



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0039798
(43) 공개일자 2021년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 9/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01G 9/2022 (2013.01)

H01G 9/2004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0122455

(22) 출원일자 2019년10월02일

심사청구일자 2019년10월02일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

류정기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김현우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

전다솜

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

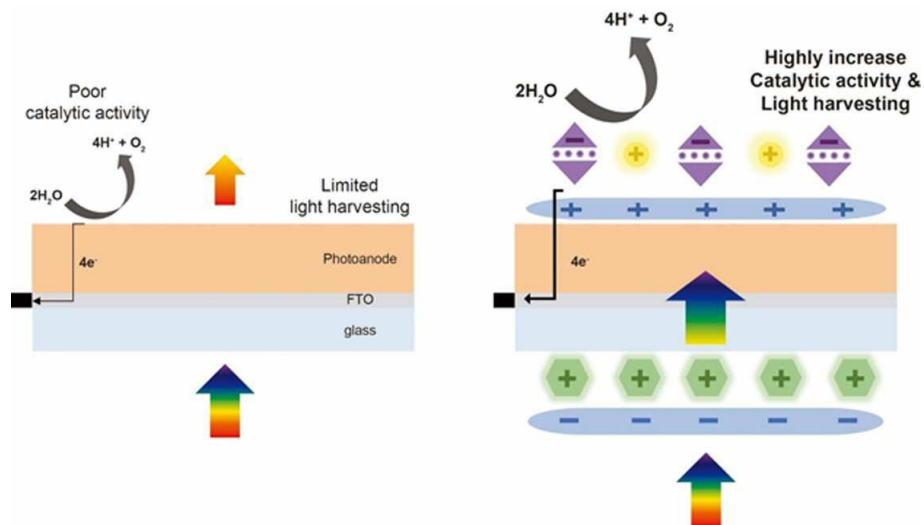
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 광수집 및 촉매 효율이 개선된 광전극, 이의 제조방법 및 광전지

(57) 요약

본 발명은, 광수집 및 촉매 효율이 개선된, 광전극, 이의 제조방법 및 광전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 전극층; 및 상기 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, (제1 폴리머층/제1 나노입자층)_n, (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m 또는 이 둘을 포함하는 하이브리드 다층막(n 및 m 은, 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다); 을 포함하는 것인, 광전극, 이의 제조방법 및 상기 광전극을 포함하는 광전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 9/2027 (2013.01)

H01G 9/2068 (2013.01)

Y02E 10/542 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345300018

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)

연구과제명 환원효소 활성부위를 모방한 분자금속산화물 기반의 이산화탄소 자원화 전기화학촉

매 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2019.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072821

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발(R&D)

연구과제명 자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극층; 및

상기 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, (제1 폴리머층/제1 나노입자층)_n, (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m 또는 이 둘을 포함하는 하이브리드 다층막(_n 및 _m은, 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다);

을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 하이브리드 다층막은:

(제1 폴리머층/제1 나노입자층)_n 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m이 순차적으로 또는 교차 적층되어 조립되고(_n 및 _m은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다),

상기 제1 나노입자층은, 촉매물질을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광전극의 후면의 적어도 일부분에 형성된 하이브리드 다층막을 더 포함하고,

상기 하이브리드 다층막은:

(제1 폴리머층/제2 폴리머층)_n, 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m 또는 (제2 나노입자층/제2 폴리머층/제3 나노입자층/제2 폴리머층)_l을 포함하고(_n, _m 및 _l은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다),

상기 제2 나노입자층 및 제3 나노입자층은, 촉매를 포함하지 않는 것인,

광전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광전극은:

기판;

기판 상에 형성된 투명 전극; 및

상기 투명 전극 상에 형성된 전극층;을 포함하고,

상기 전극층 및 상기 기판의 후면에 하이브리드 다층막이 형성된 것인,

광전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전극층은, 반도체 물질, 카본계 물질 또는 이 둘을 포함하고,

상기 반도체 물질은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al 및 Sr으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고,

상기 카본계 물질은, 카본 분말, 카본 페이퍼(carbon paper), 카본 섬유(carbon fiber), 카본 천(carbon cloth), 카본 펠트(carbon felt), 글래스 카본(glassy carbon), CNT(carbon nanotube), CNT 페이퍼 및 그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 반도체 물질은, Si, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전극층은, 애노드, 캐소드 또는 이 둘인 것인,

광전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 폴리머층 및 제2 폴리머층은, 각각, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고,

상기 제1 폴리머층 및 제2 폴리머층은, 음이온성 고분자 전해질, 양이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 전해질은, PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride), PLL(poly(lysine)),

PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고,

상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA(polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

광전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 나노입자층은, 물분해 촉매를 포함하고,

상기 물분해 촉매는, 음이온성이고, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함하는 것인,

광전극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 나노입자층은, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 및 $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 물분해 촉매를 포함하는 것인,

광전극.

청구항 12

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 제2 나노입자층 및 제3 나노입자층은, 각각, YF_3 , LiYF_4 , NaYF_4 , BaYF_5 , BaY_2F_8 , NaYF_4 , KYF_4 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 및 Y_2O_3 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 UCN(upconversion) 물질; 및 Li, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Mg, W, Zr, Zn, Ce 및 La으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 금속 및 금속 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 나노입자를 포함하는 것인,

광전극.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 UCN 물질은, La, Ce, Pr, Ne, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도펀트를 더 포함하고,

상기 금속 및 금속 산화물은, 폴리머로 캡핑된 것인,

광전극.

청구항 14

제1항 또는 제3항에 있어서,
상기 하이브리드 다층막에서 UCN 물질 대 금속, 금속산화물 또는 이 둘;의 비율은, 1:1: 내지 1:10인 것인,
광전극.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 하이브리드 다층막은, 1 nm 이상의 크기를 갖는 나노입자를 포함하고,
상기 나노입자는, 코어/셸 구조이고,
상기 코어 및 셸은, 서로 동일하거나 또는 상이한 나노입자를 포함하는 것인,
광전극.

청구항 16

제1항의 광전극을 포함하는,
광전지.

청구항 17

제16항에 있어서,
적외선, 가시광 또는 이 둘의 조사에서 광촉매 효율을 갖는 것인,
광전지.

청구항 18

제16항에 있어서,
상기 광전지는, 전기화학적 또는 광전기화학 물분해용 디바이스에 적용되는 것인,
광전지.

청구항 19

전극층을 준비하는 단계;
상기 전극층의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법(layer-by-layer)을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계;
를 포함하고,
상기 하이브리드 다층막은, (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n , (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 또는 이 둘을 포함하는 것인(n 및 m 은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다),
광전극의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

기관을 준비하는 단계;

상기 기관 상에 투명 전극층을 형성하는 단계;

상기 투명 전극층 상에 전극층을 형성하는 단계; 및

상기 기관의 후면 및 상기 전극층 상의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계;

를 포함하는 것인,

광전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광수집 및 촉매 효율이 개선된, 광전극, 이의 제조방법 및 광전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구상에서 스스로 에너지를 생산할 수 있는 유일한 생물인 식물을 생체적으로 모방한 인공광합성은 태양광을 사용하여 이산화탄소 배출을 줄이고 수소와 같은 청정에너지를 생산할 수 있는 경이로운 기술로 큰 관심을 얻어 왔다. 일반적으로 태양광을 수집하기 위해 다양한 반도체 물질들이 사용되어져 왔고 각각 밴드갭 에너지와 포지션에 따라 타겟으로 하는 컴파운드를 생성 및 조절할 수 있었다.

[0003] 하지만 이들 자체의 낮은 흡수계수를 갖는 좁은 흡수 밴드, 광생성 전하 캐리어의 빠른 재조합, 낮은 물 산화 동력학 및 광부식과 같은 특성으로 인해 낮은 효율과 안정성을 가지는 문제점이 발생한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 광전극의 효율을 직접적으로 결정할 수 있는 광수집(light harvesting), 전자 수송/이동과 같은 다양한 요소를 포괄적으로 개발해야 하는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 일반적인 물질들 (예를 들어, NiOOH, FeOOH, Co-촉매)이 광전극 표면에 표면 상태(surface states)를 막아 표면 재조합을 줄이는 역할을 할 수 있다는 보고가 있었지만 전자수송/이동을 직접적으로 크게 향상시키기는 못했다. 최근에는 POM WOCs를 이용하면 표면 상태 패시베이션(surface state passivation)이 되는 효율보다 전자수송/이동 촉매적 효율을 상승시킬 수 있는 LBL(layer-by-layer)기반의 광전기화학 시스템이 개발되어 졌으며 이에 대한 매커니즘까지 규명되어졌다. 하지만, 실제 적용을 위해서는 광전극의 효율을 결정하는 전 요소들의 효율증가가 필수적으로 요구되어진다.

