



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0127405
(43) 공개일자 2019년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0405 (2013.01)
C25B 1/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0051994
(22) 출원일자 2018년05월04일
심사청구일자 2018년05월04일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
류정기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김병수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

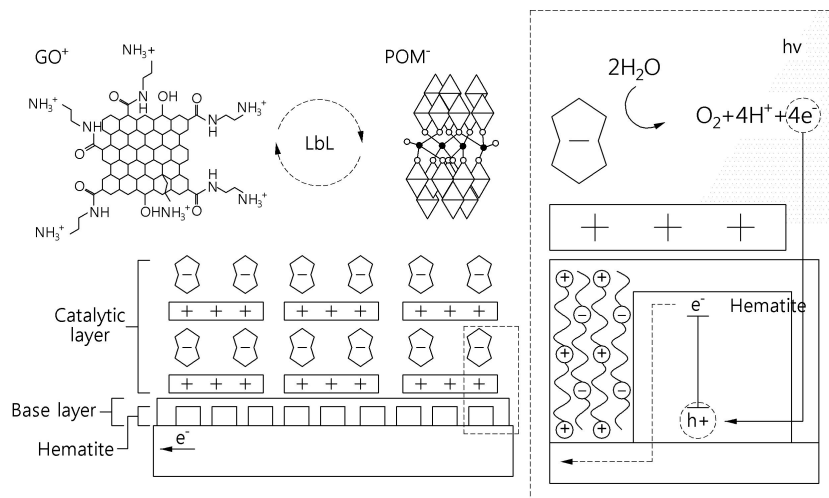
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 광전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광전기화학적 물분해 방법

(57) 요약

본 발명은, 광전극, 이의 제조방법, 및 물분해 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 반도체 물질층; 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층; 및 상기 고분자 기초층 상에 적어도 일부분에 형성된 촉매물질층;을 포함하고, 상기 촉매물질층은, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층을 포함하는 것인, 광전극, 이의 제조방법, 및 물분해 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2013.01)

C25B 11/041 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

C25B 11/0489 (2013.01)

(72) 발명자

전다솜

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최영규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최유리

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1.180014.01

부처명 울산과학기술원

연구관리전문기관 울산과학기술원

연구사업명 미래선도형 특성화사업

연구과제명 국가전력난 해소용 차세대 대용량 전력변환 및 저장시스템 개발

기 여 율 1/3

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1C1A1A02037698

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구사업

연구과제명 조립식 모듈형 인공광합성 시스템 개발

기 여 율 1/3

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M3A7B4052802

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노기술개발

연구과제명 자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발

기 여 율 1/3

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 물질층;

상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층; 및

상기 고분자 기초층 상에 적어도 일부분에 형성된 촉매물질층;

을 포함하고,

상기 촉매물질층은, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매물질층 및 상기 고분자 기초층은, 단일 또는 복수층으로 형성되고,

상기 촉매물질층, 상기 고분자 기초층 또는 이 둘은, 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막인 것인, 광전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매물질층은, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층이 1회 이상 교차 적층된 다층막이고,

상기 고분자 기초층은, 음이온성 고분자층 및 양이온성 고분자층이 1회 이상 교차 적층된 다층막인 것인, 광전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 기초층과 상기 촉매물질층이 접하는 부분은, 서로 간에 반대 전하 특성을 갖는 것인, 광전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층;

상기 고분자 기초층 상에 형성된 양이온성 전자전달물질층; 및

상기 전자전달물질층 상에 형성된 음이온성 물분해 촉매층; 을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층;

상기 고분자 기초층 상에 형성되고, (양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층)이 1회 이상 적층된 다층막;을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층 상에 형성되고, (양이온성 고분자 기초층/음이온성 고분자 기초층)이 1회 이상 적층된 다층막; 및

상기 다층막 상에 형성되고, (양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층)이 1회 이상 적층된 다층막; 을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, 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, Sr 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, 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 1종 이상을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, 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 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함하는 것인, 광전극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자 기초층은, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 고분자 기초층은, 양이온성 고분자 전해질, 음이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 12

제11항에 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)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 전자전달물질은, 그래핀, 산화그래핀 및 환원그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 촉매물질층에서 전자전달물질에 대한 물분해 촉매의 구성비는, 1 내지 100(w/w)인 것인, 광전극.

청구항 15

제1항에 있어서,

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

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 물분해 촉매는, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 및 $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 물분해 촉매층에서 물분해 촉매의 집적량(loading level)은, 0.05 mg/cm^2 이상인 것인, 광전극.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 촉매물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층을 더 포함하는 것인, 광전극.

청구항 19

제1항의 광전극을 포함하는, 광전기화학적 물분해 장치.

청구항 20

반도체 물질층을 준비하는 단계;
상기 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계; 및
상기 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계;
를 포함하는,
광전극의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,
상기 촉매물질층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계; 를 더 포함하고,
상기 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C 온도의 환원 가스 분위기에서 열처리하는 것인, 광전극의 제조방법.

청구항 22

제1항의 광전극과 물을 접촉하는 단계;
상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 물을 분해하는 단계;
및
상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계;
를 포함하는,
광전기화학적 물분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광전기화학적 물분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전기화학적 물분해 (photoelectrochemical water splitting)는 가시광선과 전기를 이용하여 물을 산소로 만드는 방법으로 물분해 과정에서 생성되는 전자는 궁극적으로 이산화탄소 환원 및 수소생성 등에 사용된다. 광전기화학적 물분해를 하기 위해서는 여러 가지의 물질이 필요하다. 예를 들어, (1) 빛을 받아 전자와 정공을 발생시킬 수 있는 반도체물질, (2) 물에서 받아들인 전자를 잘 전달해 올 수 있는 전자전달물질 및 (3) 물을 산소로 분해할 수 있는 촉매물질이다.

