



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0073676
(43) 공개일자 2019년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01) C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
C02F 2001/46142 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0174743
(22) 출원일자 2017년12월19일
심사청구일자 2017년12월19일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김준동
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 15, 230
4동 1001호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)
파텔 말케시쿠마르
인천광역시 연수구 해송로 70, 210동 903호(송도
동, 송도웰카운티2단지)
(74) 대리인
특허법인가산

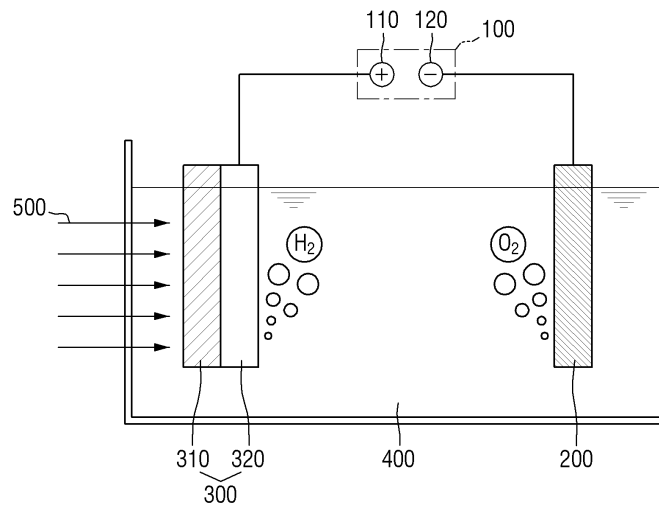
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 해수 분해 전극, 그 제조 방법 및 해수 분해 장치

(57) 요약

해수 분해 전극, 그 제조 방법 및 해수 분해 장치를 제공한다. 상기 해수 분해 장치는 전원부의 음극과 연결되고, 해수에 침지되어 산소를 생성하는 카운터 전극 및 상기 전원부의 양극과 연결되고, 상기 해수에 침지되고, 빛이 입사되어 수소를 생성하는 워킹 전극을 포함하되, 상기 워킹 전극은 투명 전도체와, 상기 투명 전도체와 결합되고, 커켄달 보이드(Kirkendall void)를 포함하는 산화 코발트 필름을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 2103/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201502440002

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자사업

연구과제명 산화물 반도체 기반의 투명 태양전지를 이용한 창조적 생태에너지 순환시스템

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201302400002

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 투명 전도체 나노 렌즈를 이용한 태양전지 성능 향상 기술개발(RCMS)

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

전원부의 음극과 연결되고, 해수에 침지되어 산소를 생성하는 카운터 전극; 및
상기 전원부의 양극과 연결되고, 상기 해수에 침지되고, 빛이 입사되어 수소를 생성하는 워킹 전극을 포함하되,
상기 워킹 전극은 투명 전도체와,
상기 투명 전도체와 결합되고, 커켄달 보이드(Kirkendall void)를 포함하는 산화 코발트 필름을 포함하는 해수 분해 장치.

청구항 2

제1 항에 있어서,
상기 산화 코발트 필름은 Co_3O_4 를 포함하는 해수 분해 장치.

청구항 3

제1 항에 있어서,
상기 카운터 전극은 Pt를 포함하는 해수 분해 장치.

청구항 4

제1 항에 있어서,
상기 산화 코발트 필름은 반투명한 해수 분해 장치.

청구항 5

제1 항에 있어서,
상기 산화 코발트 필름의 두께는 10 내지 500nm인 해수 분해 장치.

청구항 6

제1 항에 있어서,
상기 투명 전도체는 FTO(Fluorine-doped tin oxide), ITO(Indium tin oxide) 및 금속 나노선 중 적어도 하나를 포함하는 해수 분해 장치.

청구항 7

제1 항에 있어서,
상기 워킹 전극은 표면에 부산물을 생성하는 해수 분해 장치.

청구항 8

제7 항에 있어서,
상기 부산물은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 해수 분해 장치.

청구항 9

투명 전도체; 및

상기 투명 전도체와 접하고, Co_3O_4 을 포함하는 광촉매층을 포함하되,

상기 광촉매층은 커켄달 보이드를 포함하는 해수 분해 전극.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 투명 전도체와 접하는 투명 기판을 더 포함하는 해수 분해 전극.

청구항 11

투명 기판을 제공하고,

상기 투명 기판 상에 코발트 필름을 증착하고,

상기 코발트 필름을 급속 열처리하여 커켄달 디퓨전을 이용하여 Co_3O_4 를 포함하는 산화 코발트 필름을 형성하는 것을 포함하는 해수 분해 전극 제조 방법.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 코발트 필름은 제1 두께이고,

상기 산화 코발트 필름은 제1 두께보다 큰 제2 두께인 해수 분해 전극 제조 방법.

청구항 13

제11 항에 있어서,

상기 급속 열처리는 제1 및 제2 구간을 포함하고,

상기 제1 구간은 제1 온도에서 수행되고,

상기 제2 구간은 상기 제1 온도보다 높은 제2 온도에서 수행되는 해수 분해 전극 제조 방법.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 급속 열처리는 제1 및 제2 구간을 포함하고,

상기 제1 구간은 상온에서 중간 온도까지 온도를 상승시키고,

상기 제2 구간은 상기 중간 온도에서 최대 온도까지 온도를 상승시키는 해수 분해 전극 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해수 분해 전극, 그 제조 방법 및 해수 분해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광을 이용한 해수 분해에 의한 수소 발생은 에너지 생성 및 저장을 만족시키는 수소 경제에 매우 유망한 접근이다. 태양광은 고도로 순수한 수소를 발생시켜 오염물 없이 전력을 생성할 수 있다. 담수와 달리, 해수는 본질적으로 25°C 에서 33.9 mS/cm 의 전도 특성 및 pH 6.44의 중성의 성질을 가지고 있다. 따라서, 광전기 화학 전지(photoelectrochemical cell, PECC)를 기반으로 한 해수로부터의 수소 생산은 녹색 경제를 실현하는 방법으로 각광받고 있다.

[0003] 실질적인 태양광 기반 수소 생산을 실현하기 위해, 해수 PECC(sea water PECC, SW-PECC)는 지구상에 풍부한 물질을 이용하고, 높은 광활성(photoactivity), 낮은 비용, 무독성, 좁은 밴드갭 및 강력한 화학적 안정성을 가지고 있

다. 이러한 시도는 BiVO_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 및 WO_3 와 같은 금속 산화물을 SW-PECC의 광양극(photoanode)으로 사용하는 방법으로 수행되어 왔다. 이러한 금속 산화물은 Co-Pi , C_3N_4 및 RhO_2 와 같은 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 촉매에 의한 보호되어 작동 전극(working electrode)에서 염소 가스를 발생시키고 Pt 상대 전극에서 수소를 발생시킨다. 그러나, 더욱 효과적인 설계는 광활성 작용 전극에서 수소 발생을 달성하는 것이다.

[0004] 수많은 금속 산화물 중에 Co_3O_4 는 지구 상에 풍부한 물질이고, 높은 흡수 계수를 가지고 있다. 나아가, 고유 p형 전도성 Co_3O_4 는 1.5eV 및 2.2eV의 직접적인 이중 밴드 갭을 갖는다.

[0005] 상술한 광전 속성에 대한 장점과 같이 Co_3O_4 는 또한, 산소 발생 반응(OER) 및 수소 발생 반응(HER, Hydrogen evolution reaction)의 물 분해 반응에 대한 훌륭한 전기 화학적 촉매 특성도 가지고 있다. 이러한 2가지 특성(OER 및 HER)은 Co_3O_4 /그래핀(graphene), Co_3O_4 /탄소 섬유(carbon fiber) 및 $\text{NiCo}/\text{NiCoO}_x$ 이중구조에 의해서 입증되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제 10-2017-0107642호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 동작 성능이 향상된 해수 분해 장치를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 동작 성능이 향상된 해수 분해 장치에 포함되는 해수 분해 전극을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 동작 성능이 향상된 해수 분해 장치에 포함되는 해수 분해 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 분해 장치는 전원부의 음극과 연결되고, 해수에 침지되어 산소를 생성하는 카운터 전극 및 상기 전원부의 양극과 연결되고, 상기 해수에 침지되고, 빛이 입사되어 수소를 생성하는 워킹 전극을 포함하되, 상기 워킹 전극은 투명 전도체와, 상기 투명 전도체와 결합되고, 커켄달 보이드(Kirkendall void)를 포함하는 산화 코발트 필름을 포함한다.

[0012] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 분해 전극은 투명 전도체 및 상기 투명 전도체와 접하고, Co_3O_4 를 포함하는 광촉매층을 포함하되, 상기 광촉매층은 커켄달 보이드를 포함한다.

[0013] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 분해 전극 제조 방법은 투명 기판을 제공하고, 상기 투명 기판 상에 코발트 필름을 증착하고, 상기 코발트 필름을 급속 열처리하여 커켄달 디퓨전을 이용하여 Co_3O_4 를 포함하는 산화 코발트 필름을 형성하는 것을 포함한다.