[0004] 광전극 벌크 표면에서 광수집(light harvesting) 효율을 증가시키기 위한 연구는 광전극/전해질 표면에서 전자 수송/이동 효율을 증가시키기 위한 연구에 비해 상대적으로 많이 이루어지지 않았다. 광수집 효율을 증가시키기 위해 플라즈몬 특성을 가진 나노물질과 UCN(upconversion) 나노물질을 사용할 수 있다고 알려져 있다. 먼저, 플라즈몬 강화를 일으킬 수 있는 물질의 경우, 대표적으로 전기 전도성이 높고 우수한 에너지 전환 효율을 가질 수 있는 Au와 Ag, Pt가 있다. 특히 Ag의 경우, Au와 Pt에 비해 상대적으로 저렴하기 때문에 큰 관심을 받아오고 있다. 예를 들어, Ag 나노입자를 변형시켜 TiO₂나 BiVO₄ 광애노드에 산화그래핀과 같은 탄소 계열의 물질들을 광전극 표면에 올려 전류 값을 높인 사례가 보고되었으나, 전류량의 향상이 필요하고 좀 더 다양한 물질과 광애노드에서도 적용이 필요하다.

[0005] 다음으로, UCN 나노입자 물질은 IR 빛을 이용하여 UV 혹은 가시광 영역의 빛을 방출할 수 있는 물질로 차세대 PEC 시스템에 적용 가능 할것이라고 여겨진다. 하지만 UCN 자체의 광전자전환 효율이 매우 낮아 이에 대해 제한이 큰 상황이다. 또한, UCN 자체를 전극에 부착하기 위한 방법이 드롭 캐스팅(drop casting)과 같은 방법만으로 제한적으로 제시되어 있어 올리는 양에 대한 컨트롤을 실질적으로 하기 힘든 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 광전극 표면에 다양한 나노입자 및 폴리머의 조립체를 형성하여 IR 및/또는 가시광 하에서 촉매 효율뿐만 아니라, 광 수집(light-harvesting) 효율 및 광전기화학적 효율이 향상된, 광전극을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 적용하여, 광전기화학적 효율 및 성능이 향상된 광전지를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 다층박막적층(layer-by-Layer) 기법을 이용하여, 다양한 나노입자 및 폴리머 조립체인 하이브리드 다층막을 광전극 상에 안정적으로 증착 및 조립하고, 다층막의 구성(두께, 층수, 성분, 성분의 함량 등)의 조절이 용이한, 본 발명에 의한 광전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 전극층; 및 상기 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, (제1 폴리머층/제1 나노입자층)_n, (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m 또는 이 둘을 포함하는 하이브리드 다층막(_n 및 _m은, 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다); 을 포함하는 것인, 광전극에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 다층막은: (제1 폴리머층/제1 나노입자층)_n 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m이 순차적으로 또는 교차 적층되어 조립되고(_n 및 _m은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다), 상기 제1 나노입자층은, 촉매물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극의 후면의 적어도 일부분에 형성된 하이브리드 다층막을 더 포함하고, 상기 하이브리드 다층막은: (제1 폴리머층/제2 폴리머층)_n, 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층)_m 또는 (제2 나노입자층/제2 폴리머층/제3 나노입자층/제2 폴리머층)_l을 포함하고(_n, _m 및 _l은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다), 상기 제2 나노입자층 및 제3 나노입자층은, 촉매를 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은: 기판; 기판 상에 형성된 투명 전극; 및 상기 투명 전극 상에 형성된 전극층;을 포함하고, 상기 전극층 및 상기 기판의 후면에 하이브리드 다층막이 형성된 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극층은, 반도체 물질, 카본계 물질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 반도체 물질은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al 및 Sr으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 카본계 물질은, 카본 분말, 카본 페이퍼(carbon paper), 카본 섬유(carbon fiber), 카본 천(carbon cloth), 카본 펠트(carbon felt), 글래스 카본(glassy carbon), CNT(carbon nanotube), CNT 페이퍼 및 그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질은, Si, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극층은, 애노드, 캐소드 또는 이 둘인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 폴리머층 및 제2 폴리머층은, 각각, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 제1 폴리머층 및 제2 폴리머층은, 음이온성 고분자 전해질, 양이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 양이온성 고분자 전해질은, PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride)), PLL(poly(lysine)), PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA(polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic

acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 나노입자층은, 물분해 촉매를 포함하고, 상기 물분해 촉매는, 음이온성이고, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 나노입자층은, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 및 $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-10O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 물분해 촉매를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 나노입자층 및 제3 나노입자층은, 각각, YF_3 , LiYF_4 , NaYF_4 , BaYF_5 , BaY_2F_8 , NaYF_4 , KYF_4 , Y_2O_3 및 Y_2O_3 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 UCN(upconversion) 물질; 및 Li, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Mg, W, Zr, Zn, Ce 및 La 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 금속 및 금속 산화물; 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 나노입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 UCN 물질은, La, Ce, Pr, Ne, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도펀트를 더 포함하고, 상기 금속 및 금속 산화물은, 폴리머로 캡핑된 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 다층막에서 UCN 물질 대 금속, 금속산화물 또는 이 둘;의 비율은, 1:1 내지 1:10인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 다층막은, 1 nm 이상의 크기를 갖는 나노입자를 포함하고, 상기 나노입자는, 코어/셸 구조이고, 상기 코어 및 셸은, 서로 동일하거나 또는 상이한 나노입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는, 광전지에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 적외선, 가시광 또는 이 둘의 조사에서 광촉매 효율을 갖는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전지는, 전기화학적 또는 광전기화학 물분해용 디바이스에 적용되는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 전극층을 준비하는 단계; 상기 전극층의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법(layer-by-layer)을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 하이브리드 다층막은, (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n , (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 또는 이 둘을 포함하는 것인(n 및 m 은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다), 광전극의 제조방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 투명 전극층을 형성하는 단계; 상기 투명 전극층 상에 전극층을 형성하는 단계; 및 상기 기판의 후면 및 상기 전극층 상의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은, 다양한 나노입자와 폴리머를 광전극표면에 다층 박막 적층법 방법으로 효과적으로 증착 및 조립하고, 광수집 및 전자 수송/이동을 포함하는 전체적인 광전기화학 효율이 월등하게 개선된 광전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 광전극 효율을 증가시킬 수 있는 요소를 효과적으로 조합 및 구성하여 효율적이고, 성능이 향상된 전기화학 디바이스(electrochemical device) 또는 광전기화학 디바이스(photoelectrochemical device)를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 나노입자-폴리머 하이브리드 광전극 필름의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, (a) 일반적인 광애노드, (b) 나노입자-폴리머 하이브리드 광전극 필름(nanoparticle-polymer hybrid photoelectrode films, 이하 나노입자-폴리머 LBL(layer-by-layer)층)의 구성 및 작동을 도식

화하여 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 나노입자-폴리머 LBL 층으로 변형된 Fe_2O_3 광애노드의 a) 및 b) SEM 이미지(Ag5 및 POM10), c) XPS 및 d) 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, a) 나노입자-폴리머 LBL 층으로 변형된 Fe_2O_3 광애노드의 개선된 PEC 성능을 도식화한 것이고, b) SEM 이미지(Fe_2O_3 및 POM10-Ag5), 나노입자-폴리머 LBL 층의 효과를 확인하기 위한 c) CA 및 d) IPCE 측정결과, e) POM10 및/또는 Ag5이 적용 또는 적용되지 않은 Fe_2O_3 의 동역학 분석을 위한 니퀴스트 플롯(nyquist plot) 및 f) Fe_2O_3 및 POM10-Ag5의 광촉매 산소 발생의 패러데이 효과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, a) LBL 조립을 통해 BiVO_4 광애노드 상에 POM WOC, Ag 나노입자 및 폴리머의 통합을 도식화한 것이며, 광조사 하에서 다양한 나노입자-폴리머 증착된 BiVO_4 광애노드에 대한 b) CA 및 c) IPCE 결과 및 POM10 및/또는 d) Ag5이 적용 또는 적용되지 않은 BiVO_4 의 동역학 분석을 위한 니퀴스트 플롯을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, a) LBL 방법을 통하여 FTO 뒷면 상에 UCN 나노입자 및 폴리머 조립을 도식화한 것이며(IR 광은 UCN 나노입자에 의해서 쉽게 가시광으로 전환된다.), b) UCN 코어 및 코어-셸 구조의 TEM 이미지, c) (PEI/PSS)5 층이 적용 또는 적용되지 않은 UCN 나노입자, Ag 나노입자 및 PSS의 LBL 배열에 의한 다양한 형태의 PL 강도(삽입된 이미지는 (PEI/PSS)5-(UCN/PSS/Ag/PSS)5 샘플이다.), d) 태양광 물 산화를 위한 POM WOC 및 Ag 나노입자로 조합된 UCN 기반 광애노드를 도식화한 것이며, e) IR 광 조사 하에서 UCN/Ag 나노입자 및/또는 물산화 촉매의 적용 또는 적용하지 않는 샘플의 LSV 커브 및 f) 1.23, 1.4V vs RHE 하에서 여러 광애노드의 광전류 밀도의 비교를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전지의 개선된 PEC 물 산화 성능의 메커니즘을 도식화하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0033] 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.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명은, 나노입자-폴리머 하이브리드 광전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, 다양한 나노입자 및 폴리머를 LBL 방법에 의해서 전극층 표면에 증착 및 조립된 하이브리드 다층막을 포함하고, 상기 다층막에 의해 변형(modified)된 LBL 기반 광전극을 제공할 수 있다. 상기 광전극은, 높은 전류밀도 및 안정성을 통해 전반적인 광전기화학적 효율이 향상될 수 있다.
- [0036] 즉, 도 1을 참조하면, 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 나노입자-폴리머 하이브리드 광전극의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, 상기 광전기화학적 효율은, 광수집 효율 및 흡광 영역대에서 효율적인 전자의 추출 효율 증가, IR 빛의 활용, 나노입자 및 폴리머 조합에 의해 증가된 촉매활성, 고분자 전해질 패시베이션에 의한 표면 재조합의 억제 등에 의해서 개선될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노입자-폴리머 하이브리드 광전극은, 기판; 기판 상에 형성된 투명 전극; 및 상기 투명 전극 상에 형성된 전극층;을 포함할 수 있다. 상기 광전극은, 상기 전극층, 기판의 후면 또는 이들의 적어도 일부분에 형성된 하이브리드 다층막을 포함할 수 있다. 상기 광전극은, 광애노드, 광캐소드 또는 이 둘일 수 있다.