[0003] 자연 광합성의 원리에 기반으로 하여, 인공 광합성 연구는 반도체 물질의 광 물리 및 광전기화학적 성질에 대한 근본적인 이해 및 광합성 장치의 다양한 형태로의 실제 적용에 대해 진행되고 있다. 예를 들어, α - Fe_2O_3 (hematite), Si 및 TiO_2 와 같은 다양한 반도체 재료가, 광전기화학 전지(photoelectrochemical cell)에서 수소 및/또는 산소 발생을 위한 광전극(photoelectrode)으로 연구되어왔다. α - Fe_2O_3 는 저비용 및 가시광의 넓은 흡수범위로 인하여 태양광 물산화(solar water oxidation)를 위한 광애노드(photoanode)로 주목받고 있지만, 전하 캐리어의 빠른 재조합(fast recombination of photogenerated charge carriers, < 10 ps), 짧은 정공 확산길이(short hole diffusion length, 2-4 nm) 및 높은 필수 과전압(high requisite overpotential, 0.5-0.8

V)은, 실제 적용에서 요구되는 높은 촉매 효율 및 장기간 안정성과 같은 조건을 만족시키는데 어려움이 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 물산화 촉매 및 전하수송물질과 같은 다양한 기능적 구성 요소를 사용한 광전극이 시도되고 있다. 이러한 시도는, 물분해를 위한 각각의 물질들의 효율을 증대시키는데 집중되고 있을 뿐, 맞춤형 조립 및 정확하고 섬세한 인터페이스 엔지니어링의 중요성이 무시되고 있다. 즉, 각 물질들의 효율을 높이는 것도 중요하지만 각 물질들의 효율적인 집적 및 조립에 의한 물분해 효율 향상을 위한 연구가 더 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 다층 박막 적층법(또는, LBL 조립 방법, layer-by-layer assembly)에 의한 다층 적층체를 포함하고, 기능성 물질, 예를 들어, 촉매의 집적 효율 및 집적율이 향상되고, 반도체 물질의 밴드 가장자리 위치 (band edge position) 및 밴드 휨 정도 (band bending)등을 조절하여 광전기화학적 물산화 효율을 향상시킬 수 있는, 광전극을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 광전기화학적 물분해 장치를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 이용한 광전기화학적 물분해 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층; 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층; 및 상기 고분자 기초층 상에 적어도 일부분에 형성된 촉매물질층; 을 포함하고, 상기 촉매물질층은, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층을 포함하는 것인, 광전극에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층 및 상기 고분자 기초층은, 단일 또는 복수층으로 형성되고, 상기 촉매물질층, 상기 고분자 기초층 또는 이 둘은, 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층은, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층이 1회 이상 교차 적층된 다층막이고, 상기 고분자 기초층은, 음이온성 고분자층 및 양이온성 고분자층이 1회 이상 교차 적층된 다층막인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 기초층과 상기 촉매물질층이 접하는 부분은, 서로 간에 반대 전하 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층; 상기 고분자 기초층 상에 형성된 양이온성 전자전달물질층; 및 상기 전자전달물질층 상에 형성된 음이온성 물분해 촉매층; 을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층; 상기 고분자 기초층 상에 형성되고, (양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층)이 1회 이상 적층된 다층막; 을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층 상에 형성되고, (양이온성 고분자 기초층/음이온성 고분자 기초층)이 1회 이상 적층된 다층막; 및 상기 다층막 상에 형성되고, 양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층이 1회 이상 적층된 다층막; 을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 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, Sr 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 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 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 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 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 기초층은, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 고분자 기초층은, 양이온성 고분자 전해질, 음이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 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)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,
- [0021] 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전자전달물질은, 그래핀, 산화그래핀 및 환원그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층에서 전자전달물질에 대한 물분해 촉매의 구성비는, 1 내지 100(w/w)인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 물분해 촉매는, 음이온성이고, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 물분해 촉매는, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 및 $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 물분해 촉매층에서 물분해 촉매의 집적량(loading level)은, 0.05 mg/cm^2 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는, 광전기화학적 물분해 장치에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 상기 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계; 및 상기 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계; 를 포함하고, 본 발명에 의한 광전극을 제조하기 위한, 광전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계; 를 더 포함하고, 상기 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C 온도의 환원 가스 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극과 물을 접촉하는 단계; 상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 물을 분해하는 단계; 및 상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계; 를 포함하는, 광전기화학적 물분해 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명은, 반도체 물질층 상에 고분자 전해질로 이루어진 고분자 기초층을 도입함으로써, 반도체 물질층의 표면 거칠기를 완화하여 촉매물질층의 집적 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 촉매물질층의 집적 시 다층 박막 적층법의 적용이 가능하고, 이를 이용하여 촉매물질층에서 기능성 물질, 즉, 촉매의 집적량을 월등하게 증가시키고, 물분해 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 본 발명은, 고분자 기초층의 도입으로 반도체 물질의 밴드 가장자리 위치 (band edge position) 및 밴드 휨 정도 (band bending)등을 조정여 광전극의 성능, 예를 들어, 광전기화학적 물분해 효율을 향상시키고, 본 발명은,

다층 박막 적층법(layer-by-layer assembly)을 이용하여 쉽고 간편하게 다층 적층체로 이루어진 촉매물질층을 형성할 수 있고, 전하를 갖는 물질이라면 구조와 관계 없이 다층 적층체 형성을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 간략한 구조를 예시적으로 나타내었다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예 1의 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 TEM이미지를 나타낸 것이다.
- 도 3a 및 도 3b는, 본 발명의 실시예 1에 따라 기판 상에 $(\text{PEI}/\text{PAA})_3/(\text{GO}/\text{Co-POM})_n$ 로 증착된 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 SEM 이미지이고, 도 3c는 사진 이미지이며, 도 3d는 UV/Vis 흡수 스펙트럼이고, 도 3e 및 도 3f는 증착된 필름의 두께 및 무게를 나타낸 것이다.
- 도 4a 내지 도 4f는, 본 발명의 실시예 1에 의한 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 광전기화학적 성능을 평가를 위한 평가 시스템 및 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0038] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0039] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 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.
- [0040] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.
- [0041] 본 발명은, 광전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 다층 적층체(또는, 본 명세서에서 다층막 또는 다층 적층막으로 기재함)를 포함하고, 상기 다층 적층체는 동일하거나 또는 전하 특성, 물질 또는 이 둘에 따라 구별되는 2개 이상의 층이 1회 이상 반복적으로 교차 적층하는 다층 박막 적층법(layer-by-layer assembly)으로 형성될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 반도체 물질층; 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 기초층; 및 상기 고분자 기초층 상의 적어도 일부분에 형성된 촉매물질층; 을 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 빛을 받아 전자와 정공을 발생시킬 수 있는 반도체 물질이며, 상기 반도체 물질층은, 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, Sr, B, O 및 C의 원소; 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화

물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 금속 산화물은, BaTiO_3 , BaSnO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , VO_2 , Fe_2O_3 (또는, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Fe_3O_4 , BiVO_4 , Bi_2WO_4 , TiO_2 , SrTiO_3 , ZnO , CuO , Cu_2O , NiO , SnO_2 , CoO , In_2O_3 , WO_3 , MgO , CaO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , CeO_2 , PbO , ZrO_2 , Co_3O_4 및 Al_2O_3 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 금속 산화물은, 상기 언급한 원소로 도핑될 수 있고, 예를 들어, Sn-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ti-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, S-doped TiO_2 , C-doped TiO_2 , Mo-BiVO₄, W-doped BiVO₄ 등일 수 있다.

[0046] 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 크기를 갖는 입자를 포함하고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 900 μm ; 또는 1 nm 내지 300 μm 의 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 반도체 물질층 상에 적층되는 기능성 물질의 집적에 도움을 줄 수 있다.