[0014] 기타 실시예들의 구체적 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0016] 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치는 높은 효율로 수소를 발생시키고 자원 획득을 할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 전극 제조 방법은 고결정성 및 투과성을 확보할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명하기 위한 개념도이다.

도 2는 도 1의 Co₃O₄ 필름을 세부적으로 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명하기 위한 개념도이다.

도 4 내지 도 6은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 전극 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1의 Co 상태와 Co₃O₄ 상태에서의 XRD(X-ray Diffraction) 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 입사광의 파장에 따른 투과도를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1의 및 비교예 1의 광양자 에너지에 따른 흡수 계수를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1의 및 비교예 1의 광양자 에너지에 따른 타우 그래프 및 $\ln(\alpha h\nu)$ 의 도함수를 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2의 구성을 설명하기 위한 개념도이다.

도 12는 본 발명의 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 타펠 기울기(Tafel slopes) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 2의 펄스광(pulsed light) 조건에서의 0.4 내지 -0.3(V vs. RHE(Reversible hydrogen electrode)) 범위의 선형주사전위법 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 15a는 본 발명의 실시예 2의 펄스광 조건에서의 0 내지 -0.8(V vs. RHE) 범위의 선형주사전위법 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 15b는 도 15a의 -0.5 내지 -0.6(V vs. RHE) 범위를 확대한 그래프이다.

도 16a는 본 발명의 실시예 2의 백색광 조건에서 -0.34(V vs. RHE)의 과전압(over potential)을 인가하였을 때의 전류 시간 특성을 도시한 그래프이다.

도 16b는 도 16a의 A 부분을 확대한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 2의 백색광 조건에서 0.58 및 0.83(V vs. RHE)의 과전압(over potential)을 인가하였을 때의 전류 시간 특성을 도시한 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시예 2의 부산물을 설명하기 위한 개념도이다.

도 19는 본 발명의 실시예 2의 다양한 입사광의 파장에 따른 전류 시간 특성을 도시한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시예 2의 -0.33(V vs. RHE)에서의 파장에 따른 IPCE(incident photon to charge carrier efficiency)를 도시한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예 2의 암전(dark) 및 빛(light) 조건에서의 $1/C^2$ 과 V의 그래프이다.

도 22는 본 발명의 실시예 2의 정상 상태(Steady-state)의 전류 전압 특성을 도시한 그래프이다.

도 23은 Co₃O₄의 이중 밴드갭의 추정 에너지 밴드 엇지를 도시한 다이어그램이다.

도 24는 본 발명의 실시예 2의 일반적인 공핍(normal depletion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 25는 본 발명의 실시예 2의 인버전(inversion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 26은 본 발명의 실시예 2의 딥 인버전(deep inversion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 27은 본 발명의 실시예 2의 과전압이 인가되었을 때의 나이퀴스트 선도(Nyquist plots)이다.

도 28은 본 발명의 실시예 2에서 -0.44 내지 -0.53(V vs. RHE)에서의 측정 및 추정 파라미터를 나타낸 표이다.

도 29는 본 발명의 실시예 2에서 획득된 부산물의 에너지분산형 스펙트럼(energy dispersive spectra, EDS)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0021] 비록 제1, 제2 등이 다양한 소자, 구성요소 및/또는 섹션들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 소자, 구성요소 및/또는 섹션들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 소자, 구성요소 또는 섹션들을 다른 소자, 구성요소 또는 섹션들과 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 소자, 제1 구성요소 또는 제1 섹션은 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 소자, 제2 구성요소 또는 제2 섹션일 수도 있음은 물론이다.
- [0022] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.
- [0023] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0025] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0026] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명하기 위한 개념도이고, 도 2는 도 1의 Co304 필름을 세부적으로 설명하기 위한 개념도이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치는 전원부(100), 카운터 전극(200) 및 워킹 전극(300)을 포함한다.
- [0029] 전원부(100)는 양극(110) 및 음극(120)을 포함할 수 있다. 전원부(100)의 양극(110)은 전류를 공급하고 전자가 들어오는 단자일 수 있다. 전원부(100)의 음극(120)은 반대로 전자를 공급하고 전류가 들어오는 단자일 수 있다. 양극(110)은 워킹 전극(300)과 연결되고, 음극(120)은 카운터 전극(200)과 연결될 수 있다.
- [0030] 해수(400)는 바다에서 직접 구할 수 있다. 따라서, 해수(400)는 지구상에 가장 풍부하고 구하기 쉬운 물질일 수 있다. 따라서, 이러한 특징들 때문에 해수(400)를 분해하여 수소 등을 얻는 방식은 미래 에너지원으로 각광받고

있다.