- [0038] 상기 기관은, 투명기관이며, 예를 들어, 유리, 사파이어, 투명 폴리머기관이며, 상기 투명 폴리머 기관은, 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(poly methyl methacrylate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(poly(ethylenenaphthalate) 폴리프탈레이트 카보네이트(polyphthalate carbonate), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리테르술폰(poly(ether sulfone)) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 투명 전극은, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO) 등을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 전극층은, 반도체 물질, 카본계 물질 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 반도체 물질은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al 및 Sr 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상 또는 이들의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 Si, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 상기 산화물은, 상기 언급한 원소로 도핑될 수 있고, 예를 들어, Sn-doped α-Fe₂O₃, Ti-doped α-Fe₂O₃, S-doped TiO₂, C-doped TiO₂, Mo-BiVO₄, W-doped BiVO₄ 등일 수 있다.
- [0042] 상기 반도체 물질은, 수 nm 내지 수백 μm 크기를 갖는 입자를 포함하고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 900 μm; 또는 1 nm 내지 300 μm의 크기일 수 있다. 상기 크기는, 입자의 형태에 따라, 직경, 길이 등을 의미할 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하고, 상기 전극층 상에 적층되는 기능성 물질의 집적에 도움을 줄 수 있다.
- [0043] 상기 반도체 물질은, 구(sphere)형, 판(plate)형, 플레이크(flake)형, 막대(rod)형, 튜브(tube)형, 와이어(wire)형 및 니들(needle)형으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형태를 갖는 입자를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 카본계 물질은, 카본 분말, 카본 페이퍼(carbon paper), 카본 섬유(carbon fiber), 카본 천(carbon cloth), 카본 펠트(carbon felt), 글래스 카본(glassy carbon), CNT(carbon nanotube), CNT 페이퍼 및 그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 전극층은, 수 nm 내지 수백 μm 두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 μm 미만; 10 nm 내지 900 μm; 또는 30 nm 내지 500 μm의 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 광전기화학적 공정을 원활하게 진행시킬 수 있다.
- [0046] 상기 하이브리드 다층막은, 나노입자 및 폴리머의 조립에 의해 형성된 층을 포함하고, 상기 나노입자는, 광전극에 적용 가능한 무기, 유기 또는 이 둘을 포함하는 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0047] 예를 들어, 상기 나노입자는, 촉매; 광흡수 및/또는 광방출 물질; 금속 물질, 비금속 물질 또는 이들의 산화물 등을 포함할 수 있다. 즉, 광전극 흡광 영역대에서 효율적인 전자 추출 및 향상된 광수집, IR 빛을 활용 가능하게 하는 다양한 기능을 갖는 나노입자를 적용할 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 촉매는, 수용액 액상에서 전하를 갖는 나노입자이며, 1종 이상의 물분해 촉매를 포함할 수 있다. 상기 촉매는, 상기 전극층의 표면 특성을 조절하여 광전극의 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 물분해 촉매는, 음이온성 촉매이며, 예를 들어, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(Transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함할 수 있다. 예를 들어, [Ni₄(H₂O)₂(VW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻, [Co₄(H₂O)₂(VW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻, [Ni₄(H₂O)₂(α-PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻, [Co₄(H₂O)₂(α-PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ 및 [{Ru₄O₄(OH)₂(H₂O)₄}(γ₁₀O₃₆)₂]¹⁰⁻으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는, [Co₄(H₂O)₂(α-PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻일 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 상기 광흡수 및/또는 광방출 물질은, 이트륨 계열의 UCN(upconversion) 나노입자이며, 이는 IR 빛을 흡수하여 가시광을 방출하는 것으로, 광전극에서 IR 빛을 활용 가능하게 하는 다양한 기능을 갖는 나노입자이다.

상기 이트륨 계열의 UCN(upconversion) 나노입자는, YF_3 , LiYF_4 , NaYF_4 , BaYF_5 , BaY_2F_8 , NaYF_4 , KYF_4 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 및 Y_2O_3 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, La, Ce, Pr, Ne, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도펀트를 더 포함할 수 있다.

- [0050] 상기 UCN 물질은, 코어/셸 구조를 가지면, 상기 코어 및 셸은 서로 동일하거나 또는 상이한 UCN 물질을 포함할 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 상기 나노입자는, 플라즈몬 특성을 갖는 물질을 포함하고, Li, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Mg, W, Zr, Zn, Ce 및 La으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 금속 및 금속 산화물; 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하거나 또는 Ag, Au, Pt, Cu, Pd 및 Al으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 금속 및 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 나노입자는, 1 nm 이상; 1nm 내지 50 nm; 1 nm 내지 20 nm; 또는 1 nm 내지 10 nm의 크기를 포함할 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 넓은 표면적을 가짐으로써 효율이 극대화될 수 있다.
- [0053] 상기 다층막의 나노입자 중 UCN 물질 대 금속, 금속 산화물 또는 이 둘의 함량비(예를 들어, 질량, 몰비 또는 부피비)는, 1:1 내지 1:10일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 다층박막이 균등하게 광전극표면에 집적되고 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 상기 나노입자는, 폴리머-캡핑된 나노입자이며, 예를 들어, 폴리머-캡핑된 금속, 금속 산화물 또는 이 둘이며, 상기 다층막에 적용되고 하기에 언급한 폴리머라면 제한 없이 적용될 수 있다. 상기 나노입자는, 코어/셸 구조를 형성하고, 상기 코어 및 셸은, 동일하거나 또는 상이한 나노입자로 구성될 수 있다.
- [0055] 상기 폴리머는, 고분자 전해질이며, 상기 전극층의 표면 거칠기를 개선시켜 나노입자층, 촉매물질층의 집적 및/또는 고정을 용이하게 하고, 나노입자층을 구성하는 기능성 물질의 집적량을 증가시키고, 균일하고 컴포멀한 나노입자층을 형성할 수 있다.
- [0056] 상기 고분자 전해질층은, 이온성 고분자 전해질을 포함하고, 촉매물질층의 집적을 위한 정전기 접착제(electrostatic adhesive)로 적용된다. 상기 고분자 전해질은, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 고분자 전해질은, 양이온성 고분자 전해질, 음이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 고분자 전해질은, 정전기 접착제를 유도하기 위해서 상기 나노입자의 전하에 따라 선택될 수 있다.
- [0057] 상기 양이온성 고분자 전해질은, PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride)), PLL(poly(lysine)), PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA(polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 하이브리드 다층막은, 단일 또는 복수층으로 구성되고, 복수층의 구성 시 동일하거나 또는 상이한 구성의 층을 포함할 수 있다. 또한, 각층은, 일정한 규칙으로 교차 및/또는 반복 적층될 수 있다.
- [0060] 상기 하이브리드 다층막은, 1종 이상의 (폴리머층/나노입자층) n 을 포함하고, (1종 이상의 폴리머층) m 과 함께 적층될 수 있다. 폴리머, 나노입자, 촉매물질의 종류, 함량, 입자 크기, 층수 등을 조절하여 변형되고, 이를 이용하여 광전극의 효율 및 성능을 개선시킬 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 상기 하이브리드 다층막은, 상기 전극층 상의 적어도 일부분에 형성된 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n , (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 또는 이 둘을 포함하고, 바람직하게는 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n 또는 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) n 및 (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 은 순차적으로 또는 교차적층되어 조립될 수 있다.

