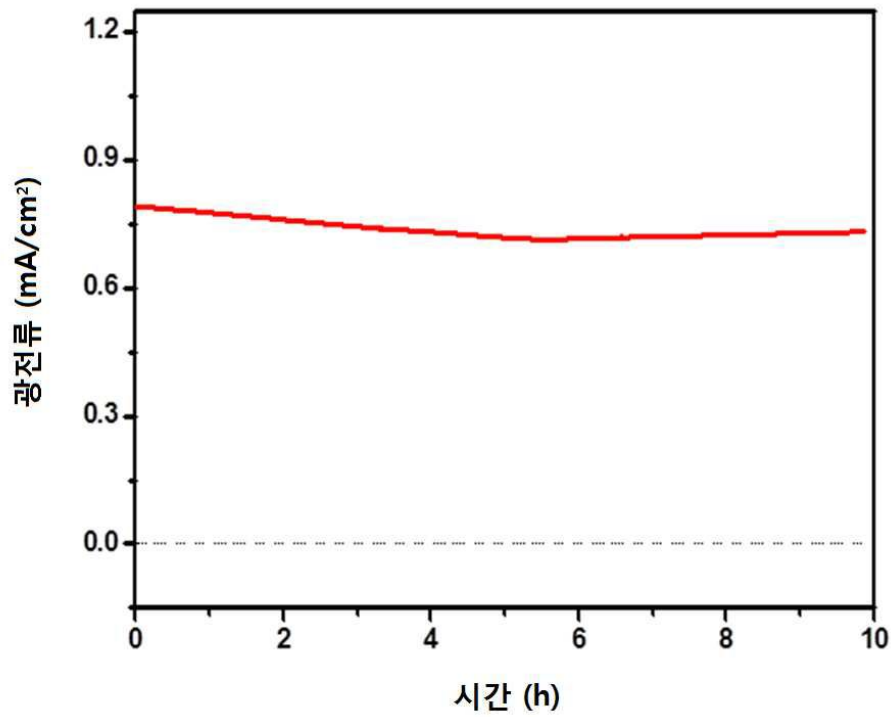
도면4d



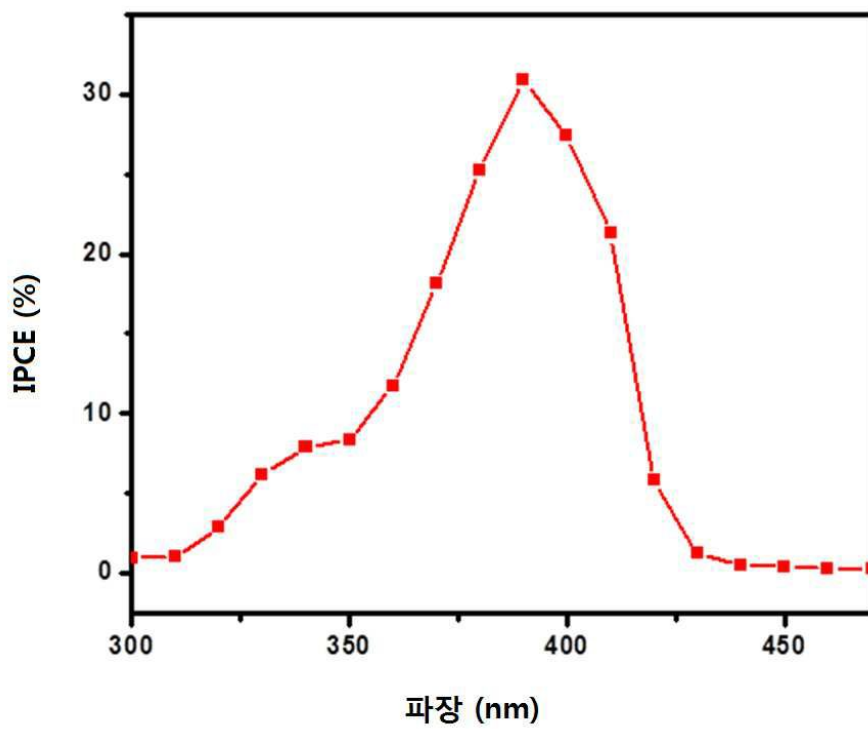
도면5a



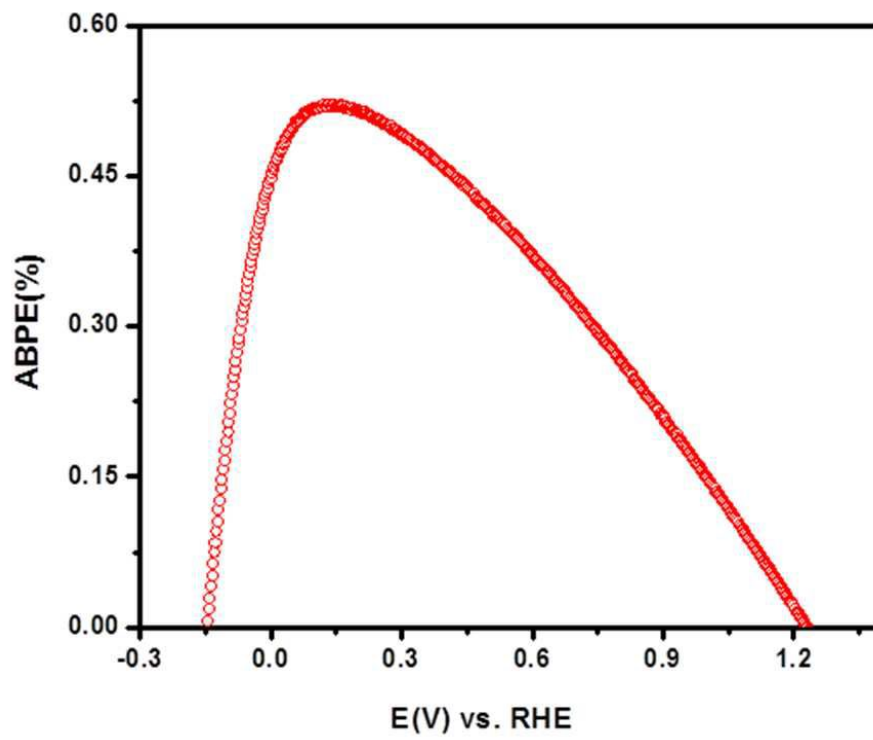
도면5b