- [0031] 카운터 전극(200)은 해수(400)에 침지될 수 있다. 즉, 카운터 전극(200)의 적어도 일부는 해수(400)에 담겨 해수(400)와 직접 접촉할 수 있다. 카운터 전극(200)은 해수(400)와 접하는 표면에서 산소(O_2) 기체가 발생할 수 있다. 카운터 전극(200)은 전원부(100)로부터 전자를 공급받을 수 있다.
- [0032] 워킹 전극(300)도 역시 해수(400)에 침지될 수 있다. 즉, 워킹 전극(300)의 적어도 일부는 해수(400)에 담겨 해수(400)와 직접 접촉할 수 있다. 워킹 전극(300)은 해수(400)와 접하는 표면에서 수소(H_2) 기체가 발생할 수 있다. 워킹 전극(300)은 전원부(100)로부터 전류를 공급받을 수 있다.
- [0033] 워킹 전극(300)은 외부에서 입사광(500)이 도달할 수 있다. 워킹 전극(300)은 광 촉매반응을 통해서 수소(H_2) 기체를 발생시킬 수 있다. 워킹 전극(300)은 여러가지 층이 형성되어 있는 다층 구조일 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 워킹 전극(300)은 투명 전도체(310)와 산화 코발트 필름(320)을 포함할 수 있다.
- [0035] 투명 전도체(310)는 FTO(fluorine doped tin oxide), ITO(Indium tin oxide) 및 금속 나노선 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다. 투명 전도체(310)는 입사광(500)이 투과할 수 있도록 투명할 수 있다. 따라서, 입사광(500)은 투명 전도체(310)를 투과하여 산화 코발트 필름(320)에 도달할 수 있다.
- [0036] 산화 코발트 필름(320)은 Co_3O_4 를 포함할 수 있다. 산화 코발트 필름(320)은 반투명할 수 있다. 산화 코발트 필름(320)은 광촉매로서 입사광에 의해서 광반응을 수행할 수 있다. 이를 통해서 전원부(100)의 양극(110)이 공급하는 전류를 이용하여 수소(H_2) 기체를 발생시킬 수 있다.
- [0037] 도 2를 참조하면, 산화 코발트 필름(320)은 내부에 보이드(325)를 포함할 수 있다. 즉, 산화 코발트 필름(320)은 다공성(porous) 필름일 수 있다. 보이드(325)는 커켄달 보이드(Kirkendall void)일 수 있다. 이는 산화 코발트 필름(320)을 제조할 때, 커켄달 확산(Kirkendall-diffusion)을 이용하는 것에 기인할 수 있다.
- [0038] 산화 코발트 필름(320)은 반투명할 수 있다. 즉, 광학적으로 모든 입사광의 성분을 다 투과시키지는 못하지만, 일부의 파장 영역에 해당하는 입사광의 부분을 투과시킬 수 있다.
- [0039] 산화 코발트 필름(320)은 수소 발생 반응 촉매로서 매우 좋은 성능을 가질 수 있다. 또한, 산화 코발트 필름(320)은 해수 분해 성능에 대한 높은 지속 가능성을 가질 수 있다. 추후에 소개되는 여러 실험예를 통해서 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치의 특성에 대해 자세히 설명한다.
- [0040] 이하, 도 3을 참조하여, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명한다.
- [0041] 도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0042] 도 3을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 장치의 워킹 전극(300)은 투명 기관(330)을 포함할 수 있다.
- [0043] 투명 기관(330)은 유리 기관 또는 실리콘 기관일 수 있다. 투명 기관(330)은 입사광(500)을 투과할 수 있도록 투명할 수 있다. 투명 기관(330)은 투명 전도체(310)의 일면 상에 배치되고, 산화 코발트 필름(320)은 투명 전도체(310)의 타면 상에 배치될 수 있다.
- [0044] 입사광(500)은 투명 기관(330) 및 투명 전도체(310)를 투과하여 산화 코발트 필름(320)에 도달할 수 있다.
- [0045] 본 실시예는 투명 기관(330)을 통해서 산화 코발트 필름(320)을 안정적으로 형성하여 이를 그대로 워킹 전극(300)으로 사용할 수 있다. 이하, 워킹 전극(300)을 형성하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0046] 도 4 내지 도 6은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 해수 분해 전극 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.
- [0047] 먼저, 도 4를 참조하면, 투명 기관(330) 상에 투명 전도체(310)를 형성한다. 이 때, 투명 기관(330) 상에 투명 전도체(310)가 코팅된 기관도 적층 구조로 사용할 수 있다.
- [0048] 투명 기관(330) 및 투명 전도체(310)는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 아세톤 및 증류수로 초음파 처리(ultrasonication)에 의해서 클리닝될 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0049] 이어서, 투명 전도체(310) 상에 얇은 코발트 필름(320P)을 스퍼터링을 통해서 증착할 수 있다. 코발트 필름(320P)은 순수한 Co를 포함할 수 있다. 이 때, 코발트 필름은 평균적으로 제1 높이(H1)만큼 형성될 수 있다.
- [0050] 제1 높이(H1)는 예를 들어, 10 내지 300nm일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다. 제1 높이(H1)가 너무 작으면 추후 산화 코발트 필름(320)의 형성 자체가 어렵고, 제1 높이(H1)가 너무 높으면 추후에 산화 코발트 필름(320)의 투과도 및 다공성의 특징이 잘 발현되지 않을 수 있다.
- [0051] 이어서, 도 5를 참조하면, 코발트 필름(320P)을 대기상에서 급속 열처리(600)(Rapid Thermal Process, RTP)할 수 있다.
- [0052] 급속 열처리(600)는 제1 및 제2 구간의 순차적인 2개의 구간으로 나누어 진행될 수 있다. 먼저 제1 구간에서 온도를 상승시키면서 급속 열처리(600)를 수행하고, 이어서 제2 구간에서 온도를 더 높게 상승시키면서 급속 열처리(600)를 수행할 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 제1 구간의 온도는 상온에서 300℃까지 상승될 수 있다고, 제2 구간의 온도는 300℃에서 500℃까지 상승될 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다. 제1 구간 및 제2 구간은 예를 들어, 각각 5분씩 수행될 수 있다.
- [0054] 도 6을 참조하면, 산화 코발트 필름(320)이 형성될 수 있다.
- [0055] 산화 코발트 필름(320)은 커켄달 확산에 의해서 보이드(325)를 포함할 수 있다. 커켄달 확산이란 2개의 합금의 경계 사이에서 양측의 확산 속도가 다름에 따라서, 더 빨리 확산되는 금속의 내부에 보이드가 형성되는 것을 의미할 수 있다.
- [0056] 즉, 도 5의 코발트 필름(320P)과 투명 전도체(310)의 경계에서 급속 열처리(600)에 의해서 코발트 원자의 확산이 투명 전도체(310) 방향으로 일어남에 따라서 도 6과 같이 코발트 필름(320P) 내부에 보이드(325)가 형성될 수 있다.
- [0057] 이 때, 산화에 의해서 도 5의 코발트 필름(320P)이 산화 코발트 필름(320)으로 성장할 수 있다. 산화 코발트 필름(320)은 평균적으로 제2 높이(H2)를 가질 수 있다. 제2 높이(H2)는 당연히 제1 높이(H1)보다 클 수 있다. 제2 높이(H2)는 예를 들어, 10nm 내지 500nm일 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] **실시예 1-다공성 샘플(porous)**
- [0060] FTO가 코팅된 유리 기판을 투명 기판(330) 및 투명 전도체(310)의 적층 구조로 사용하였다. 이 때, 상기 적층 구조의 시트 저항은 7 Ω/□일 수 있다. 상기 적층 구조는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 아세톤 및 증류수로 초음파 처리(ultrasonication)에 의해서 클리닝되었다.
- [0061] 이어서, 상기 적층 구조 상에 순수한 지름이 4인치인 Co 타겟을 최대 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 의 DC 파워로 스퍼터링 증착하였다. 이 때, 압력은 5×10^{-6} Torr이고, 스퍼터링 가스 Ar은 5sccm로 공급되었다. 이 때, Co 필름은 최대 65.5nm의 높이를 가질 수 있다.
- [0062] 상기 Co는 10분간 550℃로 급속 열처리가 수행되어 Co₃O₄막이 형성되었다. 이 때, 급속 열처리는 5분간 상온(25℃)에서 300℃까지 먼저 열처리되고, 이후에 300℃에서 550℃로 5분간 열처리되는 2단계로 수행되었다.
- [0063] 급속 열처리 이후에 자연 냉각으로 유리기판, FTO 및 Co₃O₄ 필름의 적층 구조체가 형성되었다. 이 때, Co₃O₄ 필름의 높이는 최대 151nm일 수 있다.
- [0064] 도 7은 본 발명의 실시예 1의 Co 상태와 Co₃O₄ 상태에서의 XRD(X-ray Diffraction) 스펙트럼이다.
- [0065] 도 7을 참조하면, 실시예 1에서 증착된 Co 필름은 등축정계(cubic crystal symmetry)이다. 이러한 Co 필름이 대기상의 급속 열처리를 통해서 Co₃O₄로 완전히 변환될 수 있다. 산화 코발트 필름은 a= 8.079Å를 가지는 등축정계이다. 강화된 회절 피크(diffraction peak)는 산화 코발트 필름이 고결정질 구조(high crystalline structure)라는 것을 강하게 나타내고, 이는 필름의 퀄리티 향상을 위한 급속 열처리에 기인할 수 있다.
- [0066] $2\theta=36.91^\circ$ 에서의 강한 회절 피크는 [311] 방향에서의 Co₃O₄의 더 높은 성장율 및 2.432Å의 결정면간 거리(d-spacing)를 나타낸다. 19.06° , 31.34° , 44.88° , 55.73° , 59.43° 및 65.31° 에서의 회절 피크는 각각

(111), (220), (400), (422), (511) 및 (404) 결정 평면들과 잘 대응된다. 디바이-세러 이론(Debye-Scherrer theory)에 따라서, 189 Å의 결정질의 크기가 확장된 (311) 회절 피크에서 추정된다.

[0068] 비교예 1-표면의 형태가 밀집된 샘플(dense)

[0069] 금속 열처리를 더 길게 하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다. 금속 열처리가 더 길어짐에 따라서, 산화 코발트 필름의 높이는 160nm로 더 높아지고, 표면의 형태는 더욱 밀집될 수 있다.

[0071] 실험예 1

[0072] 실시예 1 및 비교예 1의 광학 특성을 확인하기 위해서 입사광의 파장에 따른 투과도를 측정하였다.

[0073] 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 입사광의 파장에 따른 투과도를 도시한 그래프이다. 도 8에서 실시예 1은 "porous"로 표시되고, 비교예 1은 "dense"로 표시될 수 있다.

[0074] 도 8을 참조하면, 2개의 광학 밴드 갭에 대응하는 2개의 광학적 전이(optical transitions)가 나타난다. 실시예 1 및 비교예 1은 반투명할 수 있다.

[0075] 산화 코발트 필름은 가시광선 영역에서 높은 흡수를 나타낸다. 실시예 1 및 비교예 1의 흡수계수 α 는 $\alpha = (1/d) \ln((1-R)^2/T)$ 의 관계식에 의해서 계산될 수 있다. 이 때, d 및 R 은 각각 두께 및 반사도이다.

[0076] 도 9는 본 발명의 실시예 1의 및 비교예 1의 광양자 에너지에 따른 흡수 계수를 도시한 그래프이다.

[0077] 도 9를 참조하면, 계산된 α 가 광양자 에너지($h\nu$)의 함수로 도시된다. 여기서, h 와 ν 는 각각 플랑크 상수 및 광자 주파수이다. 산화 코발트 필름은 $h\nu$ 가 1.5 eV 보다 클 때 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 보다 큰 α 값을 가지므로 200nm는 태양 광의 가시광 스펙트럼을 흡수하기에 충분하다는 것을 알 수 있다.

[0078] 도 10은 본 발명의 실시예 1의 및 비교예 1의 광양자 에너지에 따른 타우 그래프(Tauc plot) 및 $\ln(\alpha h\nu)$ 의 도함수를 도시한 그래프이다. 산화 코발트 필름의 밴드 갭 E_g 는 타우 그래프 또는 도함수에 따라서 측정될 수 있다. 도 10을 참조하면, 두가지 방법 모두 유사한 E_g 값을 제공할 수 있다.

[0079] 실시예 1 및 비교예 1은 2개의 직접적인 밴드 갭($E_{g1} = 1.5 \text{ eV}$ 및 $E_{g2} = 2.3 \text{ eV}$)을 나타내고, 이는 기존에 보고된 값과 동일하다.

[0080] 실시예 1 및 비교예 1은 E_{g1} 은 모두 약 1.5eV로 동일함에 반해, 실시예 1의 E_{g2} 값은 약 2.3eV로 비교예 1의 약 2.2eV보다 조금 높을 수 있다.

[0082] 실시예 2

[0083] 도 11은 본 발명의 실시예 2의 구성을 설명하기 위한 개념도이다.

[0084] 도 11을 참조하면, 워킹 전극(300)은 FTO/유리의 적층 구조 상에 150nm의 Co_3O_4 가 형성된 구조가 채용되고, 전압 측정을 위한 기준 전극(700)은 은-염화은 전극(Ag/AgCl electrode)으로 하였다. 기준 전극(700)은 전원부(100)의 양극(110)에 연결되고, 해수(400)에 침지될 수 있다. 카운터 전극(200)은 백금 거즈(platinum gauze, Pt)로 하였다.