- [0063] 여기서, n 및 m 은 각각 1 이상의 정수, 1 내지 100일 수이며, 층수를 의미한다. 상기 제1 폴리머층과 제2 폴리머층은, 동일하거나 또는 상이한 폴리머를 포함할 수 있고, 상기 제1 나노입자층과 제2 나노입자층은, 동일하거나 또는 상이한 나노입자를 포함하고, 바람직하게는 상기 제1 나노입자층은, 촉매물질층이며, 상기 제2 나노입자층은, UCN 물질, 금속 및 금속 산화물 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 또한, 상기 제2 나노입자층은, 필요시 촉매물질을 더 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 제1 폴리머층/제1 나노입자층은, 단일 또는 복수층으로 구성하고, 복수층의 구성 시 각층의 성분(또는, 구성)이 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 각층은, 순차적으로 또는 교차 적층될 수 있다.
- [0065] 예를 들어, n 층의 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) 및 n 층의 (제1A 폴리머층/제1 나노입자층); n 층의 (제1 폴리머층/제1 나노입자층) 및 n 층의 (제1 폴리머층/제1A 나노입자층); n 층의 (제1 폴리머층/제1A 폴리머층) 및 n 층의 제1 나노입자층; n 층의 (제1 폴리머층/제1A 폴리머층) 및 n 층의 (제1 나노입자층/제1A 나노입자층) 동일 수 있다. 각 층은, 순차적으로 및/또는 교차 적층될 수 있다.
- [0066] 상기 제2 나노입자층/제2 폴리머층은, 단일 또는 복수층으로 구성하고, 복수층의 구성 시 각층의 성분(또는, 구성)이 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 각층은, 순차적으로 또는 교차 적층될 수 있다.
- [0067] 예를 들어, n 층의 (제2 폴리머층/제2 나노입자층) 및 n 층의 (제2A 폴리머층/제2 나노입자층); n 층의 (제2 폴리머층/제2 나노입자층) 및 n 층의 (제2 폴리머층/제2A 나노입자층); n 층의 (제2 폴리머층/제2A 폴리머층) 및 n 층의 제2 나노입자층; n 층의 (제2 폴리머층/제2A 폴리머층) 및 n 층의 (제2 나노입자층/제2A 나노입자층) 동일 수 있다. 각 층은, 순차적으로 및/또는 교차 적층될 수 있다.
- [0068] 상기 전극층 상에 형성된 하이브리드 다층막과 상기 기판 후면에 형성된 하이브리드 다층막은, 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 예를 들어, 상기 기판 후면에 형성된 하이브리드 다층막은, 촉매물질을 포함하지 않고, 상기 언급한 촉매 물질을 제외한 나머지 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0069] 예를 들어, (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 또는 (제2 나노입자층/제2 폴리머층/제3 나노입자층/제2 폴리머층) l 을 포함하고, (제1 폴리머층/제2 폴리머층) n 상에 (제2 나노입자층/제2 폴리머층) m 또는 (제2 나노입자층/제2 폴리머층/제3 나노입자층/제2 폴리머층) l 이 형성될 수 있다. 여기서, n , m 및 l 은 각각 1 이상의 정수이고, 층수를 의미한다. 바람직하게는 상기 제2 나노입자층은, UCN 물질을 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 광전지에 관한 것으로, 상기 광전지는, 전기화학적 또는 광전기화학적 특성을 이용하는 분야에 적용될 수 있다.
- [0071] 상기 광전극은, 적외선, 가시광 또는 이 둘의 조사에서 광촉매 효율을 가지며, 전기화학적 또는 광전기화학 물분해용 디바이스에 적용될 수 있다.
- [0072] 본 발명은, 광전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 다층 박막 적층법(layer-by-layer, LBL)을 도입하여 쉽고 간편하게 하이브리드 다층막을 형성하고, 효율 및 성능이 향상되고, 전체 전극 반응에 대한 안정적이고 향상된 광전기화학적 효율을 갖는 광전극 및 이를 이용한 광전지를 제공할 수 있다. 즉, 상기 제조방법은, 광전극 표면에 자유자재로 양을 조절하며 정전기적 인력의 힘을 사용해 전극 표면에 쉽게 올릴 수 있는 다층 박막 적층법을 이용하여 다양한 나노입자와 폴리머에 의해 광전극 효율을 증가시킬 수 있는 요소를 효과적으로 조합 및 구성이 가능하고, 광전극의 효율을 높일 수 있다.
- [0073] 상기 제조방법은, 전극층을 준비하는 단계; 상기 전극층의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 전극층을 준비하는 단계는, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 투명 전극층을 형성하는 단계; 상기 투명 전극층 상에 전극층을 형성하는 단계; 및 상기 기판의 후면, 상기 전극층 또는 이 둘 상의 적어도 일부분에 다층 박막 적층법을 이용하여 하이브리드 다층막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 투명 전극층 상에 전극층을 형성하는 단계는, 투명 전극층 상에 반도체 물질, 탄소계 물질 또는 이 둘을 증착하거나 물리적 및/또는 화학적 처리(또는, 합성 공정)에 의해 성장되거나 시트, 필름 또는 웨이퍼 형태의 반도체 물질 및 탄소계 물질을 이용할 수 있다.
- [0076] 상기 반도체 물질 및 탄소계 물질은, 상기 언급한 바와 같고, 물리기상증착법(PVD), 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착(ALD, Atomic Layer Deposition), 진공증착 스퍼코팅, 스퍼터링(sputtering), 스퍼 코팅, 딥코팅, 프린

팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 투명 전극층 상에 전극층을 형성할 수 있다.

[0077] 상기 하이브리드 다층막을 형성하는 단계는, 나노입자와 폴리머의 조합 및 적층 형태에 따라 변형된 다층막(층의 구성, 적층 순서, 적층 규칙 등의 변형)을 형성하는 것으로, 제1 폴리머층/제1 나노입자층을 형성하는 단계; 및 제2 나노입자층/제2 폴리머층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 각 단계는, 1회 이상 반복적으로 실시하여 다층막을 형성하고, 각 단계는 순차적으로 또는 교차적으로 진행될 수 있다.

[0078] 상기 하이브리드 다층막은, 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용할 수 있다. 이러한 코팅 공정을 위해서, 상기 제1 폴리머 및 제2 폴리머는, 액상이며, 친수성을 증가시키기 위해서 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7 미만으로 조절될 수 있다.

[0079] 상기 제1 나노입자층 및 제2 나노입자층은, 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 형성될 수 있고, 각각, 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7 미만으로 조절된 조성물을 이용할 수 있다.

[0080] 상기 버퍼 용액은, pH 2.0 내지 9.0를 갖고, 인산염완충용액(PBS, Phosphate Buffered Saline), 인산버퍼(Phosphate Buffer), 아세트산 완충액(sodium acetate-acetic acid buffer), 글리신-HCl(Glycine-HCl buffer), 시트르산-NaOH 버퍼(citrate-NaOH buffer), 글리신-NaOH 버퍼(glycine-NaOH buffer) 등일 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명에 대해 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0082] FTO 상에 광애노드의 증착

[0083] Fe_2O_3 및 BiVO_4 광애노드는, 각각, 열수(hydrothermal) 및 전착(electrodeposition)에 의해 깨끗한 FTO 기판 상에 제조되었다. 테프론으로 라이닝된 스테인레스 강 오토 클레이브 (20ml) 내에 0.15 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 1M NaNO_3 를 용해시켜 Fe_2O_3 수용액을 제조하였다. 그 다음, FTO 기판을 오토 클레이브에 넣고 95 °C에서 4 시간 동안 가열하였다.

[0084] 황색빛을 갖는 FeOOH 층이 FTO 기판 상에 합성되었다. FeOOH 나노 와이어는 DI 물로 세척하고 550 °C에서 2 시간 동안 어닐링하였다.

[0085] 어닐링 과정에서, FeOOH 나노 와이어는 Fe_2O_3 나노 와이어로 전환되었다. 이어서, 헤마이트 나노 와이어를 추가로 20 분 동안 800 °C에서 어닐링하였다. 무수 에탄올에 용해된 0.4M KI 용액 (50ml)과 0.23M p-벤조퀴논 용액 (20ml)에 0.04 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액을 혼합하여 BiOI 의 증착을 위한 전구체 용액을 제조하였다.

[0086] 전구체 용액의 pH를 1.7로 조정 한 후, BiOI 의 전착을 -0.1V vs. Ag/AgCl에서 5 분 동안 수행하였다. 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide) 용액 중 0.2 M 바나딜 아세틸 아세토네이트(0.2 M vanadyl acetylacetonate) 용액을 BiOI 전극 위에 균일하게 놓은 다음 2 K min^{-1} 의 상승 속도로 2 시간 동안 450 °C에서 공기 중에서 어닐링하였다. 어닐링된 전극을 실온으로 냉각시키고, 잔여 V_2O_5 를 제거하여 30 분 동안 1M NaOH 용액에 침지시키고, 다음으로, DI 수로 헹구어 BiVO_4 광애노드를 획득하였다.

[0087] UCN(Lanthanide-doped Upconversion) 나노입자의 합성

[0088] UCN 나노입자는 다음과 같이 합성하였다. $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ (core nanoparticles)은 전구체로서 란타넘 아세테이트(lanthanide acetates)를 사용하는 일반적인 열분해(thermal decomposition) 공정에 의해 합성되었다.