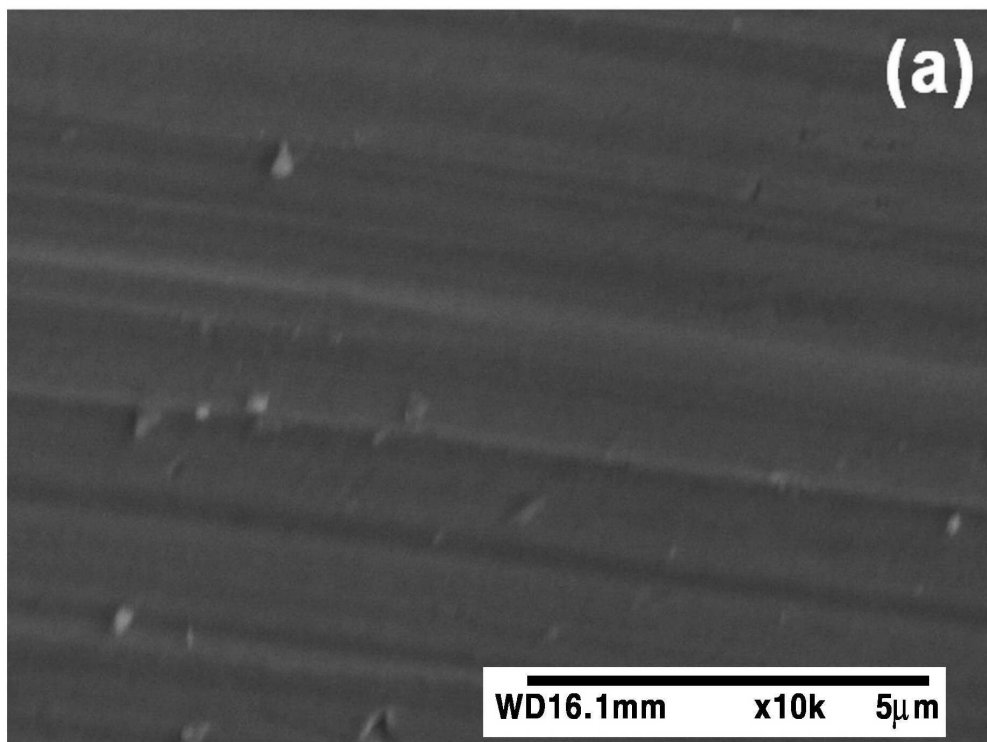
도면5c



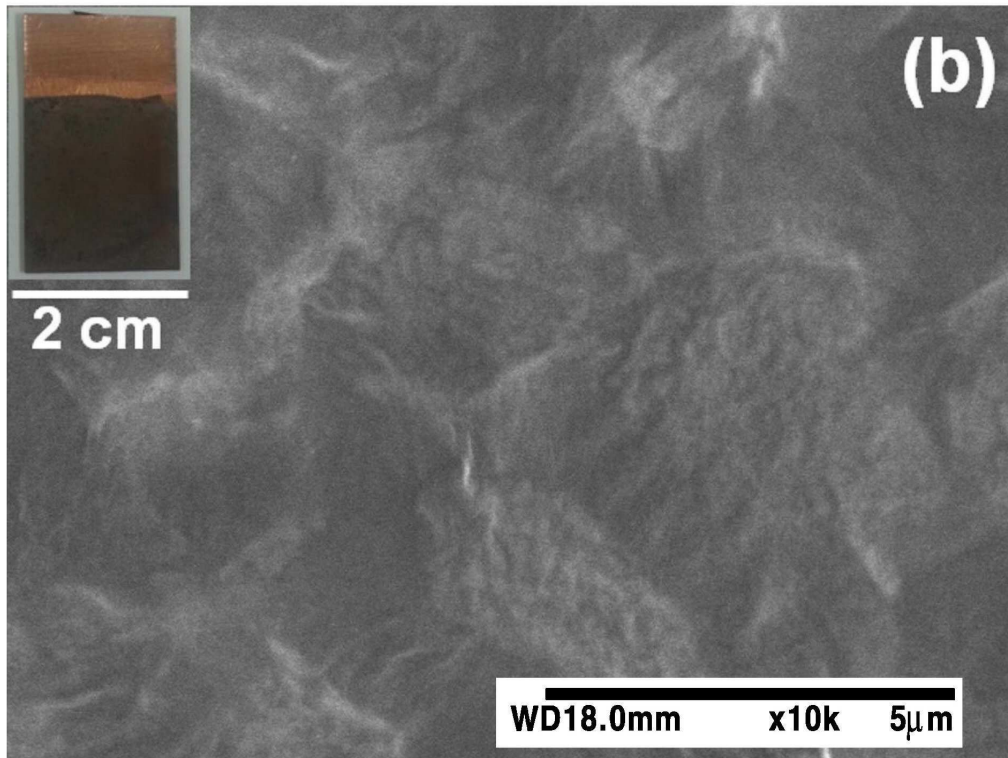
도면5d



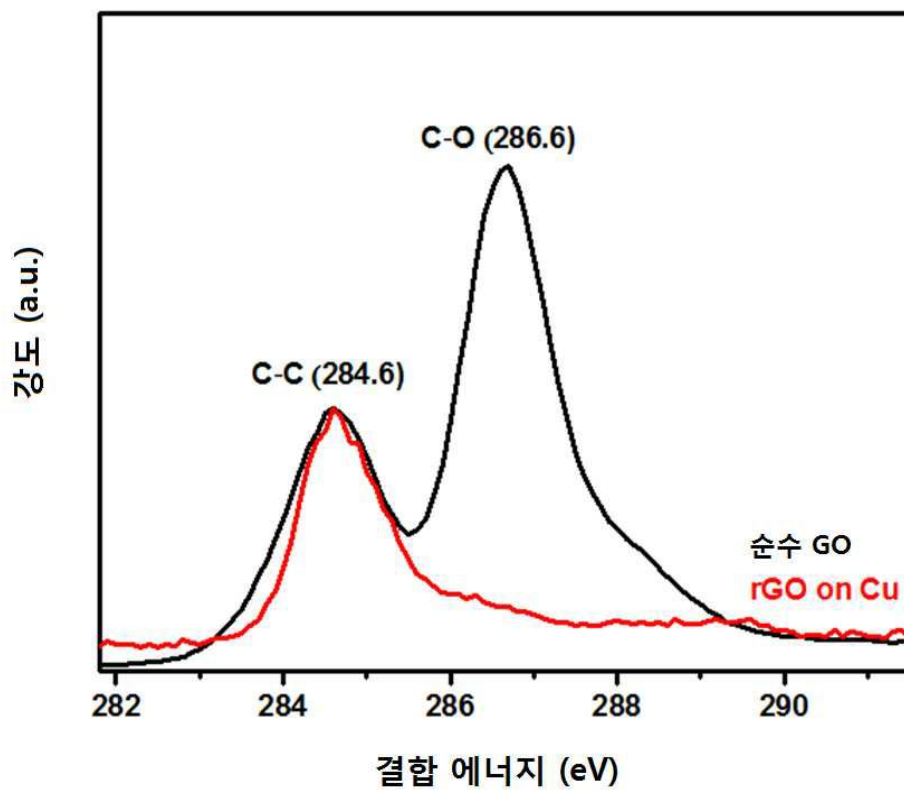
도면6a