[0085] 측정된 전압(V vs. Ag/AgCl)은 네른스트 관계식(Nernst relation, $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E^\circ_{\text{Ag/AgCl}}$)에 의해서 리버서블 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE) 스케일로 변환되었다. 상기 네른스트 관계식에서, E_{RHE} 는 (vs. RHE)로 변환된 전압이고, $E^\circ_{\text{Ag/AgCl}}$ 은 25 °C에서 0.210V이고, $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 은 Ag/AgCl 기준에 대한 측정된 전압이다.

[0087] 비교예 2

- [0088] 상기 실시예 2의 워킹 전극에 Co_3O_4 필름이 없이 FTO만 포함된 워킹 전극을 채용한 것을 제외하면 실시예 2와 동일하게 하였다.
- [0090] **비교예 3**
- [0091] 상기 실시예 2의 워킹 전극에 상용 Pt 거즈만 포함된 워킹 전극을 채용한 것을 제외하면 실시예 2와 동일하게 하였다.
- [0093] **실험예 2**
- [0094] 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 수소 생성 반응(HER) 활동성을 측정하기 위해서 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV) 측정을 수행하였다.
- [0095] 도 12는 본 발명의 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 선형주사전위법 측정 결과를 도시한 그래프이다. 도 12는 음극 방향에서 분극 곡선(iR 보정)을 도시한다.
- [0096] 도 12를 참조하면, 실시예 2는 850 mV의 시작 전위의 매우 높은 활동성을 보여준다. 20 mA/cm^2 의 HER 전류 밀도를 획득하기 위해서, 실시예 2는 해수 분해를 위해서 960 mV의 약간의 과전압(overpotential)을 가진다. 이 값은 상용 Ti 호일(1400 mV @ 20 mA/cm^2)의 성능보다 매우 향상된 값이고, 촉매 기반의 RuCoMo(overpotential ~ 700 mV @ 20 mA/cm^2)와 근접한 값이다.
- [0097] 이렇게 달성된 실시예 2의 HER 활동성은 수소를 생산하기 위해 고전압 값(2.1V-4.5V)이 필요한 해수로부터의 수소 생산 또는 소금물의 전기분해에 매우 유리하게 작용할 수 있다.
- [0098] 도 13은 본 발명의 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 타펠 기울기(Tafel slopes) 측정 결과를 도시한 그래프이다. 도 13은 타펠 방정식 즉, $\eta = b \log(j) + c$ 에 의해서 도시되었다. 여기서, b는 타펠 기울기(Tafel slope)이다.
- [0099] 도 13을 참조하면, 비교예 3, 비교예2 및 실시예 2의 계산된 타펠 기울기는 각각 85, 183 및 20 mV/dec이다. 이는, 실시예 2의 높은 HER 활동성을 의미할 수 있다. 속도 결정(rate determining)에 따르면, 120, 40 또는 30mV/dec의 타펠 기울기는 각각 볼머(Volmer), 헤이로프스키(Heyrovsky) 또는 타펠(Tafel) 단계로 추정된다.
- [0100] 실시예 2의 측정된 20mV/dec의 타펠 기울기는 수소를 생성하는 2개의 양성자의 순방향 재조합을 의미하는 매우 뛰어난 규모이다. 볼머 타펠 메커니즘(Volmer-Tafel mechanism)에서, 25 °C에서의 30 mV/dec의 제한적인 값은 실시예 2의 Co_3O_4 의 강력한 촉매 효과를 나타낸다. 이러한 다공성 Co_3O_4 전극을 이용한 HER 촉매 해수 분해는 Co/Co₃O₄의 이중 접합의 형태에서의 과전압의 감소가 더욱 기대된다.
- [0102] **실험예 3**
- [0103] 자연 해수에서의 전기 화학적으로 액티브한 실시예 2의 광활성(photoactivity)을 확인하기 위해서 펄스광(pulsed light, 100 mW/cm^2) 조건에서의 선형주사전위법을 측정하였다. 상기 측정의 스캔 속도는 25 mV/s이다.
- [0104] 도 14는 본 발명의 실시예 2의 펄스광조건에서의 0.4 내지 -0.3(V vs. RHE) 범위의 선형주사전위법 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- [0105] 도 14를 참고하면, 획득된 -0.32 V vs RHE에서의 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 광전류 밀도(J_{Photo})는 Co_3O_4 물질의 높은 흡수 계수, 적합한 밴드 갭 및 가능한 광생성 전하의 분리 특성에 의해서 얻어질 수 있다.
- [0106] 도 14에서는 다공성Co304 필름에 의한 촉매 작용 또는 전기적인 특성을 확인할 수 있다.
- [0107] 도 15a는 본 발명의 실시예 2의 펄스광 조건에서의 0 내지 -0.8(V vs. RHE) 범위의 선형주사전위법 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 15b는 도 15a의 -0.5 내지 -0.6(V vs. RHE) 범위 부분을 확대한 그래프이다.
- [0108] 도 15a 및 도 15b를 참고하면, 실시예 2의 워킹 전극의 광 유도 HER 활동성(photo-induced HER activity)은 촉

매 및 광 흡수 능력의 결합에 기인한다. 결과적으로, 약 10 mA/cm^2 의 획득된 전류 밀도는 광 조건의 0.6 V의 과전압에서 얻어진다. 이는 실시예 2의 해수 분해에서의 광전기 화학적 활성(photoelectrochemical activity)의 전압을 의미한다.

[0110] 실험예 4

[0111] 지속적인 수소 생산을 위해서는, PEC 전지의 광화학 안정성(photochemical stability)이 중요한 문제이다. PEC 전지의 해수 분해 성능을 확인하기 위해서 크로노암페로메트리(chronoamperometry, 전류 시간 특성) 분석을 수행하였다.

[0112] 도 16a는 본 발명의 실시예 2의 백색광 조건에서 $-0.34 \text{ (V vs. RHE)}$ 의 과전압을 인가하였을 때의 전류 시간 특성을 도시한 그래프이고, 도 16b는 도 16a의 A 부분을 확대한 그래프이다.

[0113] 도 16a 및 도 16b를 참고하면, 다공성의 Co_3O_4 필름의 광전기 화학 전지(PECC)의 해수 분해를 통한 수소 발생 안정성을 확인할 수 있다. 3600 초 동안의 테스트에서 안정된 전류값 (초기전류밀도: 2.7 mA/cm^2 , 1000초 이후의 전류밀도: 1.6 mA/cm^2)을 확인하였다. 또한 광전류에 대한 안정성도 확인하였다.

[0114] 도 17은 본 발명의 실시예 2의 백색광 조건에서 0.58 및 0.83 (V vs. RHE) 의 과전압을 인가하였을 때의 전류 시간 특성을 도시한 그래프이고, 도 18은 본 발명의 실시예 2의 부산물을 설명하기 위한 개념도이다.

[0115] 도 17 및 도 18을 참고하면, 백색 부산물(800)을 동반한 수소 기포의 연속된 분출이 25 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 관측되었다. 해수 분해의 정상(steady) 조건에서, 상기 부산물은 PEC 전지의 아래에 떨어져 있었다. Co_3O_4 전극의 표면 상의 상기 백색 부산물의 축적을 방지하기 위해서 PEC 전지의 아르곤(Ar) 퍼지가 수행되었다.

[0116] 빛을 끄에 따라 확인된 획득된 전류 밀도는 2.1 mA/cm^2 의 전체 이득(net gain)을 보여준다. 상기의 광전류는 1800초 동안 매우 안정적으로 25 mA/cm^2 의 전류 밀도를 가진다. 전류 밀도는 인포트 바이어스(-0.58 vs RHE 및 -0.83 V vs RHE)에 비례한다. 0.83 V vs RHE 의 조건에서는, 매우 향상된 25 mA/cm^2 전류 밀도가 획득되고, 1800 초 동안 매우 안정되게 측정된다.

[0118] 실험예 5

[0119] 실시예 2의 워킹 전극의 IPCE(incident photon to charge carrier efficiency)를 측정하기 위해서 $\lambda = 365, 460, 520, \text{ 및 } 620 \text{ nm}$ 의 다양한 파장(λ)의 단색 광원을 사용하였다. IPCE란 광 유도 광전류와 입사 광자의 비율을 파장의 함수로 나타낸 것을 의미하고, $\text{IPCE} = (1240 \times J_{\text{Photo}} \times 100) / (\lambda \times I_{\text{Light}})$ 에 의해서 계산될 수 있다. 여기서, J_{Photo} 는 광 전류 밀도이고, I_{Light} 는 파장에 따른 빛의 강도이다.

[0120] 도 19는 본 발명의 실시예 2의 다양한 입사광의 파장에 따른 전류 시간 특성을 도시한 그래프이다.

[0121] 도 19를 참조하면, 훌륭한 광반응이 넓은 파장 빛에 거쳐 획득되고, 짧은 파장에서 큰 전류 강화가 나타난다. Co_3O_4 전극은 현재의 $\text{BiVO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 시스템의 전류 과도 현상에서 보여지는 용량성 효과(capacitive effect)와는 달리 즉각적인 전류 변화에 대해서 적은 트랩 효과를 가진다.