[0047] 상기 반도체 물질층은, 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 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함할 수 있다.

[0048] 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 μm 미만; 10 nm 내지 900 μm ; 또는 30 nm 내지 500 μm 의 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 광전기화학적 물분해의 공정을 원활하게 진행시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 기초층은, 상기 반도체 물질층의 표면 거칠기를 개선시켜 촉매물질층의 집적 및/또는 고정을 용이하게 하고, 촉매물질층을 구성하는 기능성 물질의 집적량을 증가시킬 수 있다.

[0050] 상기 고분자 기초층은, 이온성 고분자 전해질을 포함하고, 상기 반도체 물질의 밴드갭을 조정할 수 있다. 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.

[0051] 예를 들어, 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)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0052] 상기 고분자 기초층은, 단일 또는 복수층으로 구성하고, 상기 복수층에서 각층은 동일하거나 또는 상이한 성분, 구성 및/또는 전하 특성을 가질 수 있다. 바람직하게는, 서로 반대 전하 특성을 갖는 고분자 전해질층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 포함하고, 예를 들어, 음이온성 고분자층 및 양이온성 고분자층이 1회 이상 교차 적층된 다층막[음이온성 고분자층/양이온성 고분자층]_n(n은 1 이상의 정수, 1 내지 100일 수 있다)일 수 있다.

[0053] 상기 고분자 기초층은, 상기 반도체 물질층을 덮는 형태이며, 상기 반도체 물질층의 내부까지 침투될 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 물질층의 두께의 0초과 내지 100 % 이내로 침투될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층은, 전자전달물질층, 물분해 촉매층 및 전자전달물질 및 물분해 촉매의 혼합물층 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 전자전달물질은, 물분해 촉매층의 집적 및/또는 고정시키고, 물분해 효율을 향상시킬 수 있으며, 그래핀, 산화그래핀 및 환원그래핀으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 산화그래핀 및 환원그래핀일 수 있다.

[0056] 상기 전자전달물질은, 나노시트 형태이며, 수십 nm 내지 수십 μm 크기를 가질 수 있고, 예를 들어, 10 nm 이상; 10 nm 내지 100 μm 미만; 10 nm 내지 10 μm ; 또는 100 nm 내지 1 μm 의 크기일 수 있다.

[0057] 상기 물분해 촉매는, 음이온성 촉매이며, 예를 들어, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(Transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함할 수 있다. 예를 들어, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$

및 $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ 일 수 있다.

- [0058] 상기 촉매물질층의 전체에서 전자전달물질에 대한 물분해 촉매의 구성비는, 1 내지 100(w/w); 1 내지 50(w/w); 또는 1 내지 10(w/w)일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 광전기화학적 물분해 촉매의 효율에 도움을 줄 수 있다.
- [0059] 상기 물분해 촉매층에서 물분해 촉매의 집적량(loading level)은, 0.05 mg/cm^2 이상일 수 있다.
- [0060] 상기 촉매물질층은, 단일 또는 복수층으로 구성하고, 상기 복수층에서 각층은 동일하거나 또는 상이한 성분, 구성 및/또는 전하 특성을 가질 수 있다. 바람직하게는, 서로 반대 전하 특성을 갖는 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 포함하고, 예를 들어, 전자전달물질층 및 물분해 촉매층이 1회 이상 교차 적층된 다층막[(전자전달물질층/물분해 촉매층)_n](n은 1 이상의 정수, 1 내지 100일 수 있다)을 포함할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘의 전하 특성을 갖는 층이 교대로 적층될 수 있고, 즉, 상기 고분자 기초층과 상기 촉매물질층이 접하는 부분 또는 층은, 서로 간에 반대 전하 특성을 갖는 것일 수 있다.
- [0062] 보다 구체적으로, 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층/양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층을 포함할 수 있다. 또는, 상기 반도체 물질층 상에 형성된 음이온성 고분자 기초층/(양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층)_n 을 포함할 수 있다. 또는, 상기 반도체 물질층 상에 형성된 (양이온성 고분자 기초층/음이온성 고분자 기초층)_n /(양이온성 전자전달물질층/음이온성 물분해 촉매층)_n 을 포함할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층 상에 형성된 고분자 전해질층을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 반도체 물질층 상에 형성된 제1 고분자 전해질층/촉매물질층/제2 고분자 전해질층을 포함하고, 제1 고분자 전해질층과 제2 고분자 전해질층은 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 구성은 상기 언급한 바와 같다. 다른 예로, 반도체 물질층 상에 형성된 제1 고분자 전해질층/[촉매물질층/제2 고분자 전해질층]_n을 포함할 수 있다. 상기 [촉매물질층/제2 고분자 전해질층]_n은 1회 이상 적층된 다층막이고, n은 1 내지 100의 정수이다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, 광전기화학적 특성을 이용하는 분야에 적용되고, 예를 들어, 광전기화학적 물분해 및 이산화탄소 환원/자원화 등에 이용될 수 있다.
- [0065] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 장치에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 장치는 광전극의 광전기화학적 특성을 이용할 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 광전기화학적 물분해 장치 및 이산화탄소 환원/자원화를 위한 장치 또는 시스템일 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 상기 광전기화학적 물분해 장치는 발명에 의한 광전극을 작업 전극을 포함하는 광전기화학셀일 수 있다. 상기 광전극을 작동하기 위한 반대전극, 참조전극 등이 더 구성될 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0067] 본 발명은, 광전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 다층 막막 적층법(layer-by-layer assembly)을 도입하여 쉽고 간편하게 다층 적층체를 형성하고, 광전극의 성능, 예를 들어, 물분해 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계; 및 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층을 준비하는 단계는, 기판 상에 반도체물질층을 형성하거나 또는 시트, 필름 또는 웨이퍼 형태의 반도체 물질을 준비할 수 있다.
- [0070] 상기 반도체 물질은, 상기 언급한 바와 같고, 물리기상증착법(PVD), 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착(ALD, Atomic Layer Deposition), 진공증착 스퍼코팅, 스퍼터링(sputtering), 스퍼 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 기판 상에 반도체 물질층을 형성하거나 또는 반도체 물질이 물리적 및/또는 화학적 처리(또는, 합성 공정)에 의해 성장된 것일 수 있다.