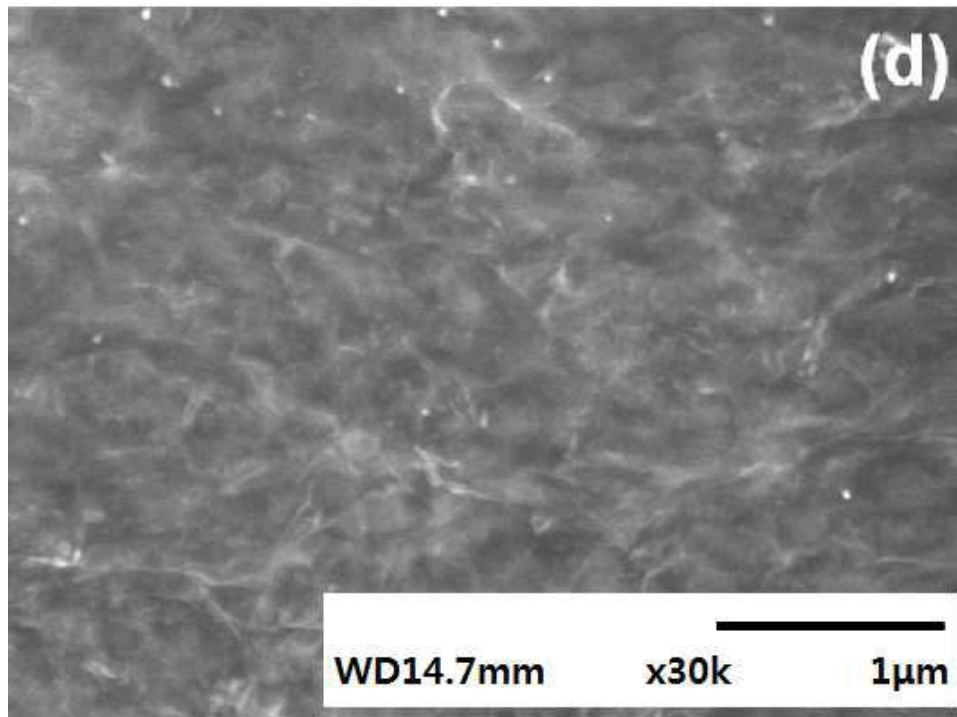
도면6b



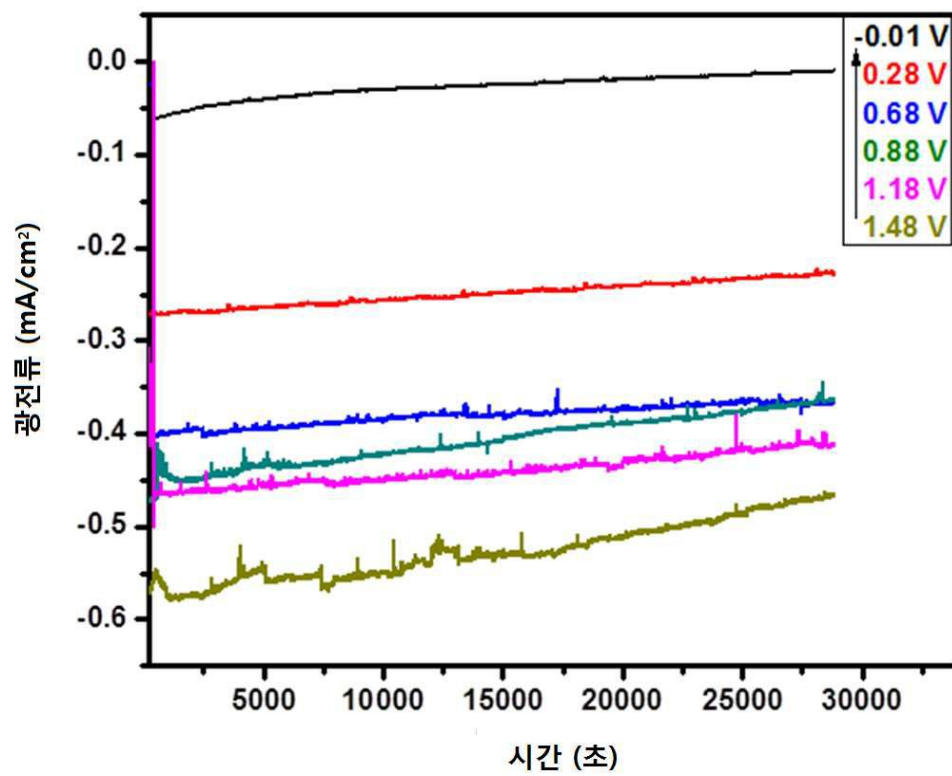
도면6c



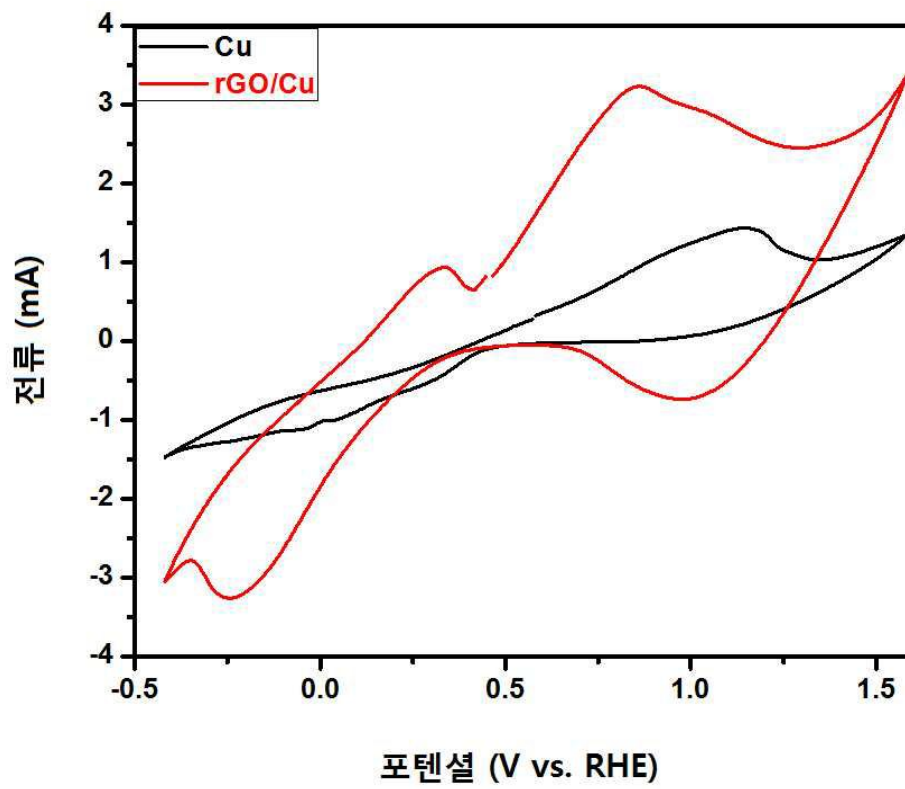
도면6d