[0122] 도 20은 본 발명의 실시예 2의 $-0.33 \text{ (V vs. RHE)}$ 에서의 파장에 따른 IPCE(incident photon to charge carrier efficiency)를 도시한 그래프이다.

[0123] 도 20을 참조하면, IPCE 대 파장의 관계는 도 8 및 도 9에서 나타났던 투과도 및 흡수 스펙트럼과 잘 대응된다. 150 nm 두께의 다공성이고 반투명한 Co_3O_4 광음극은 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 일 때, 약 9%만큼 높은 IPCE를 보여준다. 상기 IPCE 결과는 높은 광학 흡수, 과도한 전하 발생 및 분리 때문에 Co_3O_4 광음극이 수소 발생을 향상시키는 데에 효과적임을 보여준다.

[0124] 광자의 긴 파장에서의 다공성 Co_3O_4 필름의 높은 광학 투과도 즉, IPCE는 단파장 광자에 비해 낮게 유지됩니다.

높은 투과도의 이점 때문에, Co_3O_4 광양극은 광활성 HER 촉매로 해수로부터 태양광 수소 발생을 위한 Si, InP 및 GaAs와 같은 기존의 태양 에너지 물질과 통합될 수 있다.

[0126] **실험예 6**

[0127] 실시예 2의 워킹 전극의 평활 전위(flat band potential, V_{FB}), 캐리어 농도(carrier concentration) 및 다수 캐리어의 도전형을 분석하기 위해서 모트 쇼트키(Mott-Schottky) 측정이 수행되었다.

[0128] 도 21은 본 발명의 실시예 2의 암전(dark) 및 빛(light) 조건에서의 $1/C^2$ 과 V 의 그래프이다.

[0129] 도 21을 참조하면, 분명한 2개의 구별되는 기울기가 나타나고, 이는 2개의 에너지 밴드갭에 대응된다. 상기 음수의 선형적인 기울기는 어셉터 캐리어 농도(acceptor carrier concentration, N_A) 및 V_{FB} 를 가지는 Co_3O_4 광양극의 p형 도전형을 나타낸다.

[0130] 상기 모트 쇼트키 특성의 측정은 암전 및 빛 조건에서 수행되어 광생성된 과도 캐리어에 따라 N_A 값의 변화를 유도한다. V_{FB} 및 N_A 값을 찾기 위해서, Co_3O_4 전극의 에너지 밴드갭 추정치가 존재하는 2개의 에너지 밴드갭($E_{g1} = 1.5 \text{ eV}$ 및 $E_{g2} = 2.3 \text{ eV}$)으로 사용될 수 있다.

[0131] 도 21에서는, 빛 조건의 E_{g1} 에 대한 어셉터 캐리어(N_{A1})의 큰 변화가 나타난다. 암전 조건 하에서, N_{A1} 값은 $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 반면에 빛 조건 하에서는 매우 강화된 과도 캐리어가 $N_{A1} = 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타난다. E_{g2} 의 경우는 암전 조건에서의 $N_{A2} = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 및 빛 조건에서의 $N_{A2} = 6.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 상대적으로 완화된 변화가 나타난다.

[0132] V_{FB1} 및 V_{FB2} 값은 각각 0.78 및 0.18 V vs RHE이 $E_{g1} = 1.5 \text{ eV}$ 및 $E_{g2} = 2.3 \text{ eV}$ 에 대응되는 페르미 레벨(E_F)에 할당된다.

[0133] 도 22는 본 발명의 실시예 2의 정상 상태(Steady-state)의 전류 전압 특성을 도시한 그래프이다.

[0134] 도 22를 참조하면, 전류 전압 곡선은 0.72 및 0.12 V vs RHE의 2개의 온셋 전압을 명확하게 보여주고, 이는 각각 0.78 및 0.18 V vs RHE의 V_{FB} 값에 대응한다. 이중 밴드 갭의 존재 때문에, -0.35 V vs RHE에서 0.2 mA/cm^2 의 높은 광전류가 나타나고, 0.12 V vs RHE의 제2 온셋 전압에서 빠르게 감소된다.

[0135] 도 23은 Co_3O_4 의 이중 밴드갭의 추정 에너지 밴드 엣지를 도시한 다이어그램이다. 도 23에서, E_c 및 E_v 는 각각 컨덕션 및 밸런스 밴드이다. 나아가 도 24는 본 발명의 실시예 2의 일반적인 공핍(normal depletion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이고, 도 25는 본 발명의 실시예 2의 인버전(inversion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이다. 도 26은 본 발명의 실시예 2의 딥 인버전(deep inversion) 상황의 에너지 밴드 다이어그램이다.

[0137] **실험예 7**

[0138] Co_3O_4 의 표면 상의 HER 운동력(kinetic)을 조사하기 위해서 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 분석이 수행되었다.

[0139] 도 27은 본 발명의 실시예 2의 과전압이 인가되었을 때의 나이퀴스트 선도(Nyquist plots)이고, 도 28은 본 발명의 실시예 2에서 -0.44 내지 -0.53(V vs. RHE)에서의 측정 및 추정 파라미터를 나타낸 표이다.

[0140] 도 27은 (0.44-0.53 V)의 다양한 과전압 값에서 전하 이동 저항(charge-transfer resistance, R_{ct})에 대해서 일회성 행동(one-time constant behaviors)을 보여주는 하나의 반원 궤적이다. 상기 곡선은 도 27 내에 도시된 등가 회로도에 의해서 나타날 수 있다. 여기서, R_s 및 Q 는 각각 직렬 저항 및 일정한 위상 요소(constant phase element)이다. 나이퀴스트 선도의 하나의 반 원은 운동학적 임피던스(kinetic impedance)가 HER 활동성을 제어하는 주축임을 암시한다.

[0141] 도 27에 적용된 파라미터들은 도 28의 표에 정리되어 있다. 도 27 및 도 28을 참조하면, HER 전류 J 와 R_{ct} 의 관

계는 잘 정의되어 반비례관계를 보여준다. 작은 크기의 R_{ct} 를 가짐으로써, 향상된 HER 전류 값이 획득될 수 있다. 도 28에 나타나있듯이, $3.4 \Omega/\text{cm}^2$ 의 계산된 R_{ct} 는 -0.53 V vs RHE 의 전압에서 $15.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 HER 전류 밀도가 가능하게 한다.

[0142] 이는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{FTO}$ 전극이 해수 분해의 훌륭한 HER 성능을 가지는 것을 의미한다. 명백하게, 다공성 Co_3O_4 구조는 타펠 공정(화학 탈착: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$)을 촉진시키고, 이는 볼머 헤이로프스키(Volmer-Heyrovsky) 공정보다 유리하다.

[0143] 나아가, R_s 값은 과전압의 변화와 상관없이 거의 일정(약 $24.8 \Omega/\text{cm}^2$)할 수 있다. FTO를 Ni 거품(foam)으로 교체하거나, 해수 분해 성능을 강화시키기 위해서 Co_3O_4 의 표면을 장식(decoration)함으로써, 추가적인 R_s 의 감소도 가능할 수 있다.

[0145] 실험예 8

[0146] 다시, 도 18을 참조하면, 광음극 Co_3O_4 는 타펠 반응(즉, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)을 따르고, 백금 전극은 카운터 반응($2\text{Cl}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cl}_2$)을 따를 수 있다. 해수에서의 Cl_2 의 훨씬 높은 용해도 때문에 기포는 백금 전극에서는 발견되지 않았다. 도 18의 부산물(800)을 수집하여 실리콘 웨이퍼 상에 두고 N_2 가스를 이용하여 건조하였다. 부산물(800)의 에너지분산형 스펙트럼(energy dispersive spectra, EDS)을 측정하였다.

[0147] 도 29는 본 발명의 실시예 2에서 획득된 부산물의 에너지분산형 스펙트럼(energy dispersive spectra, EDS)이다.

[0148] 도 29를 참조하면, 부산물(800)은 해수 분해 이후의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 일 수 있다. 상기 EDS 분석은 Mg 및 Ca가 각각 17.7 및 0.23 at%로 나타났다. 이는 높은 비율의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 일 수 있다. 적은 구성요소 비율(0.23%) 때문에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 구성은 무시될 수 있다. 또한, Na 및 Cl의 약 11%의 동일한 비율은 PEC 전지에서 용해된 Cl_2 를 통한 NaCl에서 기인한다.