[0089] 코어 나노입자 합성의 전형적인 절차에서, $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}$ and Tm , total 0.4 mmol, 25% Yb, 0.3% Tm)의 수용액 (1 ml)을 OA (3 ml)와 ODE (7 ml)가 들어있는 3구 둥근 플라스크 (50 ml)에 넣었다. 혼합물을 150 °C에서 30 분 동안 가열하여 란타넘-올레이트 복합체(lanthanide-oleate complexes)를 형성시킨 다음 50 °C로 냉각시켰다.

[0090] 이어서, 1 mmol NaOH 및 1.6 mmol NH_4F 를 함유하는 메탄올 용액 (5ml)을 첨가하고, 생성된 용액을 50 °C에서 30 분 동안 교반하였다. 용액을 100 °C로 가열하여 남아있는 메탄올을 증발시켰다. 그 후, 용액을 아르곤 하에서 290 °C로 1.5 시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각시켰다.

[0091] 플라스크에 에탄올을 첨가하여 코어 나노입자를 침전시켰다. 침전된 나노입자를 6,000 rpm에서 원심 분리하여

수집하고 에탄올과 메탄올로 여러번 세척하였다. $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Tm} @ \text{NaYF}_4$ (코어/셸 나노입자)는 코어 나노입자의 합성과 유사한 과정으로 합성되었다. OA와 ODE가 들어있는 플라스크에 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (total 0.4 mmol)을 함유한 수용액 (1 ml)을 넣었다. 혼합물을 150 °C에서 가열한 다음 50 °C로 냉각시켰다. 이어서, 1 mmol NaOH 및 1.6 mmol NH_4F 를 함유하는 코어 나노입자 및 메탄올 용액 (5 ml)을 첨가하였다. 용액을 아르곤 하에서 290 °C로 1.5 시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각시켰다.

[0092] 에탄올을 첨가하여 코어/셸 나노입자를 침전시켰다. 세척 공정 후, 코어/셸 나노입자를 시클로헥산에 재분산시켰다. THF (10ml)를 둥근 플라스크에 넣고 50 °C로 가열하였다. 도파민 히드로클로라이드(Dopamine hydrochloride) 및 합성된 나노입자를 플라스크에 첨가하였다. 5 시간 동안 배양한 후, 용액을 실온으로 냉각시켰다. 그 후, HCl을 플라스크에 첨가하여 나노입자의 외부 전하를 변화시켰다. 이 용액을 원심 분리하여 증류수로 세척하였다. 양전하를 띤 나노입자를 증류수에 재분산시켰다.

[0093] **POM 물 산화/환원 촉매의 합성**

[0094] CoPOM 물 산화 촉매는 다음과 같이 합성하였다. 0.024M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.012M Na_2HPO_4 및 0.108M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 D.I 물 (100mL)에 용해시켰다. 혼합한 후, 0.1M HCl을 가하여 pH 7로 조정하였다. 100 °C에서 2 시간 동안 환류시킨 후, 물에 359 g/L의 용해도를 갖는 NaCl로 포화시킨 다음, 상온으로 냉각하였다. 보라색 결정용 용액에서 감압여과하여 획득하고, 진공 건조하였다. 최종 생성물인 $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{a-PW}_9\text{O}_{34})_2]_{27}\text{H}_2\text{O}$ 은 뜨거운 물로부터 재결정하고, 진공 오븐에서 건조하여 획득하였다.

[0095] **PEI 캡핑된 Ag 나노입자의 합성(PEI capped Ag Nanoparticles)**

[0096] 양전하를 띤 Ag 나노입자(Ag Nanoparticles)는, 다음과 같이 합성하였다. 먼저 PEI 1g을 물 40ml에 녹여 90 °C로 온도를 올렸다. 다음으로, 1 ml의 물에 용해된 AgNO_3 0.5g을 신속하게 첨가하였다. 온도를 90 °C에서 1 시간 동안 유지한 후, PEI 캡핑된 Ag 나노입자가 생성되고, 실온으로 냉각하였다.

[0097] **광애노드 LbL 어셈블리에 의한 광애노드 상에 나노입자-폴리머 하이브리드 필름의 증착**

[0098] LBL 조립을 위한 각 광애노드 상에 나노입자-폴리머 하이브리드 필름을 증착하기 위한, PBS (phosphate buffered saline) 내에 anionic POM catalysts (1 mM) 및 cationic PEI (3 mM)의 수용액을 준비하였다. 하이브리드 필름을 증착하기 위한, anionic PSS (0.5mg/ml) 및 cationic UCN의 수용액 및 PEI 캡핑된 Ag 나노입자 (0.5mg/ml)를 준비하였다. 1 사이클 동안, 각각의 광전극을 5 분 동안 양전하 물질 (PEI 또는 UCN 또는 PEI 캡핑된 Ag 나노입자) 및 음전하 물질 (POM 또는 PSS) 용액에 침지시켰다. 탈 이온수로 세척을 침지 공정 사이에서 각각 30 초 동안 3 회 수행하였다. 물질 증착을 용이하게 하기 위해서, FTO의 뒷면에 O_2 플라즈마 처리하였다.

[0099] **PEC 특성**

[0100] PEC 특성은, 3전극 구성으로 WMPG1000 multichannel potentiostat/galvanostat (WonA Tech Co.Ltd., Korea)를 이용하여, LSV (linear sweep voltammetry)로 측정하였다. 3전극 구성: 작업 전극, Fe_2O_3 (BiVO_4) 광애노드(샘플 1: LbL 있음, 샘플 2: LbL 없음); 참조전극 (Ag/AgCl); 카운트 전극, 100 nm-Pt 코팅된 FTO; 스캔속도 20 (10) mV s^{-1} . UCN-폴리머 LBL 광애노드의 경우 PEC 테스트는 CW NIR 레이저 (980nm, 5W)에서 수행되었다. Fe_2O_3 광애노드와 BiVO_4 광애노드는 각각 앞면과 뒷면에서 조사되었다.

[0101] 플라즈몬-폴리머 LBL 광애노드인 경우에, PEC 테스트는, 400 nm cut-on filter (100mW cm^{-2})를 장착한 300 W Xe 램프를 이용하여 가시광 조사 (Visible light illumination) 하에서, 각각 0.08 (0.5) M 인산 완충액 pH 8 (7) 내에서 수행되었다.

[0102] IPCE 스펙트럼은, CS130 단색화 장치 (Newport Corporation, CA, USA)를 장착한 300W Xe 아크 램프를 이용하여 20 nm 간격으로 300 nm에서 600 nm까지의 파장 범위 내에서 측정되었다. 또한, 하이브리드 필름에 증착하기 위한, anionic PSS (0.5mg/ml) 및 cationic UCN의 수용액 및 PEI 캡핑된 Ag 나노입자 (0.5 mg/ml)를 준비하였다. UCN-폴리머 LBL 광애노드인 경우에, CW NIR laser (980nm, 5W) 하에서 수행되었다. PEC 테스트는, 각각, 앞 및 뒷면에서부터 조사되었다. 전기 화학 임피던스 분광법 (EIS, Electrochemical impedance spectroscopy)은,

SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 수행되었다. Fe_2O_3 광애노드 (또는, BiVO_4 광 애노드)는 다음의 조건 하에서 분석되었다: 인가 바이어스 0.5 (-0.1) V vs. RHE, 진폭 10 (25) mV, 0.1 (0.1) Hz 내지 100 (100) kHz의 주파수. 모든 측정은 통계 분석을 위해 적어도 세 번 수행되었습니다. 광전자 화학 반응(photoelectrochemical reaction) 동안의 O_2 의 발생(Evolution)은 GC-2010 플러스 가스 크로마토그래피 (shimadzu Co., Japan)로 감지하였다.

[0103] **특성분석**

[0104] **(1) 도 2 내지 도 3**

[0105] 열수(Hydrothermal) 방법으로 합성되어진 광전극 Fe_2O_3 표면에 positive charge를 가지는 PEI와 negative charge를 가지는 POM WOCs를 LBL 방법으로 증착시켰다. 변형된 광전극 표면에 PEI가 캡핑되어진 positive charge를 띄는 Ag 나노입자를 합성하여 negative charge를 띄는 PSS 고분자를 사용하여 추가적으로 LBL 해주었다. 도 2 및 도 3에서, $\text{POM}_m\text{-Ag}_n$ 은 m층의 (PEI/PPOM)층과 n층의 (Ag/PSS)층이 쌓였음을 나타낸다.

[0106] PEI 캡핑된 Ag 나노입자는 이전 논문을 참고 및 수정하여 합성되어졌다(IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016, 116, 012009참조). 합성되어진 Ag 나노입자는 TEM과 가시광선 근적외선 분광광도계로 확인되어졌다(도면에 나타내지 않음). 10-20nm 정도의 둥근 모양 Ag 나노입자가 잘합성되어진 것을 TEM 사진을 통해 확인하였다. Ag 나노입자의 흡광 피크가 약 420nm 부근에서 나오는 것도 농도별로 확인 되어짐으로써 PEI캡핑된 Ag 나노입자가 잘 만들어짐을 확인하였다.