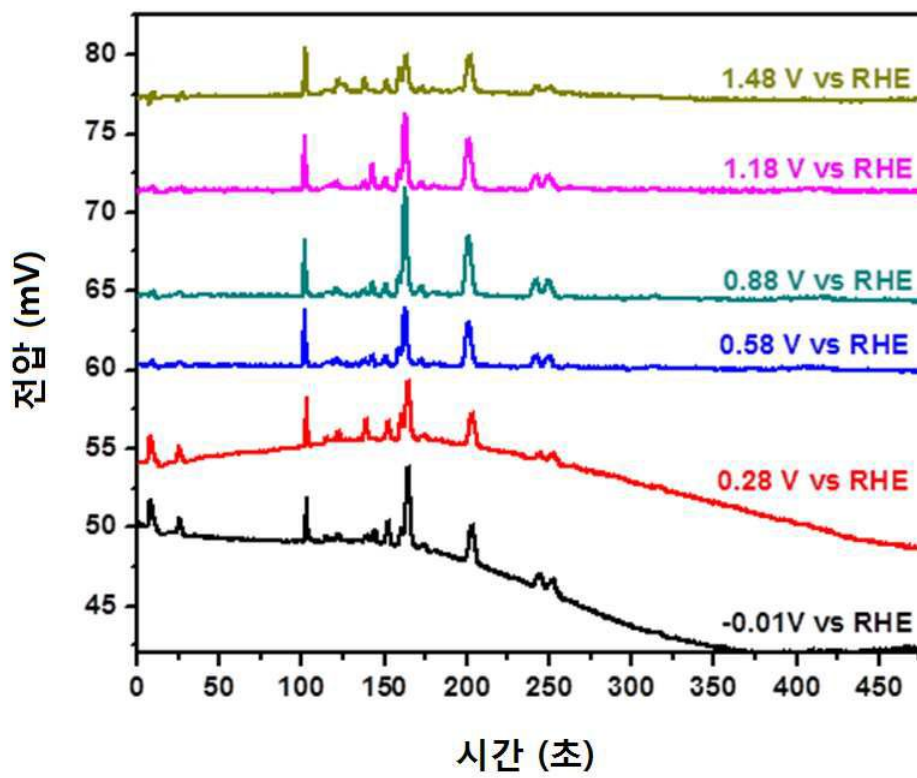
도면7



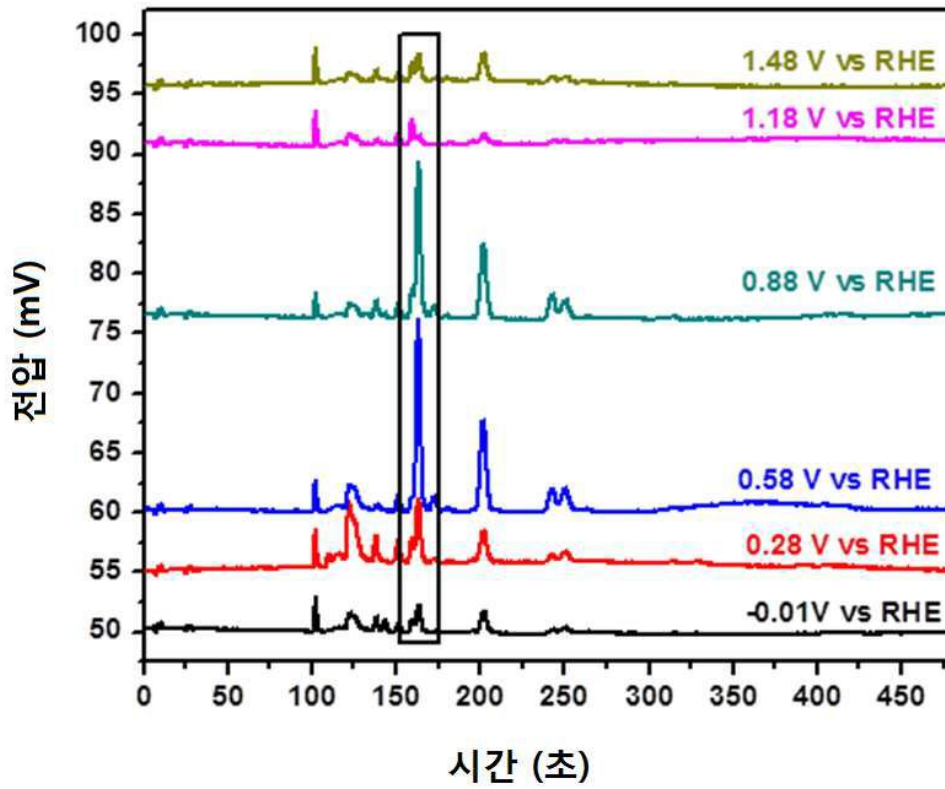
도면8



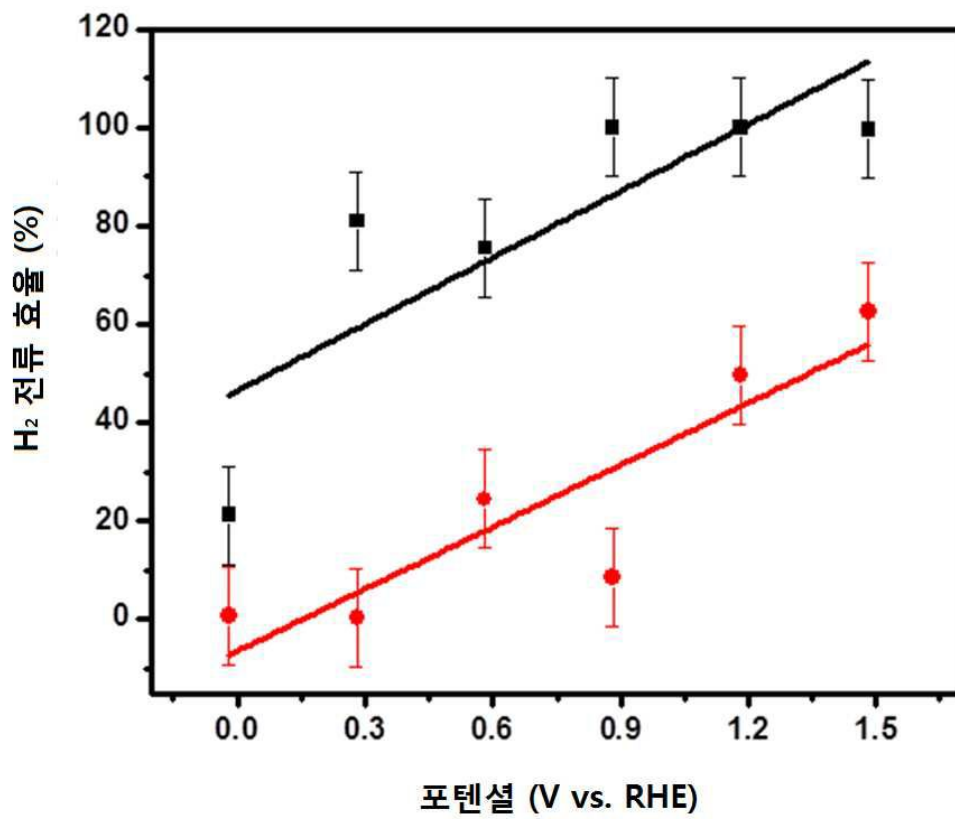
도면9a