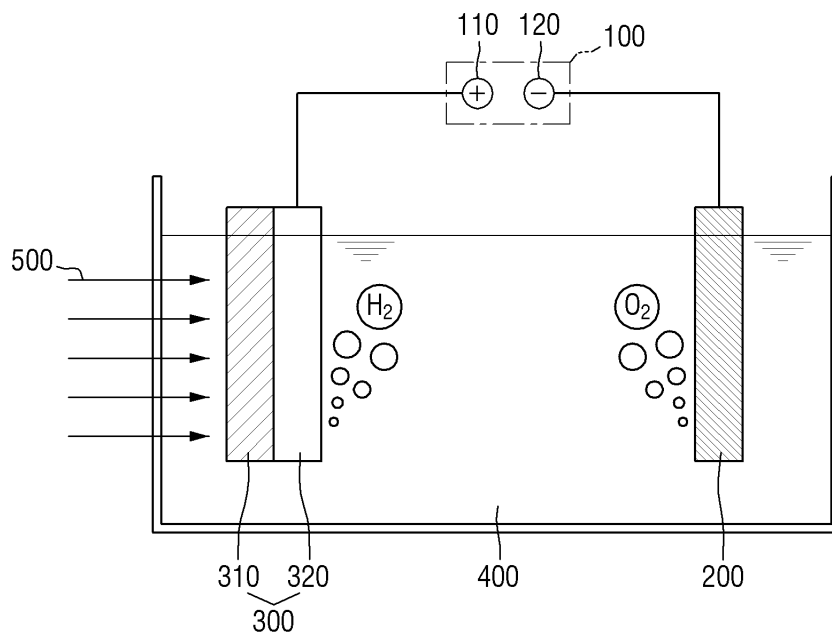
[0149] 이상 실험예 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

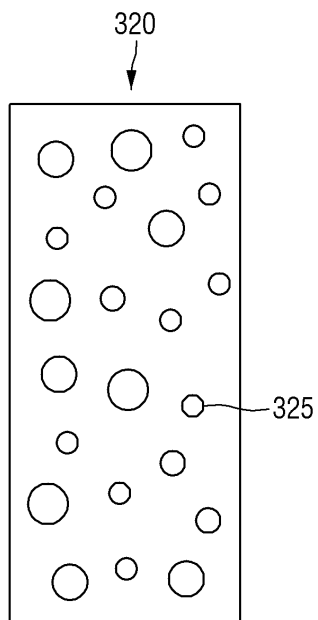
[0150] 100: 전원부 200: 카운터 전극
300: 워킹 전극 400: 해수