- [0071] 상기 기판은, 투명기판이며, 예를 들어, 유리, 사파이어, 투명 폴리머기판이며, 상기 투명 폴리머 기판은, 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 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 기판은, FTO, ITO 등의 전도성 기판일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계는, 상기 언급한 고분자 전해질을 이용하고, 상기 고분자 전해질은, 액상이며, 친수성을 증가시키기 위해서 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7 미만으로 조절될 수 있다. 또한, 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 고분자 기초층을 증착할 수 있다. 상기 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계는, 단일 또는 복수층을 형성하고, 동일하거나 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 형성할 수 있다.
- [0073] 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.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계는, 상기 언급한 물분해 촉매 물질, 전자전달물질 또는 이 둘을 포함하는 조성물을 이용할 수 있고, 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 촉매물질층을 증착할 수 있다.
- [0075] 상기 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계는, 단일 또는 복수층을 형성하고, 동일하거나 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 형성할 수 있다.
- [0076] 상기 조성물 중 1 내지 95 중량%의 물분해 촉매 물질, 전자전달물질 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은, 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7 미만으로 조절될 수 있다. 상기 버퍼 용액은, 상기 언급한 바와 같다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C; 또는 100 °C 내지 300 °C 온도에서 1분 이상; 1분 내지 1 시간 동안 열처리하고, 공기, 비활성가스, 환원가스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 분위기에서 실시될 수 있다. 즉, 수소 가스 및 비활성 가스를 포함하는 환원 가스 분위기에서 열적 환원을 진행할 수 있다.
- [0079] 상기 제조방법은, 다층 적층막을 형성하기 위해서 상기 언급한 단계를 전체 또는 일부를 반복적으로 실시할 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 반도체 물질층 상에 고분자 기초층을 형성하는 단계; 및 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0081] 예를 들어, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 반도체 물질층 상에 제1 고분자 기초층을 형성하는 단계; 제1 고분자 기초층 상에 촉매물질층을 형성하는 단계; 및 상기 촉매물질층 상에 제2 고분자 기초층을 형성하는 단계를 포함하고, 촉매물질층을 형성하는 단계 및 제2 고분자 기초층을 형성하는 단계는 1회 이상 반복하여 [촉매물질층/제2 고분자 기초층]의 다층막을 형성할 수 있다.
- [0082] 본 발명은, 광전기화학적 물분해 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다층 적층막을 포함하는 광전극을 이용하여 물분해 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기화학적 물분해 방법은, 본 발명에 의한 광전극과 물을 접촉하는 단계; 상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 물을 분해하는 단계; 및 상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 물분해 생성물은, 수소 및/또는 산소이며, 수소 에너지, 연료 전지 등 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [0084] 실시예 1
- [0085] LbL 조립 방법에 의한 반도체 기판 상에 고분자 기초층((PEI/PAA)_n)/촉매물질층(GO/Co-POM)_n의 증착
- [0086] 양이온성 및 음이온성을 고분자 기초층으로 증착하기 위해서 cationic PEI(Poly(ethylene imine), M_w 10,000)

및 anionic PAA(poly(acrylicacid), M_w 250,000) 각각의 고분자 용액(농도: 5 mg mL^{-1})을 제조하였다. GO(cationic components) 및 Co-POM (anionic components) 용액은 각각 0.50 mg mL^{-1} 및 1.0 mM 의 농도로 제조하였다. LbL 어셈블리 공정 이전에 기판은 친수성을 증가시키기 위해서 산소 플라즈마로 처리되고, 용액은 pH 6.0으로 조정된다. 고분자 기초층(PEI/PAA)_n 및 다음에 증착되는 (GO/Co-POM)_n 촉매물질층은, 상기 기판 상에 cationic PEI 10 min 동안 스핀 코팅하고 3 min anionic PAA를 동안 스핀 코팅하여 LbL 어셈블리의 1 사이클을 형성하고 n회 반복하고 고분자 기초층(PEI/PAA)_n을 형성하고 다음으로, GO 용액을 3 min 동안 스핀 코팅하고, Co-POM 용액을 10 min 동안 스핀 코팅하여 LbL 어셈블리의 1 사이클을 형성하고 n회 반복하여 (GO/Co-POM)_n 촉매물질층을 형성하였다. 각 사이클 마다 상기 기판은 이온수로 1분 동안 3회 세척하여 증착되지 않은 고분자 등을 제거하였다. 조립된 (GO/Co-POM)_n 다층 적층 필름은 튜브 로(Thermal CVD for graphene, Cyntec Co.) 내에서 4 % H₂를 포함하는 Ar 분위기 및 100 °C, 200 °C 또는 300 °C 온도(승온 속도: 10 °C per min)에서 어닐링하여 열적 환원을 진행하여 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)을 제조하였다.

[0087] **비교예 1**

[0088] **반도체 기판 상에 고분자 기초층(PEI/PAA)₃/촉매물질층(Co-POM)₉의 증착**

[0089] GO 층을 적용하지 않는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 광전극(hematite photoanode)을 제조하였다.

[0090] **실시예 및 비교예에 사용된 성분의 제조**

[0091] (1) 반도체 기판

[0092] FTO/ α -Fe₂O₃(hematite)

[0093] α -Fe₂O₃ 광애노드는, FTO 유리 기판 상에 수열합성으로 성장된 단결정 α -Fe₂O₃(hematite)을 포함하고, "J.-W. Jang, C. Du, Y. Ye, Y. Lin, X. Yao, J. Thorne, E. Liu, G. McMahon, J. Zhu, A. Javey, J. Guo, D. Wang, Nat. Commun. 2015, 6, 7447."을 참조하여 제조하였다.

[0094] 구체적으로, FTO 기판은 0.15 M FeCl₃ 및 1.0 M NaNO₃의 수용액 10 mL이 담겨진 50 mL Teflon-lined stainless steel autoclave 내에 주입하고, FeOOH 필름이 성장하도록 1 h 동안 100 °C에서 처리하였다. Tin-doped hematite film은 5 min 동안 공기 분위기에서 800 °C에서 FTO 상에 FeOOH 필름을 어닐링하여 제조하였다.

[0095] (2) GO 나노시트

[0096] 양이온성 GO는 카르복실산기(carboxylic acid groups)와 에틸렌 디아민(ethylene diamine)의 공유 결합을 통해 화학적으로 박리된 GO 나노 시트 상에 아민기(NH₂)를 도입하여 제조하였다(참조: E. Ahn, T. Lee, M. Gu, M. Park, S. H. Min, B. S. Kim, *Chem. Mater.* 2017, 29, 69.; H. Bao, Y. Pan, Y. Ping, N. G. Sahoo, T. Wu, L. Li, J. Li, L. H. Gan, *Small* 2011, 7, 1569.)

[0097] (2) Co-POM

[0098] $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$

[0099] "Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K.I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* 2010, 328, 342." 을 참조하여 제조하였다.

[0100] (3) "n"은 "bilayer(BL) number"이다.

[0101] 도 1에 실시예 1에서 제조된 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 간략한 구조를 예시적으로 나타내었다. 전하 이동 경로를 갖는 반도체 기판 상에 고분자 기초층((PEI/PAA)_n)/촉매물질층(GO/Co-POM)_n이 증착된 다층 적층체가 형성되고, 태양광의 조사 시 물분해 촉매 POM를 이용한 물산화(solar water oxidation)에 의한 물분해 공정이 진행된다.