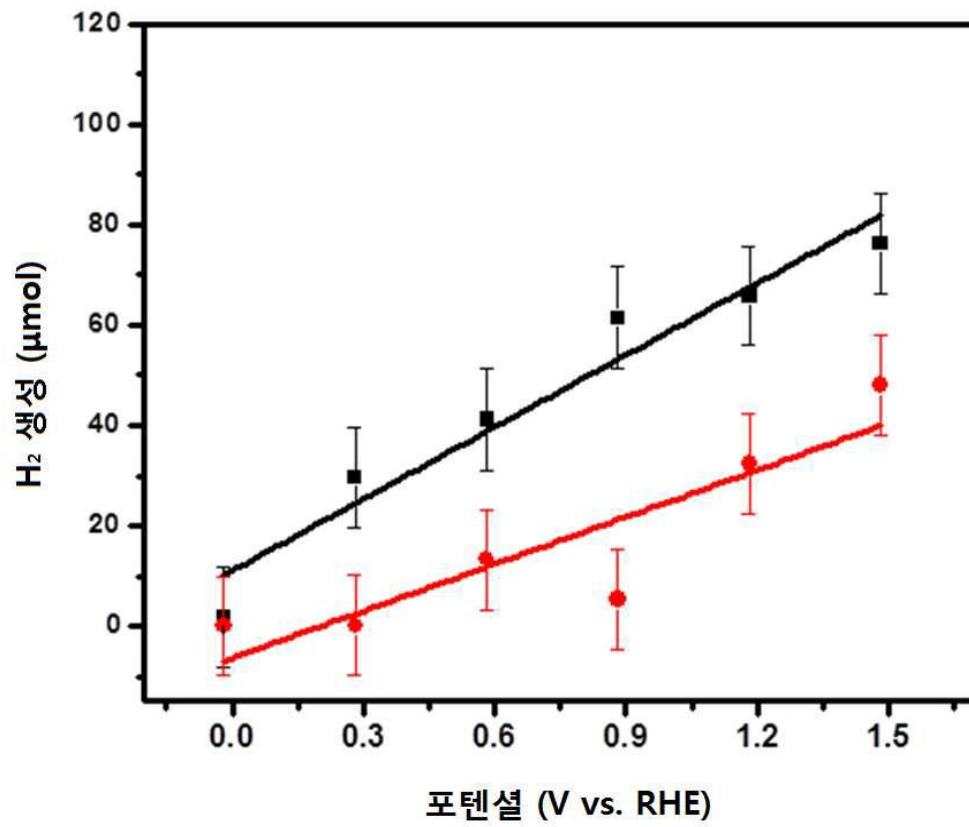
도면9b



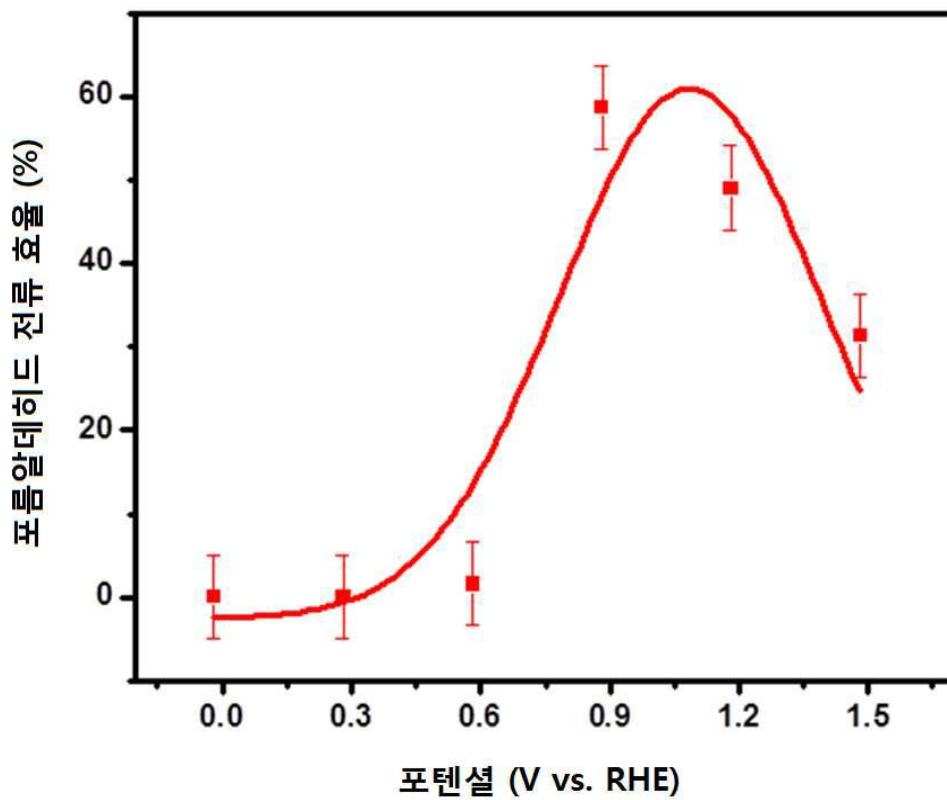
도면10a



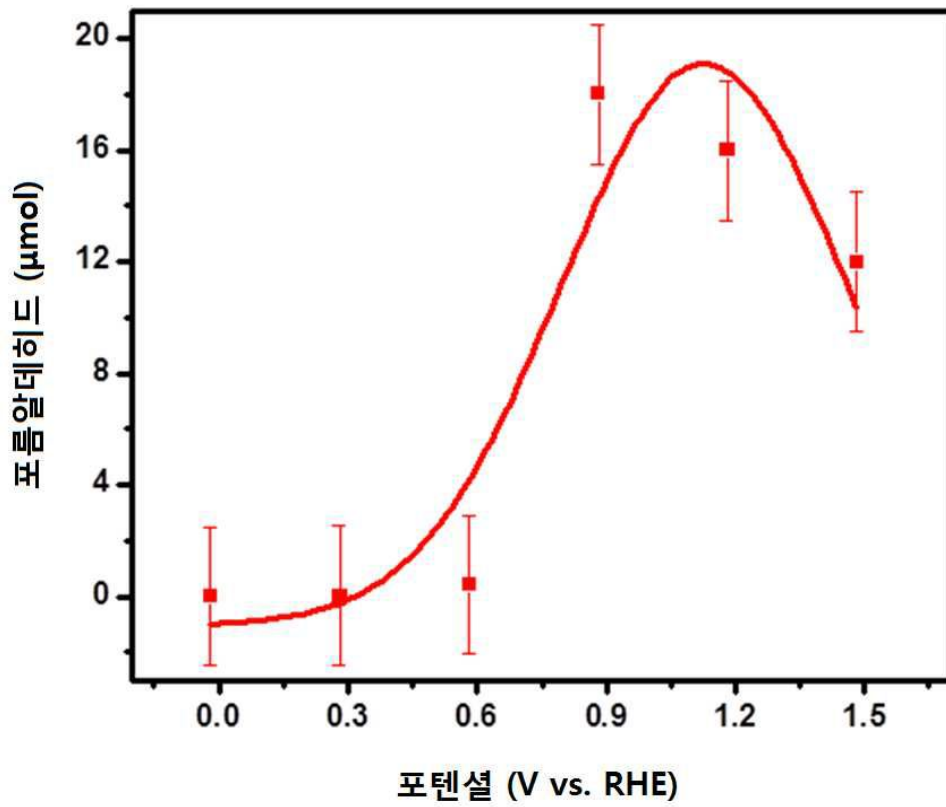
도면10b