도면

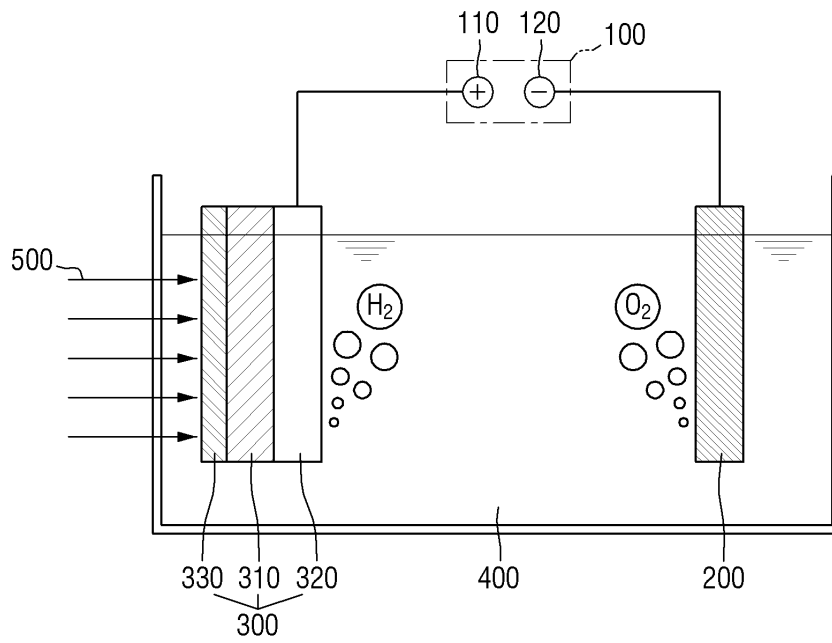
도면1



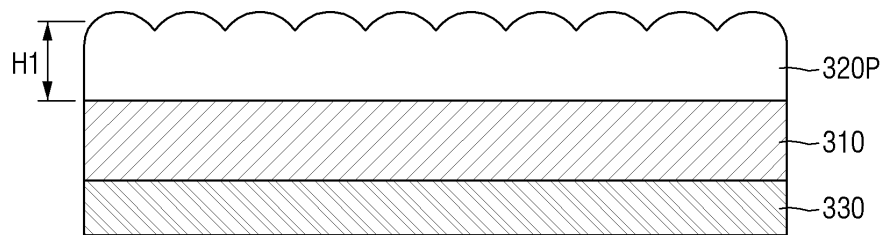
도면2



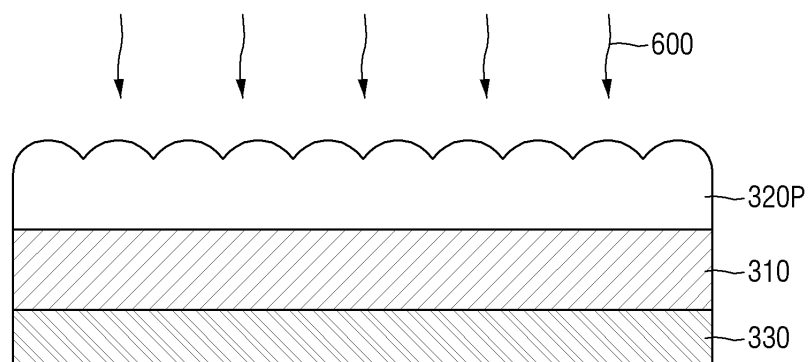
도면3



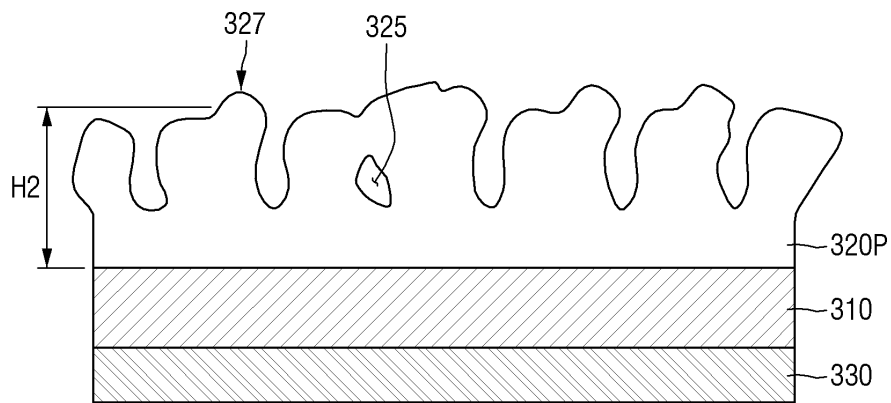
도면4



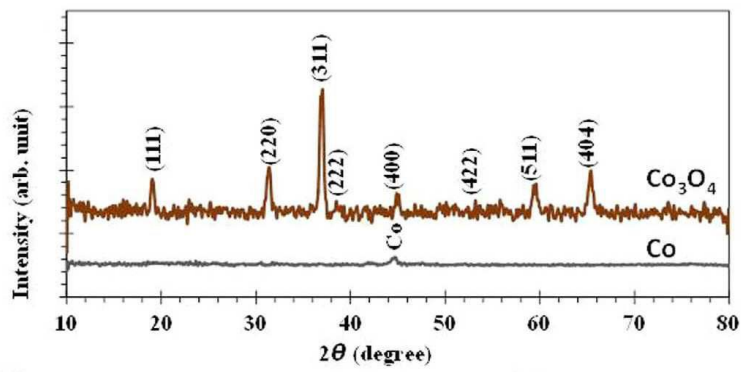
도면5



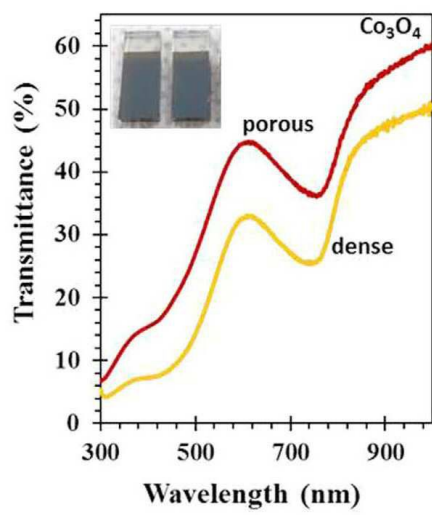
도면6



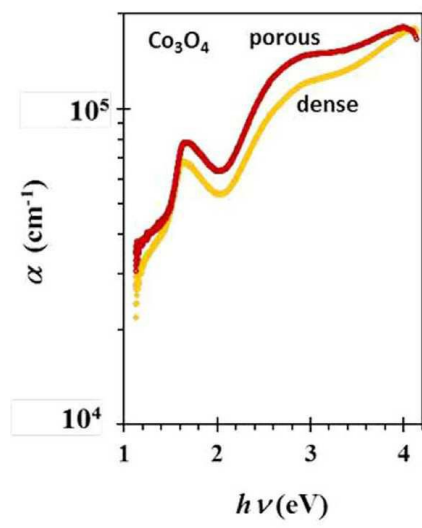
도면7



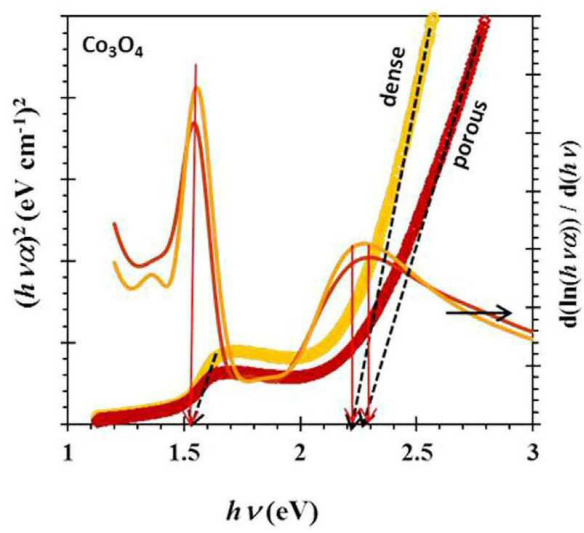
도면8



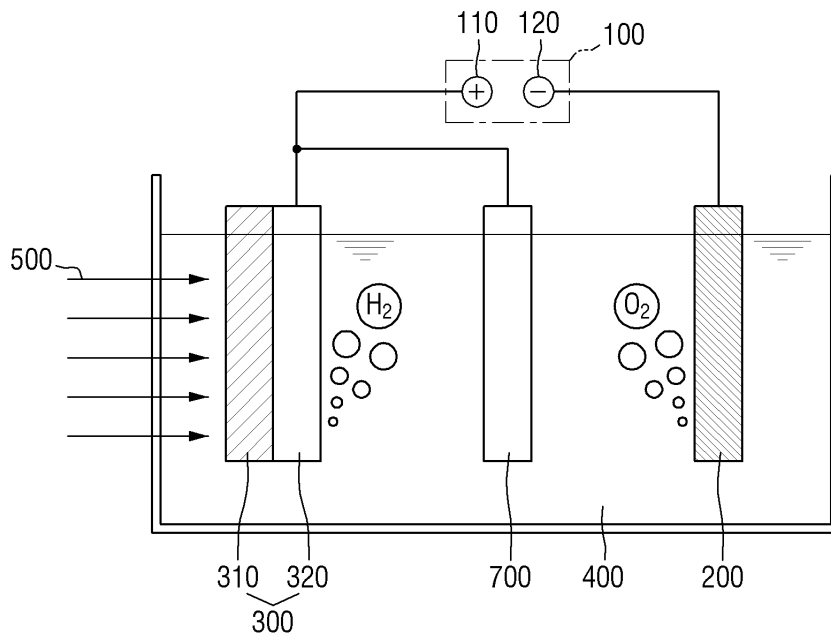
도면9



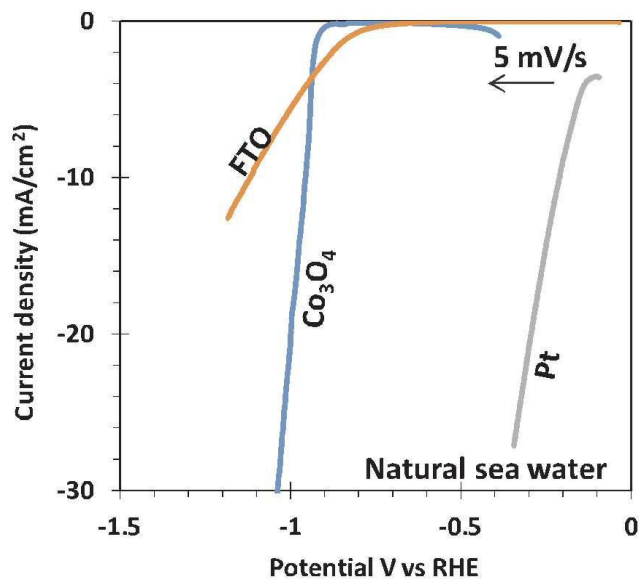
도면10



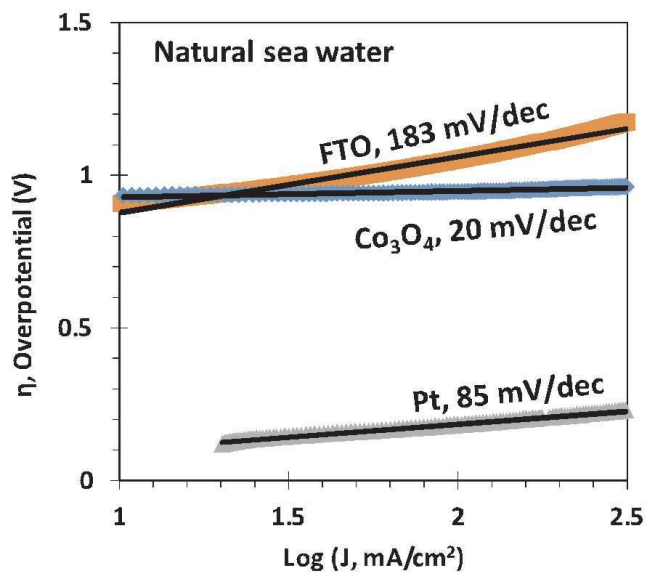
도면11



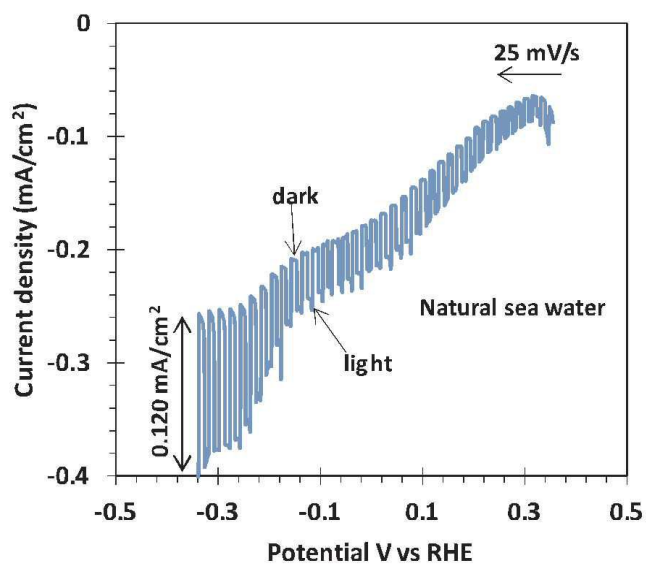
도면12



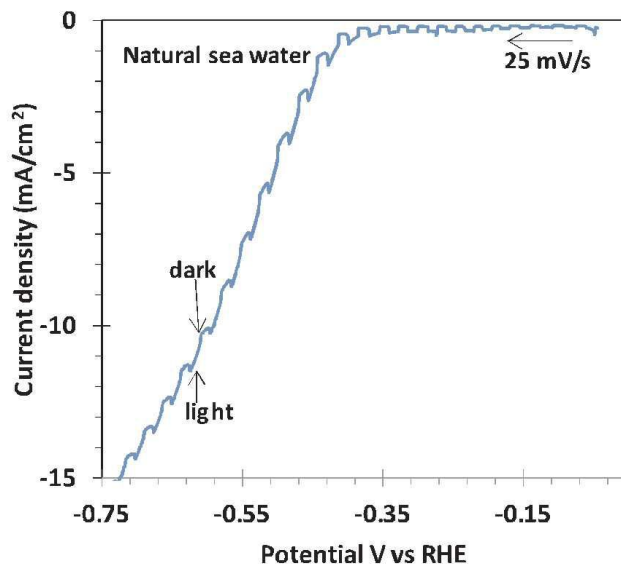
도면13



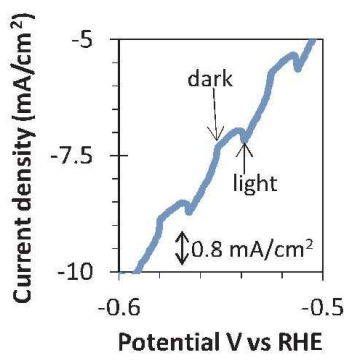
도면14



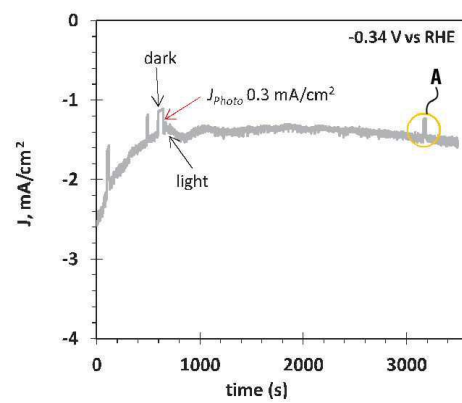
도면15a



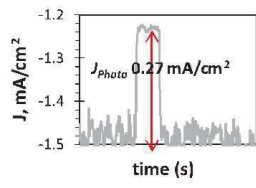