[0102] 도 2는, 실시예 1의 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 반도체 광전극 상에 다층의 촉매물질층(GO/Co-POM)_n이 균일하고 등각(conformal) 코팅이 이루어진 것을 확인할 수

있다.

[0103] 도 3은, 실시예 1에 따라 기판 상에 $(\text{PEI/PAA})_3/(\text{GO/Co-POM})_n$ 로 증착된 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 SEM 이미지, 사진 이미지, UV/Vis absorbance 및 증착된 필름의 두께 및 무게를 나타낸 것으로, (a) 증착전의 hematite electrode의 표면의 SEM 이미지, (b) $(\text{PEI/PAA})_3/(\text{GO/Co-POM})_9$ 증착 후의 표면의 SEM 이미지 및 (c)의 사진 이미지를 나타내었고, (d) 쿼츠 기판 상에 $(\text{PEI/PAA})_3/(\text{GO/Co-POM})_n$ 의 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 또한, (d)는 bilayers (BL, n)의 증가에 따른 GO의 흡수 피크 특성의 선형적 증가를 보여주고, 증착된 필름의 두께 및 무게는 (e) ex-situ ellipsometry 및 (f) in-situ QCM analysis로 측정하여 나타내었다.

[0104] 광전기화학적 물분해 특성 평가

[0105] 실시예 1의 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 LSV(linear sweep voltammetry), 장기 안정성 및 광촉매적 수소 및 수소 발생(photocatalytic oxygen 및 hydrogen evolution)을 측정에 의해서 다층 적층체로 이루어진 촉매층과 반도체 광전극의 광전기화학적 물분해 성능을 평가하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0106] 도 4는, 본 발명의 실시예 3에 의한 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)의 광전기화학적 성능을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다. 도 4의 (a) $(\text{PEI/PAA})_3$ 의 고분자 기초 및 $(\text{GO/Co-POM})_9$ 의 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)에서 GO의 열적 환원 효과를 나타낸 것이고, (b, c) 촉매 물질층(BL, n)의 수의 영향을 나타낸 것이며, (b) LSV 곡선은 가시광선 조사의 부재(실선) 및 존재(점선)에서의 인산염 완충 용액(pH 8, 80 mM)에서 측정되었고, (c)는 1.23 V vs. RHE의 인가된 바이어스에서 광전류 밀도에 대해 정리한 것이며, (d)는 물분해 장치의 구성으로, (e)의 장기간 안정성 및 (f) 가스 발생 분석을 위한 장치 구성을 나타낸 것이며, 작업전극(실시예 3의 광전극) (WE), Pt 와이어 상대전극(CE) 및 Ag/AgCl 참조 전극(RE)를 포함한다(0.5 V applied potential, 10 mV amplitude, 100 kHz 내지 0.1 Hz frequency scan range). 또한, 1.23 V vs. RHE의 인가된 바이어스 하에서 9 내지 17 BL의 다층 촉매물질층($(\text{GO/Co-POM})_n$)의 장기간 안정성을 나타낸 수명시험(chronoamperometric cycling test)결과를 나타내고, 가시광선 조사 하에서 $(\text{PEI/PAA})_3/(\text{GO/Co-POM})_9$ 필름을 갖는 광전극(hematite photoanode)에 의한 H_2 및 O_2 가스 발생을 시간에 따라 나타낸 것이다.

[0107] 도 4를 살펴보면, (a)에서 GO의 환원에 의해서 광전극의 광전류 밀도에 월등한 증가 효과를 제공한다. 즉, $(\text{GO/Co-POM})_9$ 를 갖는 광전극의 광전류 밀도는 1.23 V vs. 가역 수소 전극 (RHE)의 인가된 바이어스에서, 각각 0.49 (열처리 없음), 0.83 (100 °C), 1.03 (200 °C) 및 0.78 mA cm^{-2} (300 °C)이다.

[0108] 도 4를 살펴보면, (b) 및 (c)에서 (GO/Co-POM) 의 BL수(n)에 증가 효과에서 9BL이 가장 높은 전류밀도를 보여준다.

[0109] 도 4를 살펴보면, (e)에서 촉매로 다층 적층체를 포함하는 광전극(hematite photoanode)는 bare hematite electrode에 비하여 월등하게 높은 광전류 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0110] 도 4를 살펴보면, (f)에서 가시광 조사 하에서 발생된 가스의 양을 측정하기 위해서 GC(gas chromatography)를 이용하고, 태양광 물 산화 동안에 $(\text{GO/Co-POM})_n$ 다층 필름이 광전극(hematite photoanode)로부터 산소 및 수소를 발생시키는 것인지 확인하였다.

[0111] 발생된 산소에 대한 수소의 비율은 대략 2.02 (± 0.19)이고, $(\text{GO/Co-POM})_9$ 샘플로부터 발생한 가스의 상대적 양은 bare hematite electrode에 비하여 4 배 이상 더 높으며, 이는 다층 적층체인 촉매의 더 높은 효율 및 안정성을 나타내는 것이다.

[0112] 즉, hematite photoanode 상에 $(\text{PEI/PAA})_n/(\text{GO/Co-POM})_n$ 다층 필름을 용이하게 집적하여 촉매 효율 및 안정성이 월등하게 향상된 광전극을 제공할 수 있고, 또한, GO 및 Co-POM은 정공의 선택적이고 효율적인 수송 및 물로부터의 전자의 촉매 추출을 용이하게 함으로써 개선된 광애노드 성능에 기여할 수 있다. .

[0113] 실시예 1 내지 실시예 2의 LSV에 의한 광전류 밀도를 표 1에 나타내었다.