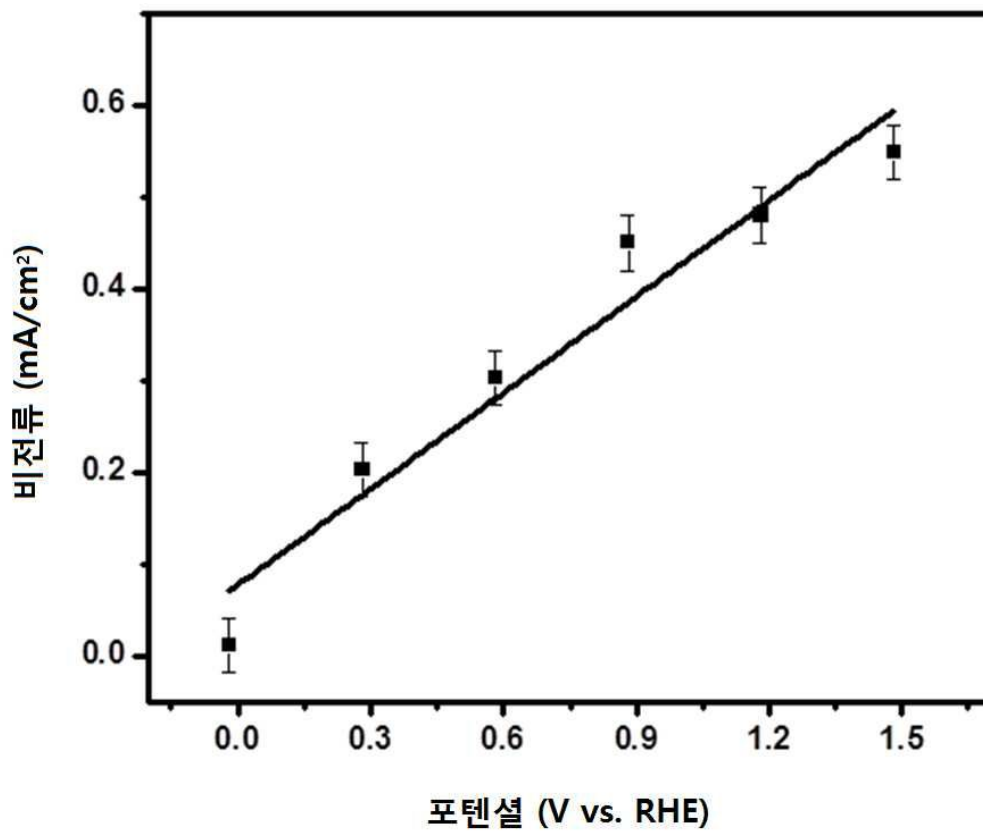
도면10c



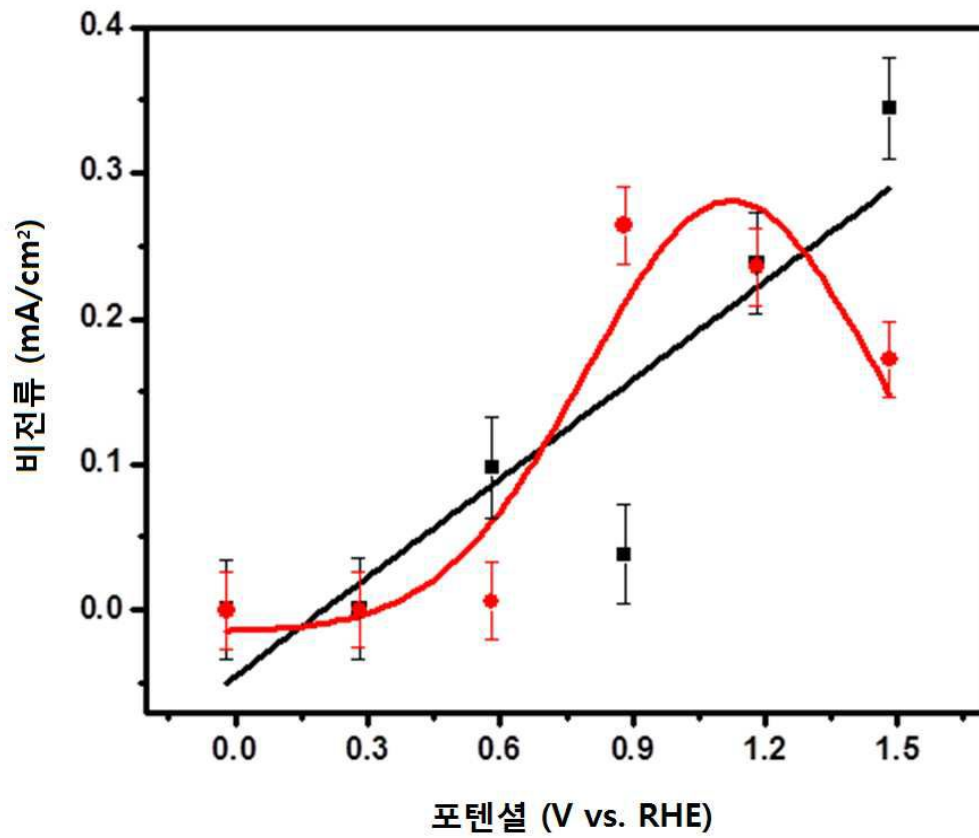
도면10d



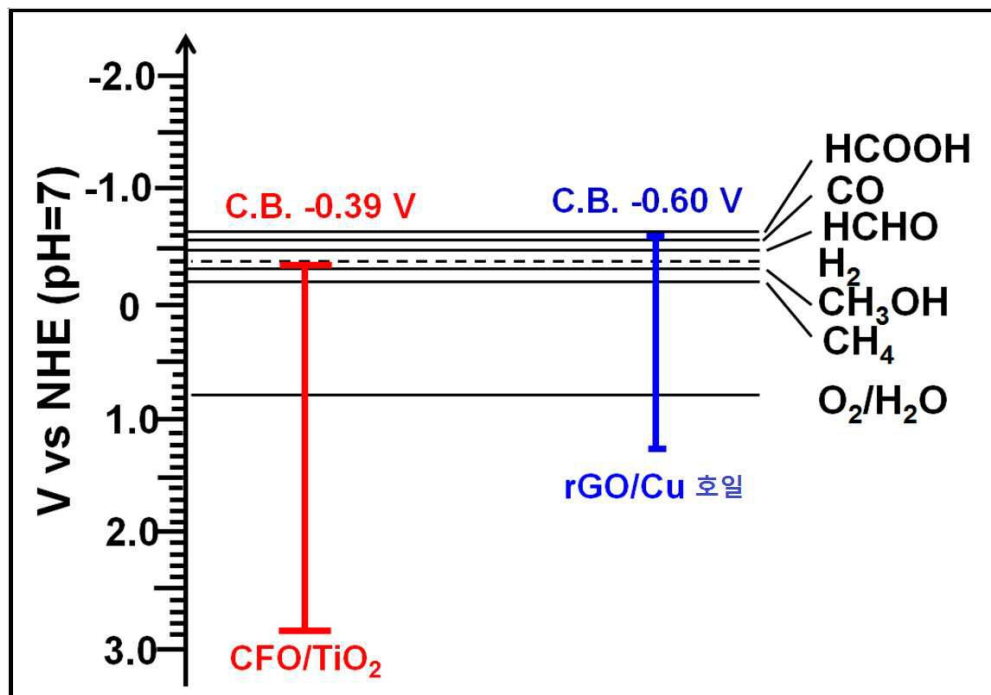
도면11a