도면15b



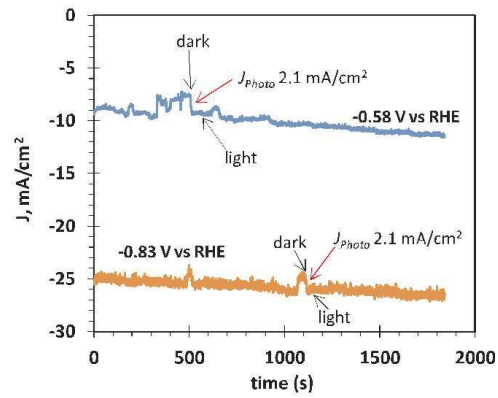
도면16a



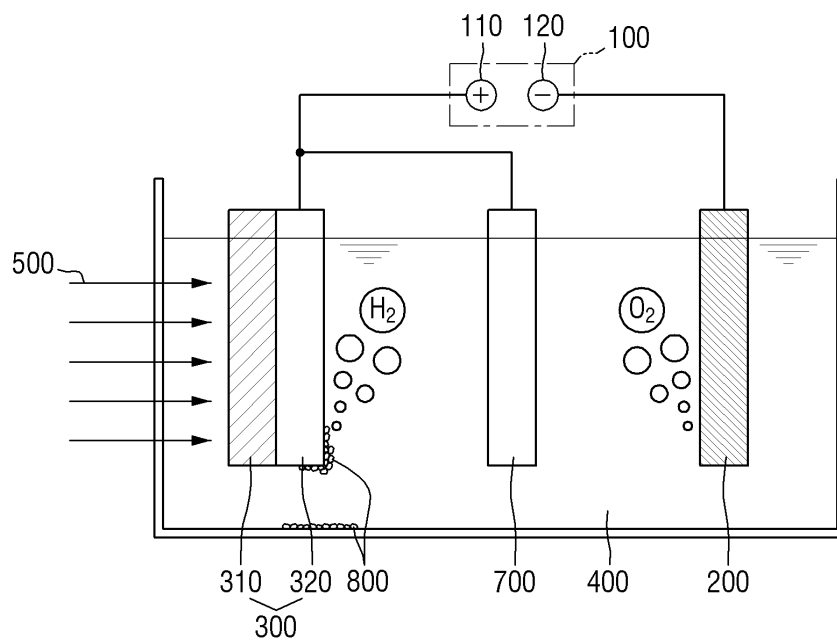
도면16b



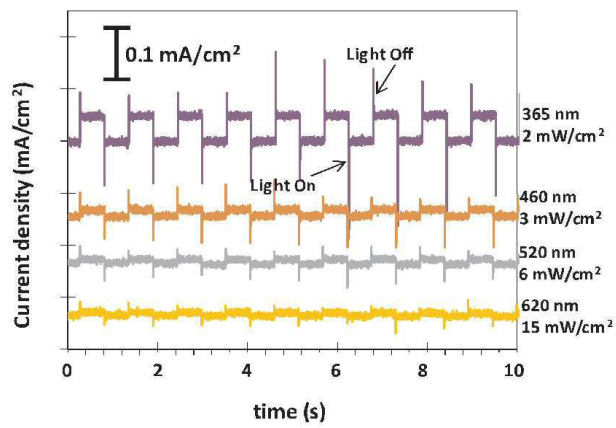
도면17



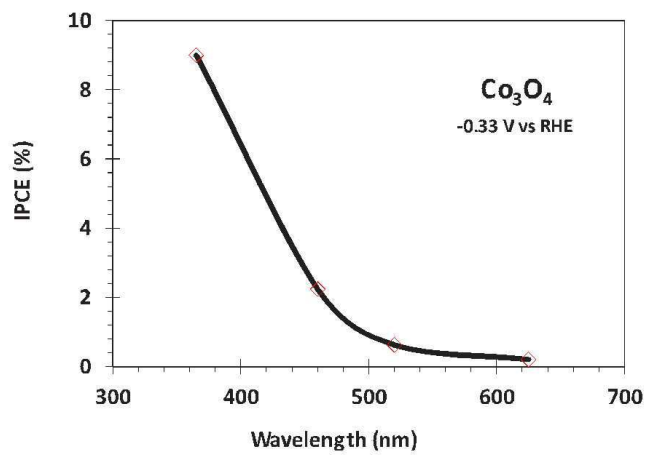
도면18



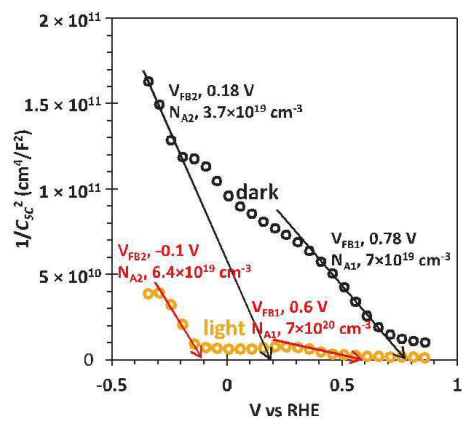
도면19



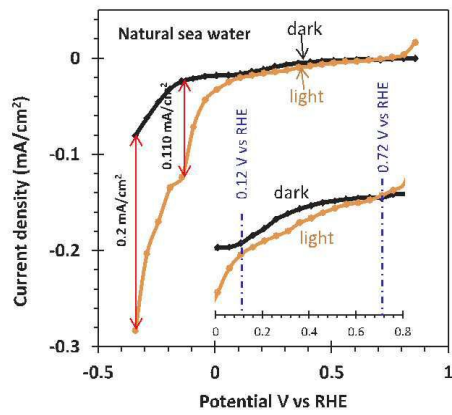
도면20



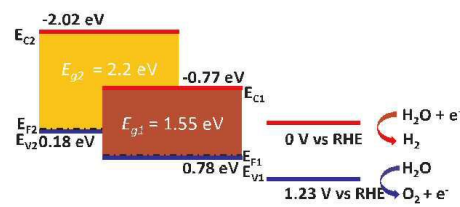
도면21



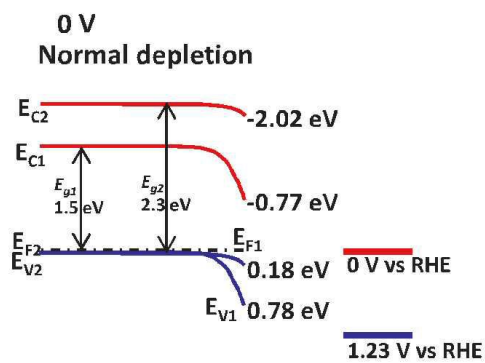
도면22



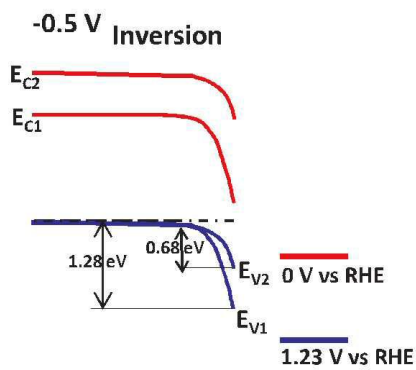
도면23



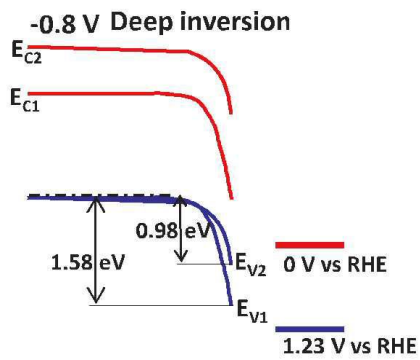
도면24



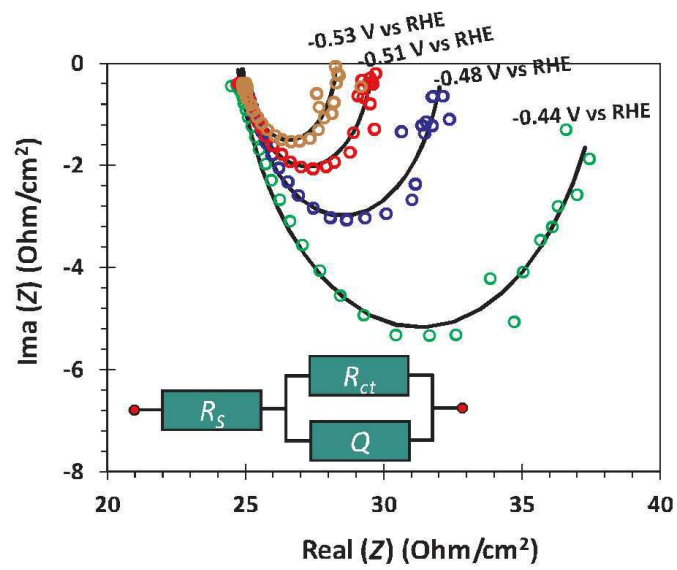
도면25



도면26



도면27



도면28

V vs RHE	J(mA/cm ²)	Rs(Ω/cm ²)	R _{ct} (Ω/cm ²)	Q(mMho/cm ²)	Q _a
-0.44	4.9	24.695	13.218	2.22	0.84
-0.48	7.8	24.890	7.234	1.81	0.88
-0.51	11.3	24.823	4.770	1.55	0.89
-0.53	15.2	24.864	3.420	1.35	0.92

도면29