[0107] 도 2에서 LBL 되어진 촉매층들은 SEM 사진을 통하여 Bare에 비교하여 입자들이 잘 올라가 있음을 확인하였다(도 2의 (a)).)

[0108] 도 2에서 UV/가시광 분광분석, XPS 및 라만 스펙트럼에서, POM은 증착된 고분자 PEI, PSS와 POM WOCs과 Ag 나노입자가 성공적으로 잘 올라가 있음을 확인하였다. POM의 촉매가 CMs로 올라가 있는 경우 POM10에서는 가시광 흡수가 Bare에 비해 확실하게 높아지는 경향이 있으나, 추가적인 Ag5 촉매층이 Fe_2O_3 샘플위에 올라가면 촉매층에 의한 광차(light shielding)에 의해 전반적으로 가시광이 감소하는 경향이 있다.

[0109] 또한, XPS 데이터에서는 POM10-Ag5 촉매층에서 Ag 나노입자에 의한 Ag3d와 PSS에 의한 S2p와 POM에 의한 w4f 피크가 보임과 동시에 Fe 피크가 줄어들면서 촉매층이 완벽하게 광전극 위에 잘 올라가 있음을 확인할 수 있다. 추가적으로 POM에 의한 W-O 및 P-O 피크도 라만 분석을 통해 한번 더 촉매층이 잘 올라가 있음을 확인할 수 있다.

[0110] 도 3에 나타낸 바와 같이, Fe_2O_3 광애노드에 대해 가시광 유도 산소 발생 PEC 성능 측정하였고, 이는 가시광-하에서 CA로 측정되어졌다. POM10 촉매층을 광전극 Fe_2O_3 위에 올리게 되면 전류 밀도(current density)의 상승과 온셋 포텐셜(onset potential)이 이동되는 것을 확인하였다.

[0111] POM10 촉매층 위에 Ag5층을 쌓게 되었을 때 전류밀도가 보다 더 상승하는 것을 확인할 수 있었다(도 3의 (b)). 이는 Ag 나노입자까지 광전극의 흡수 파장대에서의 플라즈몬 증대 효과 (Plasmon enhanced effect)에 의해 전자를 효율적으로 광전극내에서 추출할 수 있어 물분해 효율을 높일 수 있음을 보여준다.

[0112] 전류밀도가 오른 이유가 Ag 나노입자의 플라즈몬 증대 효과에 의한 것을 증명하기 위해서 추가적으로 IPCE 데이터를 측정하였다. 도 3의 (c)에서 Fe_2O_3 밴드갭 에너지가 약 2.2eV 인 점을 고려하여 약 560 nm 파장까지 측정을 진행하였다. IPCE 데이터 상에서도 CA와 유사한 경향을 얻을 수 있었다. 기존 Bare에 비해서 POM10-Ag5 촉매층이 광전극상에 존재할 때 가장 높은 효율을 가질 수 있다. 이는 POM에 의한 빠른 홀 전달에 의한 전자 추출 효율증대와 Ag 나노입자의 플라즈몬 증강 효과가 증가했기 때문이다. 추가적으로, LBL 층이 변화함에 따라서도 전류밀도에는 차이가 발생하고, 촉매층이 증가함에 따라 전체적으로 전류 효율이 높아진다. 또한, IPCE 결과에서 나노입자-폴리머 LBL의 효과에서 POM WOCs에 의한 촉매 효율 증가 및 Ag 나노입자 촉매층에 의한 광수집 효과에 의해 Fe_2O_3 의 전체 물분해 효율이 높아졌음을 확인할 수 있다.

[0113] 나노입자-폴리머를 이용한 다양한 촉매층의 효율 증대에 대한 메카니즘 분석을 위해 EIS 연구를 실시하였다. “ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 7990”의 fitting 방식으로 피팅되어졌다. 도 3의 (d)에서 POM10의 경우, 양이온성 촉매 전하이동이 Bare Fe_2O_3 에 비해 좋아졌는데 이는 저항이 크게 줄었음을 의미한다. Ag 나노입자를 사용할 경우, 벌크 광전극 (bulk photoelectrode)와 관련된 R1값의 크기가 상당히 줄어드는 것을 확인할

수 있는데 이는 vis 흡수 파장대에서 플라즈몬 증강 효과에 의해 광전극의 광수집 효율이 bare에 비해 훨씬 좋아짐을 확인할 수 있는 근거가 된다.

[0114] 마지막으로, LBL 변형을 하기 전과 후에 대한 광전극의 산소 효율(faraday efficiency)도 계산되어졌다. 도 3의 (e)에서 CA, IPCE에서 기대되었던 결과처럼 산소발생은 POM촉매층과 Ag 나노입자층을 LBL 한 광전극에서 상당히 증가하였다. 각각의 양은 2, 4.5ppm이었으며, 페러데이 효율에 대해서는 약 60%, 97%가 나오는 것을 확인하였다. (RHE 1.4V) Bare의 경우 부반응이 생겨서 효율이 낮아진것으로 보여 진다. 반대로 POM과 Ag 나노입자 및 고분자 촉매층이 있을 경우 전류 대비 대부분이 산소 반응에 쓰여진 것으로 보여 진다. EIS와 GC의 모든 결과를 고려했을때, 본 발명에 의한 POM, Ag 나노입자 촉매층과 폴리머 물질을 LBL로 구성된 광전극의 효율이, 전하 이동(charge transfer), 광수집(light harvesting) 효율에 의해 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0115] 도 4에 나타난 바와 같이, 다양한 광전극에 적용 가능하다는 것을 증명하기 위해 Fe_2O_3 대신 다른 광전극에서도 촉매층과 Ag 나노입자를 LBL 기법을 이용하여 PEC 성능 측정을 진행하였다. 광전극은 promising material로 여겨지고 있고 높은 광전기화학적 효율을 보유한 $BiVO_4$ 를 모델로 정하였다. $BiVO_4$ 광전극은 literature를 통해 합성이 되어졌다(Science 2014, 343, 990 참조). 본 발명은, POM, Ag 나노입자와 폴리머를 $BiVO_4$ 광전극 표면에 증착시킬 수 있고, 참고로, POM_m-Ag_n 은 m층의 (PDDA/PPOM)층과 n층의 (Ag/PSS)층이 쌓였음을 나타낸다.

[0116] 광전극의 광촉매 효율은 앞서 실험되어진 Fe_2O_3 와 유사하게 높은 효율을 유지할 수 있다는 것을 보여주었다. LSV 결과(도면에 나타내지 않음)에서, Ag_5 NPs를 $BiVO_4$ 광전극 위에 올리게 되면 RHE 0.9V에서 Bare $BiVO_4$ 에 비해 Ag 산화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 하지만 POM 촉매를 먼저 쌓고 Ag_5 나노입자를 올린 샘플의 경우에는 산화 픽이 나타남에도 불구하고 효율은 POM 촉매만 있을 때에 비해 훨씬 높아진 것을 확인할 수 있다. 이는 POM10과 Ag_5 나노입자로 인한 시너지 효율의 증대라 보여다. 약 2시간의 CA 시험 후에도 POM10- Ag_5 샘플의 경우 높은 효율과 동시에 안정적인 모습을 보여준다(도 4의 b). 마찬가지로 촉매층에 의한 광전극 시스템내 촉매 효과와 전자 추출 효율이 높아져서 PEC 성능이 높아졌음을 증명하기 위해 IPCE 측정을 진행하였다.

[0117] 도 4의 (c)에서 POM10샘플의 경우, POM 촉매에 의해 빠른 홀 전달을 통한 전자추출 효율증대로 IPCE효율이 증가됨을 확인하였다. Ag_5 촉매까지 더해질 경우, 광전극 흡수 범위인 가시광 영역대에서 높은 IPCE 효율을 Bare에 비해 보임으로써 광수집에 의한 효율 증대까지 확인가능하였다. 본 발명에서 촉매층에 대한 효율증가는 EIS 메커니즘 연구를 통한 연구 또한 진행되어졌다. 도 4의 (d)에서, 피팅방법은 앞서 소개되어진 Fe_2O_3 와 같은 방법으로 피팅되었다. POM10- Ag_5 촉매가 올라 갈 경우, POM10 촉매에 의해 전하이동 저항(charge transfer resistance) 저항값이 크게 줄어들고 Ag_5 에 의해 벌크에 대한 저항 값도 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. IPCE와 EIS 연구를 통해 POM, Ag 나노입자 촉매층에 의해 촉매성 전자 이동(catalytic electron transfer) 및 광수집 효율이 좋아짐과 동시에 다양한 전극 위에 LBL 시스템을 자유로이 적용시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 도 5에 나타난 바와 같이, 광전극의 효율을 증대시키기 위한 방법 중 IR 빛을 VIS 빛으로 바꾸어 광전극에 적용시킬 수 있는 UCN 나노입자에 대한 연구도 LBL 기법을 통하여 진행하였다. 현재까지 진행되어진 UCN PEC 전극의 큰 단점들은 1) UCN 양을 컨트롤 해가며 올리기 어려웠다는 점 2) UCN 기반의 높은 광전극 효율을 위해서는 UCN이 광전극 뒷부분에 증착이 되어야 하는데 광전극 표면에만 증착 가능했다는 점 3) UCN의 양자전환 효율이 낮아서 활용되기 어려웠다는 한계점이 있었다. 이러한 기존의 문제점을 해결하기 위해, 본 연구진은 전하를 가지는 UCN 나노입자를 사용하여 폴리머와 LBL로 광전극에 증착시켜 PEC 성능 효율을 높이하고자 하였다. 실제로 FTO 표면에 광전극이 올라가기 때문에 IR 빛을 VIS 빛을 만들어주는 UCN의 효율극대화를 위해서는 광전극의 표면보다는 반대편에 물질을 증착 시키는 것이 효과적이다(도 5의 (a)).