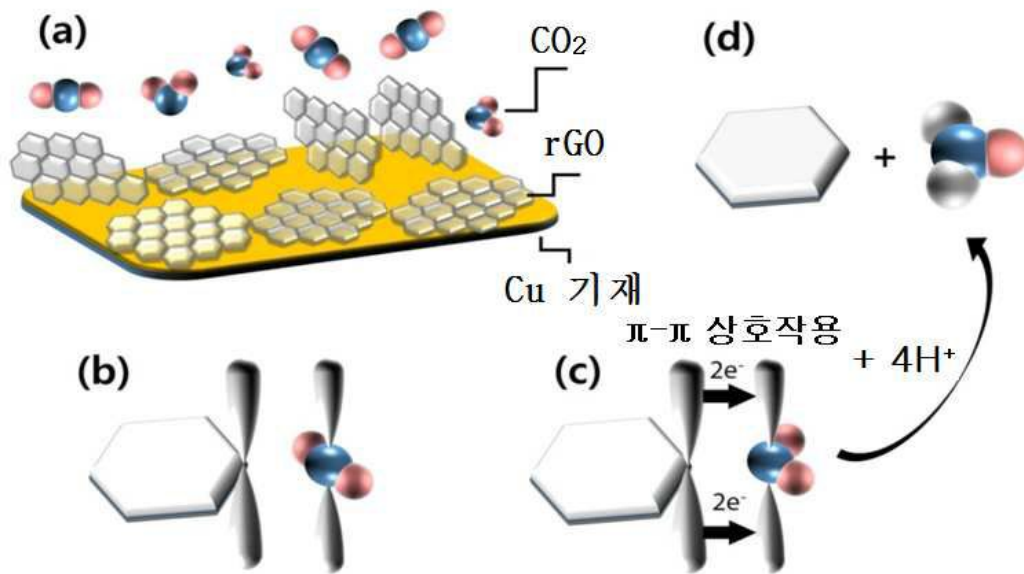
도면11b



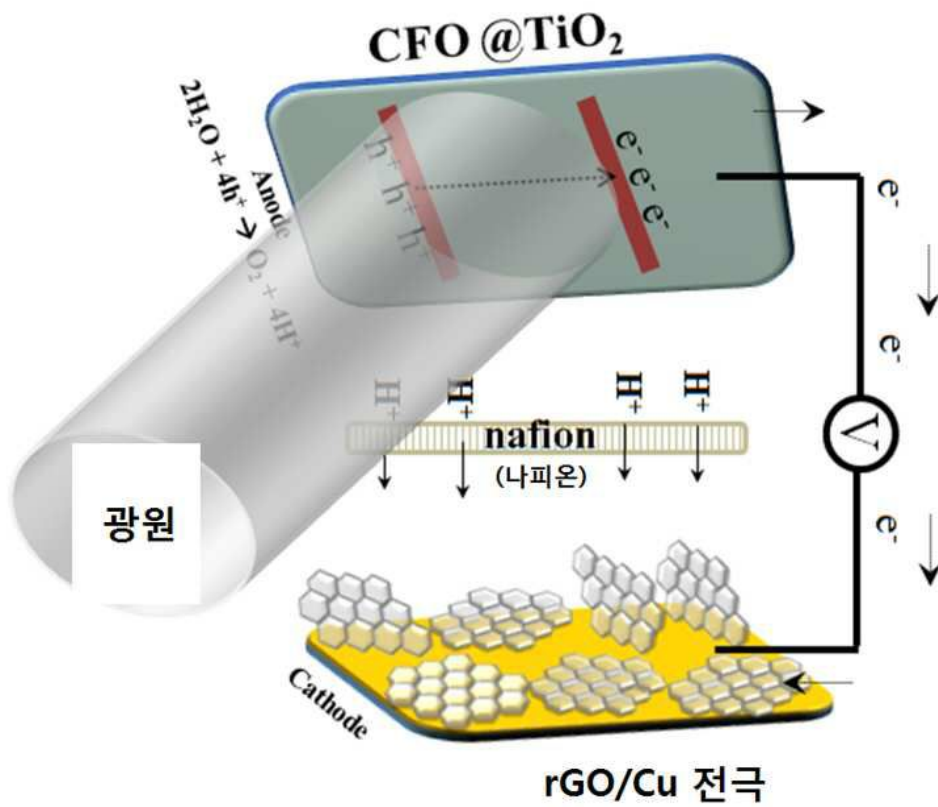
도면12



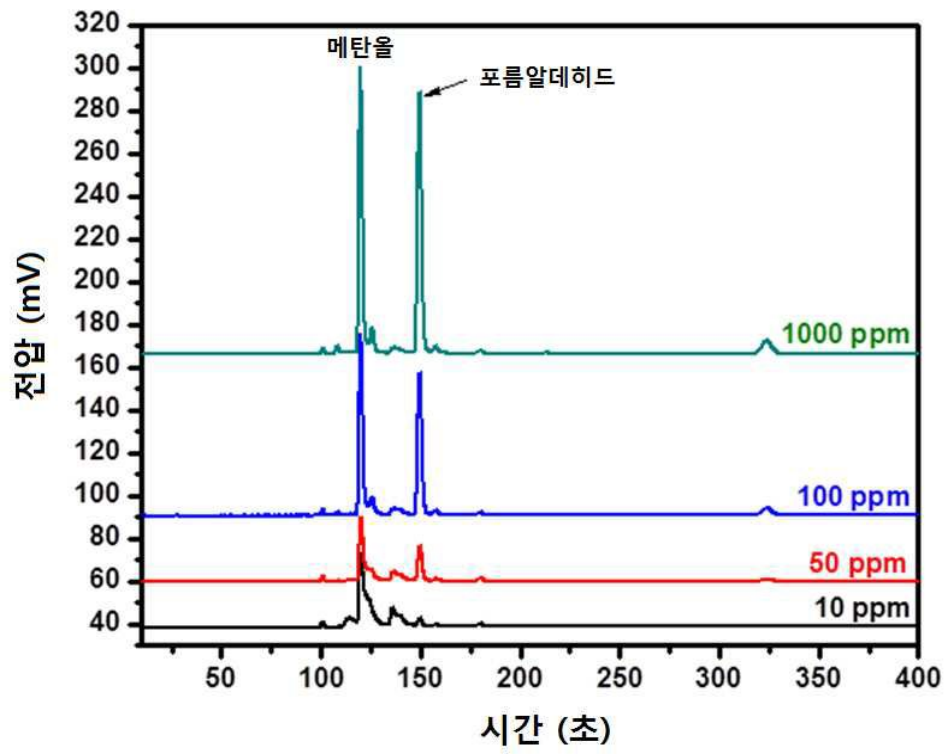
도면13