표 1

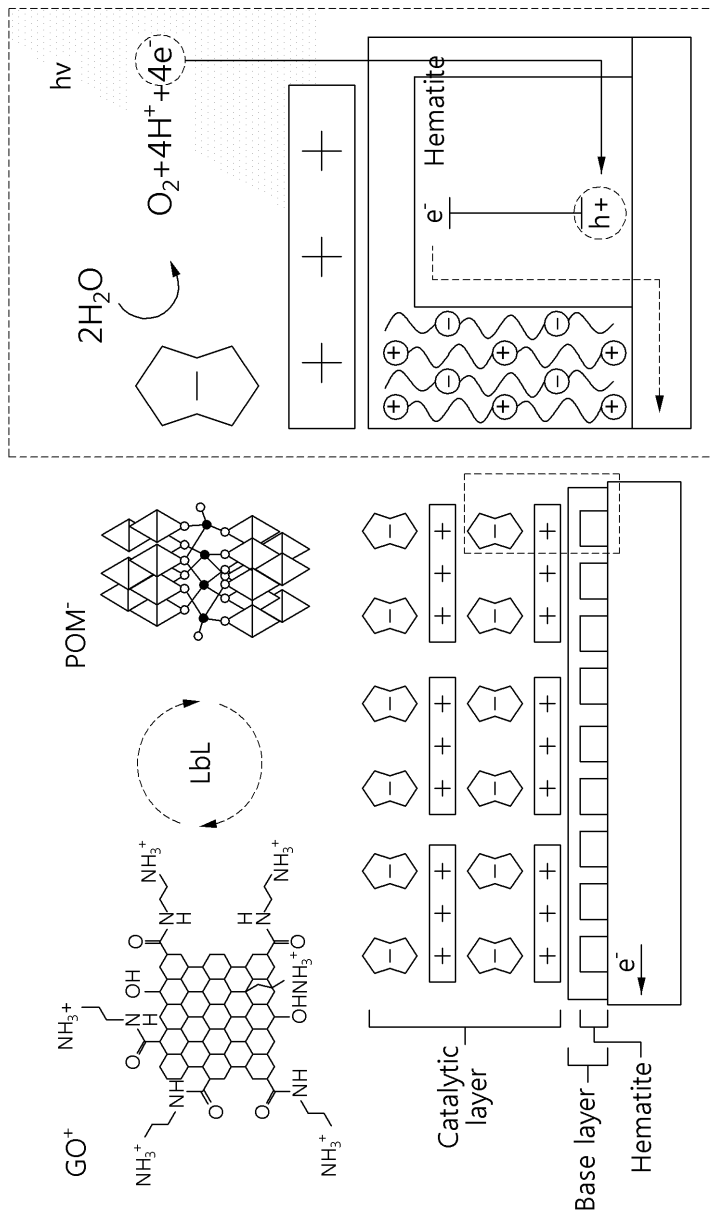
	광전극	광전류밀도 (mA/cm ²)
실시예 1	Fe ₂ O ₃ -(PEI/PAA) ₃ /(GO/Co-POM) ₉	1.4
비교예 1	Fe ₂ O ₃ -((PEI/PAA) ₃ /(Co-POM) ₉	1.1
	Fe ₂ O ₃ (bare hematite)	0.3

표 1의 결과에서, 실시예 1는 LbL 조립 방법이 적용되고, Fe₂O₃(bare hematite)에 비하여 광전류밀도가 증가된 것을 알 수 있다. 또한, GO의 적용에 따라 비교예 1에 비하여 광전류 밀도가 증가된 것을 확인할 수 있다.

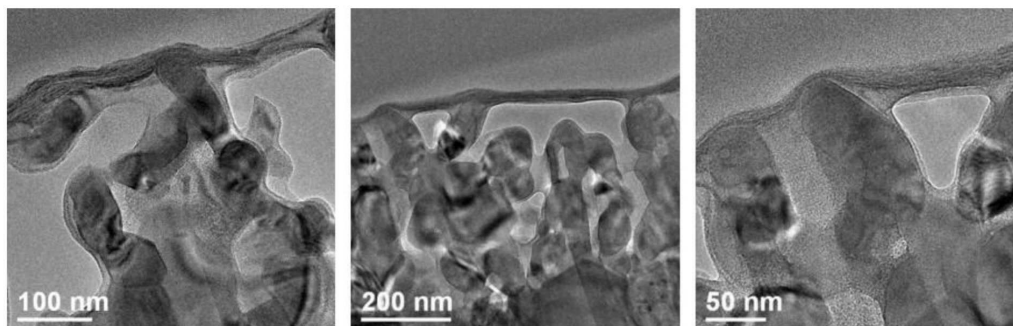
본 발명은, 광애노드로 적용되는 반도체 물질층 상에 고분자 전해질층을 적용하여 표면 거칠기를 완화함으로써, 다음에 적용되는 촉매물질층의 집적 및 고정이 잘 이루어지고, LbL 조립 방법으로 다층 적층체로 조립함으로써, 촉매의 집적량을 증가시켜 광전극의 성능의 효율을 증가시키고, 고분자 전해질층에 의한 반도체 물질의 밴드갭을 조절하여 광전극의 효율을 더 개선시킬 수 있다.