[0119] 먼저, 육각 모양을 가지는 UCN은 thermal expansion 과정을 통해 만들어졌으며 $NaYF_4$ 를 사용한 코어-셸 구조를 가진다. 도 5의 (b)에서 IR 빛을 사용하여 IR 이미지에 의한 발광과 PL 강도를 확인할 수 있었고 XPS분석을 통한 물질의 성분까지 확인할 수 있었다.

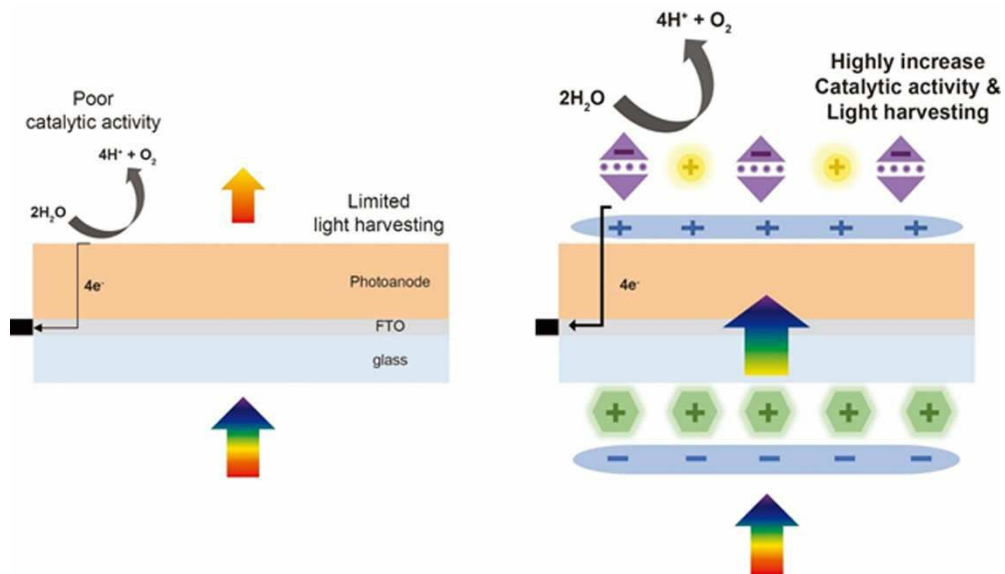
[0120] 특성 분석을 위한 측정을 마치고 우리는 LBL 방법을 통하여 FTO 뒷면에 O_2 플라즈마를 처리 후 UCN과 폴리머를 LBL을 통하여 쉽게 전극을 제작하였다. 합성되어진 UCN, Ag 나노입자와 폴리머를 사용하여 FTO뒷면에 다양한 방법으로 LBL을 시도할 수 있다(도 1 및 도 5).

[0121] 도 5의 (c)에서 FTO 뒷면에 올라가는 UCN의 양을 증가시켜 효율을 높이기 위해 폴리머 층인 (PEI/PSS)5을 쌓고 UCN과 PSS를 교차로 쌓아올렸고 이 때의 효율이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다.

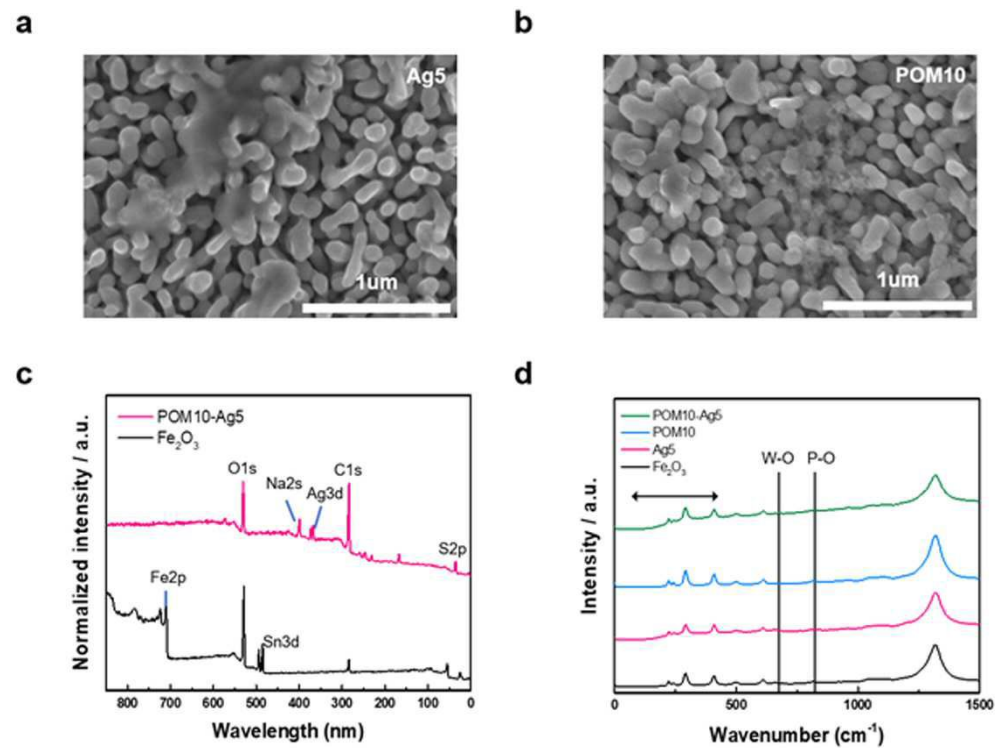
- [0122] (PEI/PSS)5층의 유무와 함께 UCN/PSS/Ag/PSS 층수에 따른 실험도 진행되어졌다. 기본적으로 (PEI/PSS)5층을 기반으로 한 UCN, Ag LBL 샘플의 강도가 가장 강했고 그 중에서도 5층의 효율이 가장 좋다. UCN과 Ag의 층수가 높아지면 Ag 자체의 전자 소멸(electron quenching)로 인해 효율 감소가 일어났다고 추측해볼 수 있겠다. 이러한 실험 결과를 근거로, 본 발명은, POM WOCs가 올라간 광전극 뒤에 (PEI/PSS)5 폴리머층과 (UCN/PSS/Ag/PSS)5를 기반으로 하는 광전극을 제작하였다. 도 5의 (d)에서, (PEI/PSS)5 폴리머 층을 포함한 교차로 쌓인 UCN/Ag 층은 효율적으로 IR 빛을 Vis 빛으로 전환시켜 광전극의 효율을 높였다. 도 5의 (e)에서 POM5만 광전극에 증착되었을때 Bare에 비해 증가되는 전류는 POM자체의 전기화학적 반응이라고 판단되어진다. 하지만 이 효율 차이는 (PEI/PSS)5-(UCN/PSS/Ag/PSS)5 층을 쌓은 후의 광전기화학적 효율 차이에 비해 훨씬 낮은 값으로써 본 시스템에서 높은 효율을 가지는 UCN 기반의 광전극을 제작할 수 있다.
- [0123] 도 5의 (f) 에서 Bare에 비해서 1.23V vs RHE 및 1.4V vs RHE에서 효율이 증가된 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로 다양한 광전극 소재에 적용을 위해 BiVO4 위에도 각 폴리머, UCN, Ag, POM층을 쌓아 효율이 증가하였고, (PEI/PSS)5를 기반으로 쌓인 (UCN/PSS/Ag/PSS)5층과 POM 물분해 촉매에 의한 효율증가는 Bare에 비해 온셋 포텐셜(onset potential)을 앞당기고 전류 밀도(current density)를 훨씬 증가시킬 수 있다.
- [0124] 다양한 나노입자와 폴리머를 활용하여 광전극의 효율을 높이는 연구는 광전극의 효율을 결정하는 여러가지 요소를 개별로 설명하는 것이 아닌 한시스템에 포괄적 설명이 가능하다는 점 광전극의 효율을 극대화시켰다는 점에서 지속적인 연구가 가능한 가능성을 제시하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, 광전극의 효율을 결정하는 요소에는 수집(harvesting), 전자 수송/이동(electron transport/transfer) 등이 있다. 광전극 자체의 낮은 흡수계수(low absorption coefficient), 빠른 재조합(fast recombination of photogenerated excitons), 늦은 물산화동력학(slow water oxidation kinetic), 광부식(photocorrosion)으로 인해 광전극은 온전한 효율을 가지지 못하기에 이러한 요소들의 포괄적인 개발이 필수적인 상황이다. 본 발명은, 광전극 표면에서의 광전극효율을 증가시키기 위해 POM 물산화 촉매(water oxidation catalyst)와 Ag 나노입자와 폴리머를 LBL 기반으로 쌓아 광전극표면/전해질의 전자 이동(electron transfer) 효율을 크게 증가시키고 동시에 플라즈몬 증강 효과를 더하여 광촉매 수집 성능(photocatalytic harvesting performance)를 끌어올릴 수 있음을 보여주었다. LBL시 접착제 역할로 사용된 폴리머는 엑시톤(exciton)의 재조합(recombination)을 패시베이션시켜 안정성을 상당히 높일 수 있음으로써 한 광전극 시스템안에서 총체적인 효율 증가를 기대할 수 있었다. 또한, 기존에는 실질적으로 광전극에 적용하기 힘들었던 UCN과 같은 IR 광을 가시광 영역의 빛으로 바꾸어 주는 나노입자를 Ag 나노입자 입자와 함께 LBL 기법으로 쉽게 광전극에 적층할 수 있었고 그 전환 효율을 크게 끌어올림으로써 수집 효율증대에 크게 기여할 수 있음을 증명하였다. 종합적으로, 다양한 나노입자와 폴리머를 이용함으로써 광전극의 포괄적인 효율 증가가 가능하고, 쉽고 간단한 LBL 기반 광전극시스템에 다양한 나노입자와 폴리머를 사용하게 되면 앞으로의 신규하고 상당한 효율을 가지는 광전기화학적 전극을 제공할 수 있다.
- [0125] 본 발명은, 광전극 효율을 직접적으로 결정하는 요소들(광수집, 전자 수송/이동)을 합리적으로 증가시키기 위한 나노입자와 폴리머가 광애노드 표면에 LBL 방식으로 조립하여 제조하였고, 광애노드는 기존의 표면 패시베이션(surface passivation)을 통한 효율 증대보다는 전자수송/이동 효율을 크게 증가시켜 전반적으로 우수한 성능을 갖는 광전극 및 광전지를 제공할 수 있다.
- [0126] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