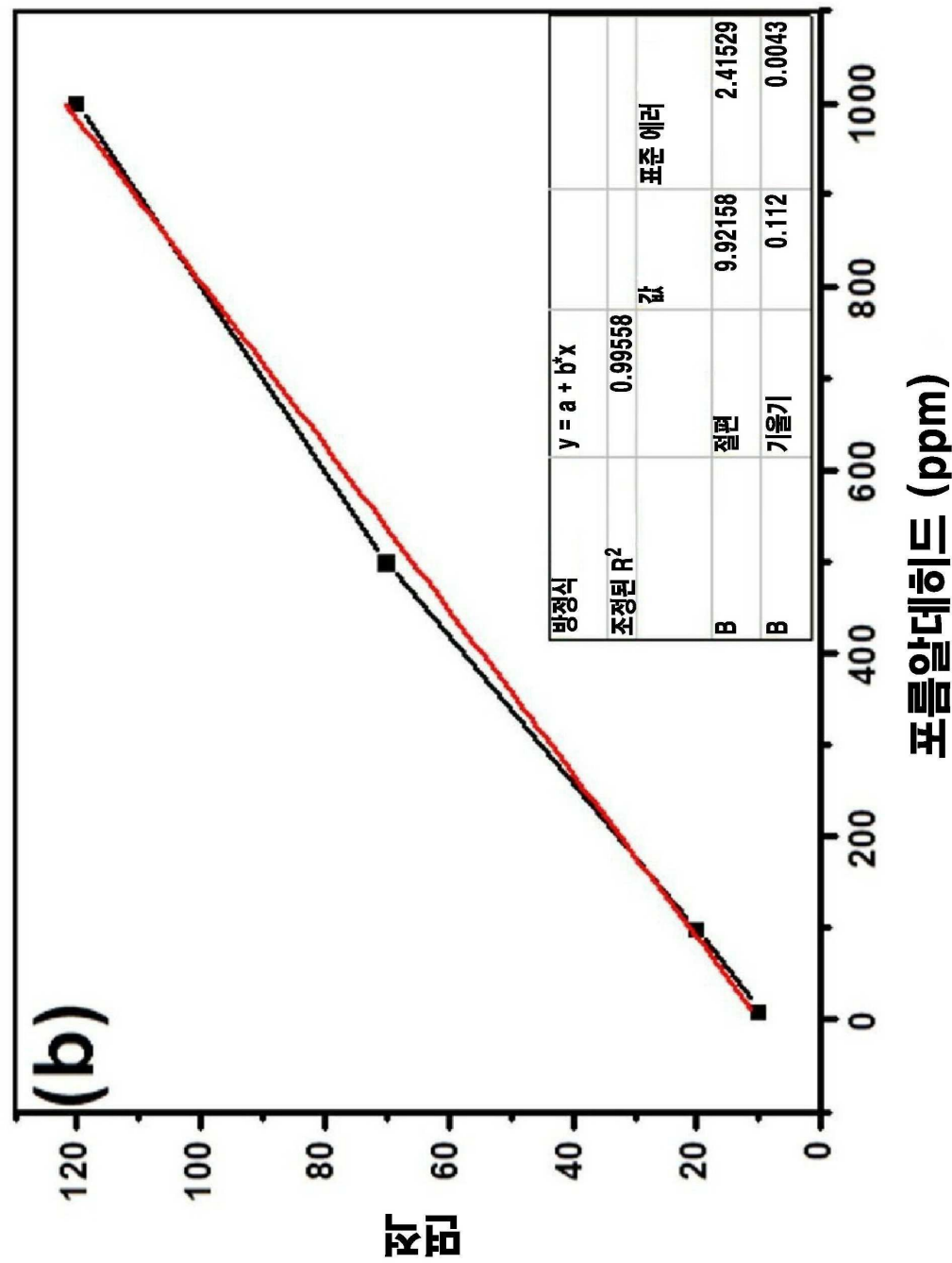
도면14



도면15a



도면15b



【심사관 직권보정사항】
【직권보정 1】
【보정항목】 청구범위
【보정세부항목】 청구항 6
【변경전】
제 2 항에 있어서
【변경후】
제 1 항에 있어서