도면

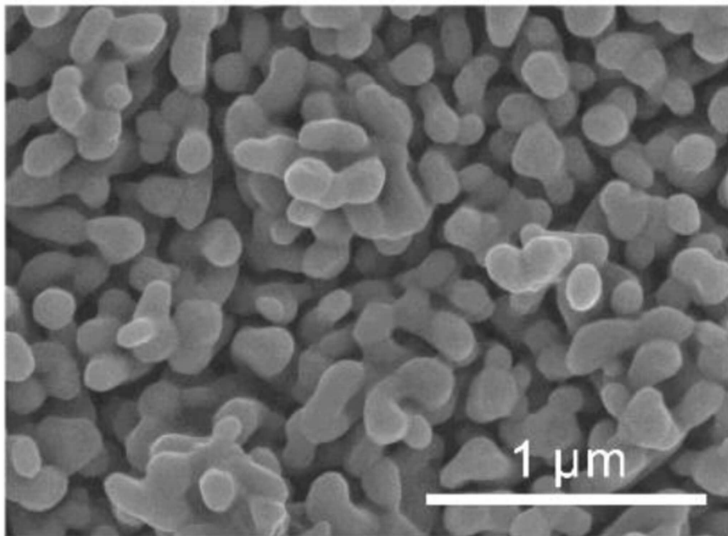
도면1



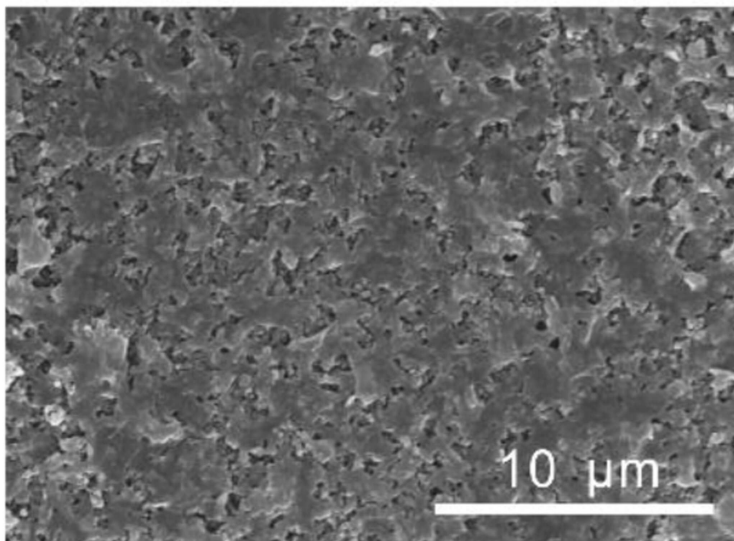
도면2



도면3a



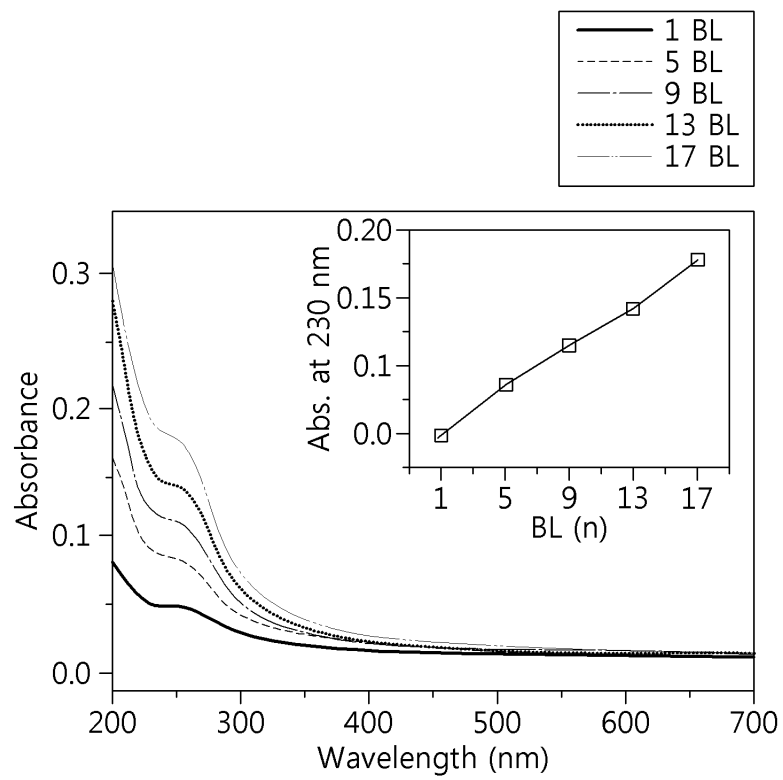
도면3b



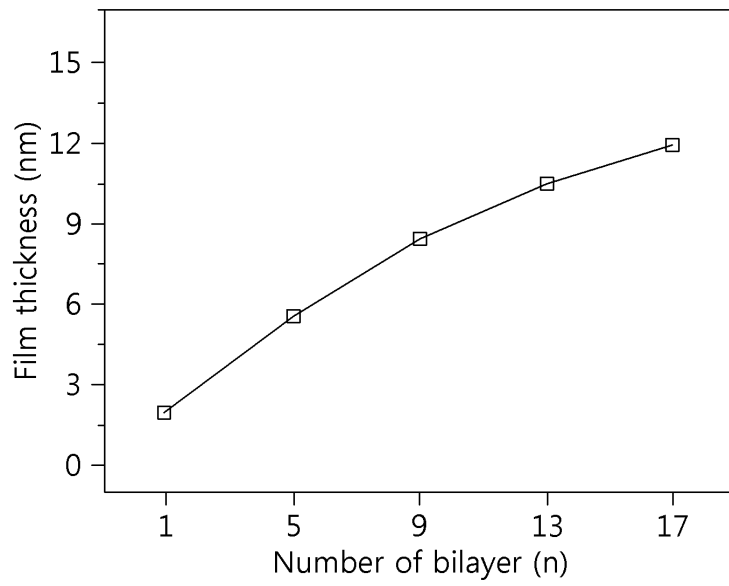
도면3c



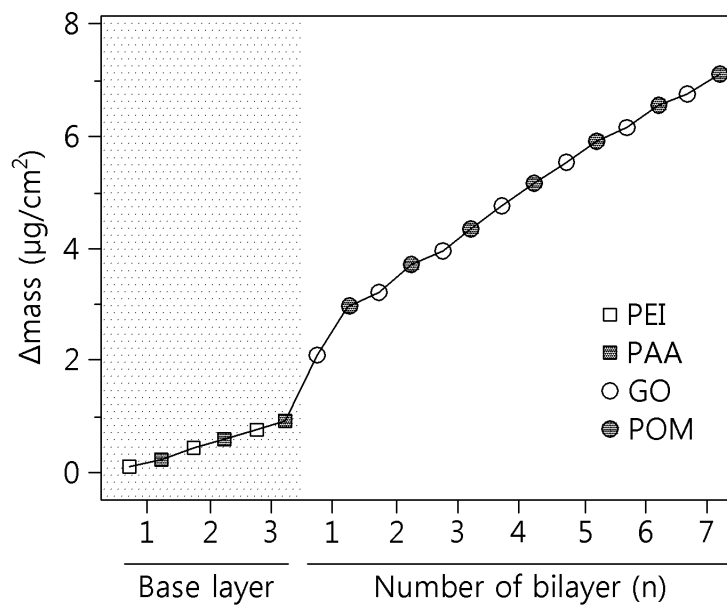
도면3d