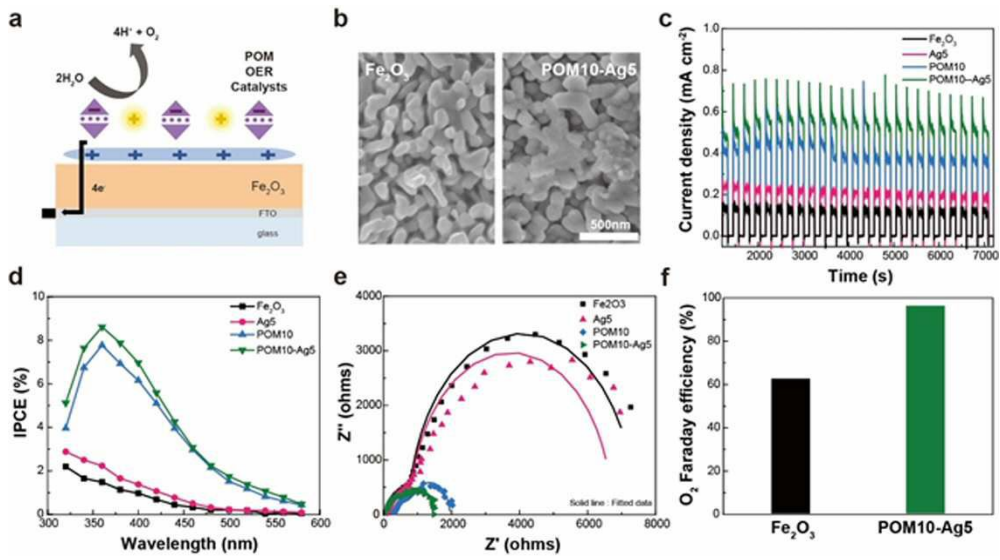
도면1



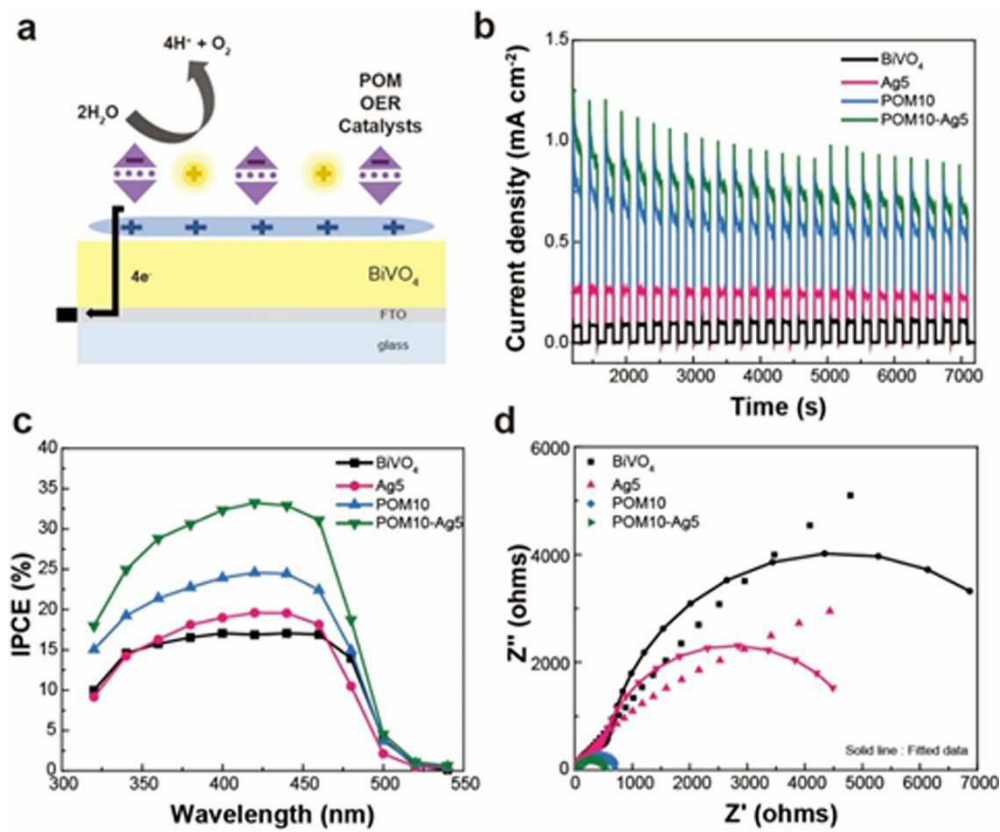
도면2



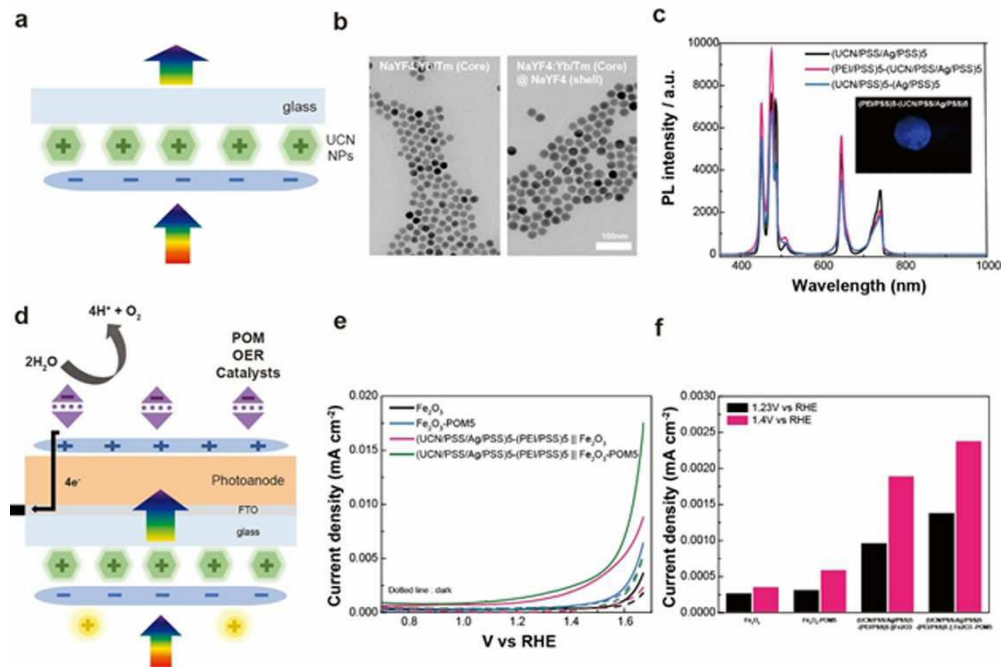
도면3



도면4



도면5



도면6