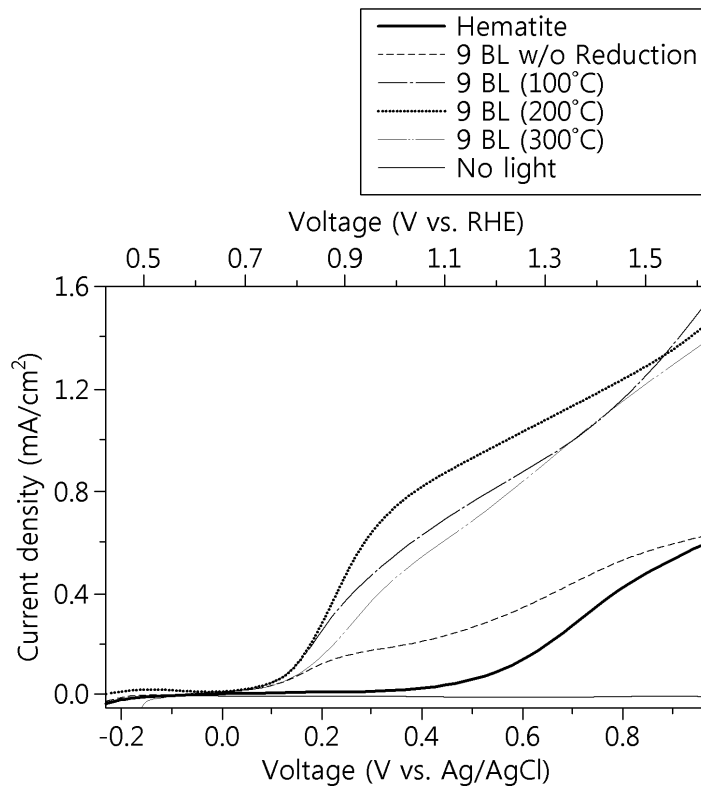
도면3e



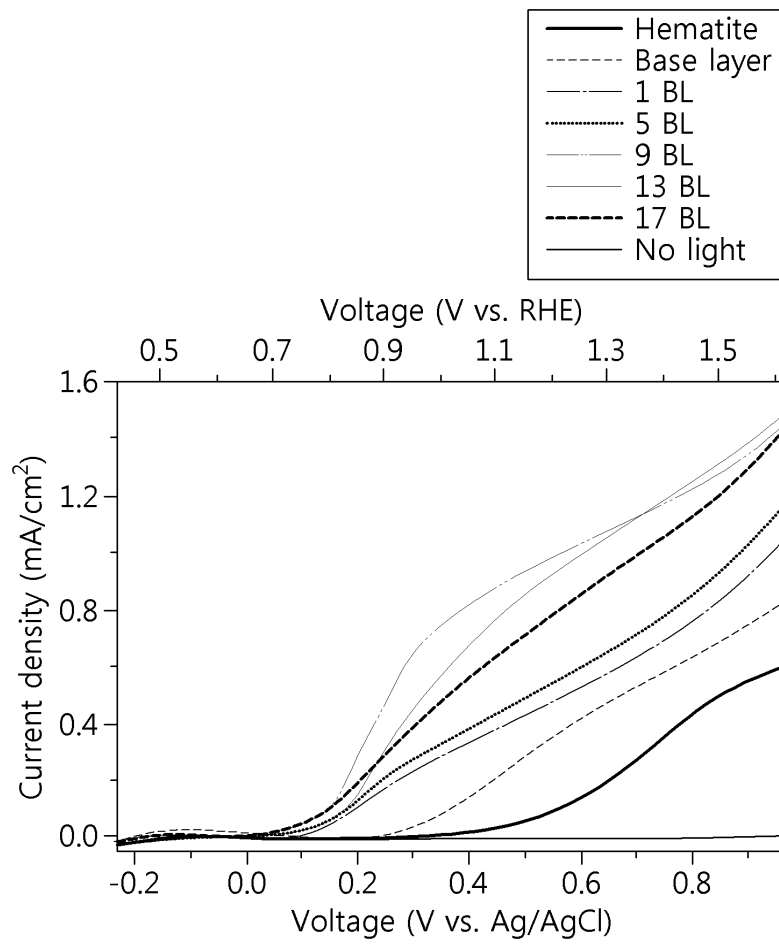
도면3f



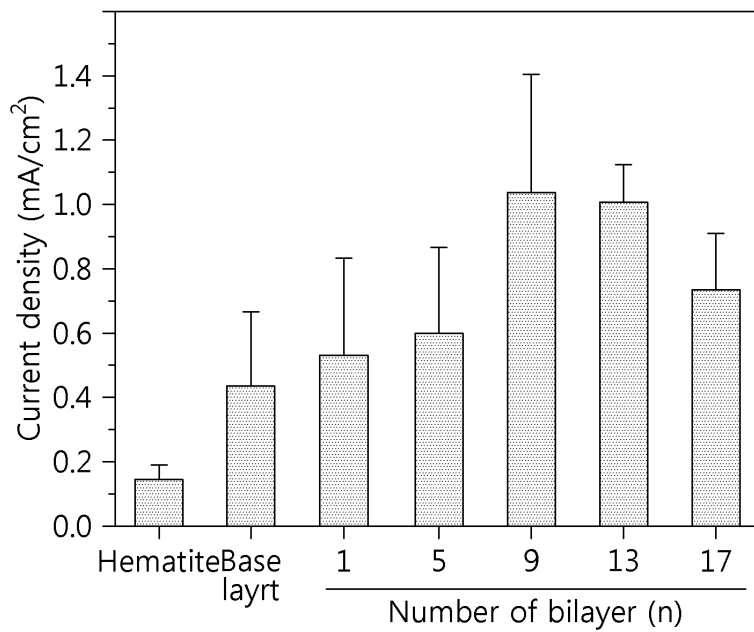
도면4a



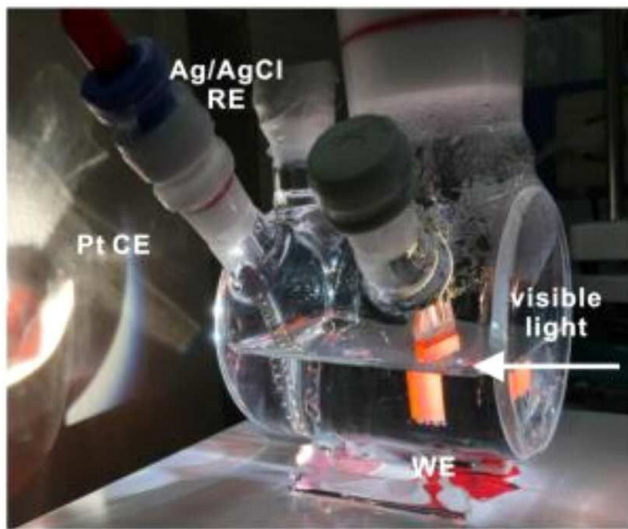
도면4b



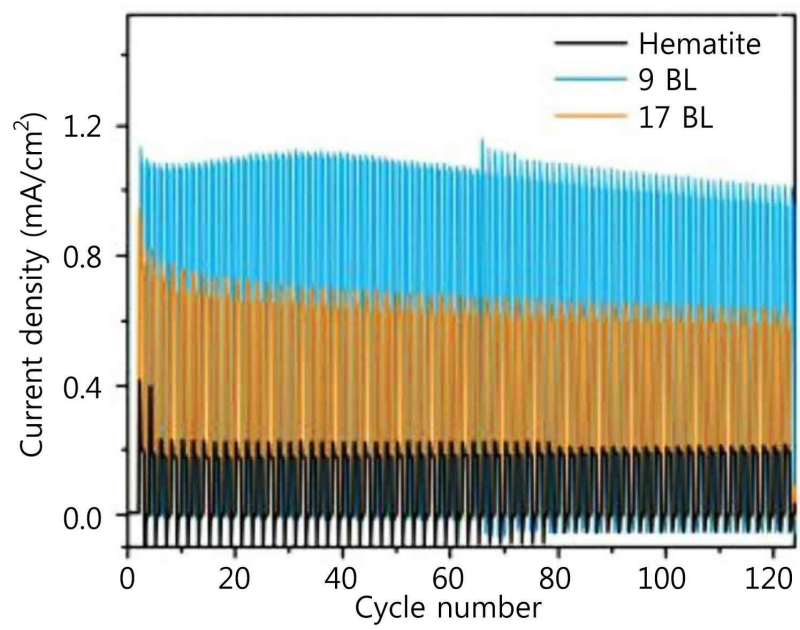
도면4c



도면4d



도면4e



도면4f

