



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0135539
(43) 공개일자 2024년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 1/02 (2021.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/061 (2021.01) C25B 11/087 (2021.01)
C25B 9/50 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 1/02 (2021.01)
B01J 21/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0028696

(22) 출원일자 2023년03월03일

심사청구일자 2023년03월03일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박형렬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리, 울산과 학기술원)

지강선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리, 울산과 학기술원)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 수

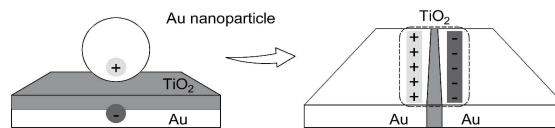
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 물 분해 수소 생산 시스템에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 기재의 표면에 패터닝 가공을 수행하는 단계; 상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 반도체층을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 금속 기재와 반도체층이 서로 접촉하여 쇼트키 장벽을 형성하는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)
C23C 16/0227 (2013.01)
C23C 16/04 (2013.01)
C23C 16/405 (2013.01)
C23C 16/45525 (2013.01)
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/061 (2022.01)
C25B 11/087 (2021.01)
C25B 9/50 (2022.01)

(72) 발명자

경승규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

김시우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

김석현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

이해민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

김정민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

김준영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

임자하

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
 울산과 학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711162567
과제번호	2021R1A2C1008452
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	테라헤르츠 펄스 레이저를 이용한 나노미터 두께 강유전체 박막 내 전기분극의 초고
속 동역학 연구	
기 여 율	80.00/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155575
과제번호	2021H1D8A306520711
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	인재활용확산지원
연구과제명	미래기술혁신 융합형 인재양성 사업단
기 여 율	20.00/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 기재의 표면에 패터닝 가공을 수행하는 단계;

상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 반도체층을 형성하는 단계;

를 포함하되, 상기 금속 기재와 반도체층이 서로 접촉하여 쇼트키 장벽을 형성하는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 기재는 귀금속 재질이며, 상기 반도체층은 광촉매층인 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 귀금속 재질은 금(Au)이며, 상기 광촉매층은 TiO_2 인 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반도체층은 원자층 증착 방법(Atomic layer deposition)에 의하여 상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 형성되는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 패터닝은 원자층 리소그래피(Atomic layer lithography) 방법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 반도체층을 형성하는 단계; 이후에 반도체층과 접촉하도록 금속층을 추가적으로 형성함으로써, 반도체층의 양면이 금속 기재와 금속층에 각각 접촉되며, 이로써 반도체층의 양면에서 쇼트키 장벽이 형성되고, 상기 반도체층은 상기 패터닝 가공된 영역의 가공면을 따라서 형성되는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 추가적으로 금속층을 형성한 후, 금속 기재의 상면에 형성된 금속층은 제거되는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 패터닝 가공된 영역은 선형으로 가공되는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 패터닝 가공된 영역의 폭은 2~20nm인 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법에 의하여 제조된 시스템을 사용하며,

상기 반도체층에 근적외선을 조사하여 반도체층의 촉매작용을 유발함으로써, 유효전자쌍이 생성되고, 위 전자쌍이 금속 기재와 반도체층의 계면으로 이동하여 산화환원반응을 유도함으로써 물을 분해하여 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 운용방법.

청구항 11

제1항의 제조방법에 의하여 제조되며,

금속 기재와, 상기 금속 기재의 패터닝된 영역에서 상기 금속 기재와 접촉가능하게 형성된 반도체층을 포함하고, 상기 금속 기재와 상기 반도체층의 계면에는 쇼트키 장벽이 형성된 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 기재 및 상기 금속 기재의 가공된 패턴에 충전되어 위 금속 기재와 접촉하는 반도체층을 포함하여 구성되며, 상기 반도체층과 금속 기재 각각의 접촉면에서 쇼트키 장벽이 형성되도록 함으로써, 근적외선 또는 가시광선 조사시에 금속 반도체 계면에 강한 전기장 집중으로 인해 금속에 존재하는 고온 전자(hot electron)들이 반도체층으로 전달되고, 이를 동력으로 하여 물을 분해시킴으로써 수소의 생산량을 보다 용이하게 증대시키도록 하는 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공한다.

배경 기술

[0003] 환경 변화로 인한 지속가능한 에너지원의 수요 증가하고 있으며, 과거 석탄화석연료를 대체하여 보다 친환경적인 에너지 생산방식에 대한 시장내 요구가 증대되고 있다.

[0004] 이러한 지속가능한 에너지원으로서, 특히 재생 에너지의 보완재인 수소가 주목받고 있다. 2019년 이후, 정부는 「수소 경제 활성화 로드맵」을 통해 수소 산업 인프라 구축을 추진하여 왔으며, 이는 그린 수소에 대한 수요량의 대폭 증가, 고효율 그린 수소 생산 기술 개발 및 시스템 설립의 필요성이 지속적으로 증가해오고 있기 때문이다.

[0005] 수소를 연료로 사용하기 위해서는 경제적인 방법뿐만 아니라 환경에 미치는 영향을 최소화하는 방법으로 생산하는 것이 중요하다. 수소의 생산방법에는 전통적 방법인 화석연료 개질반응을 통한 생산방법과 재생가능한 방법인 바이오매스를 이용하는 방법, 그리고, 물을 이용한 수전해 방식의 수소 생산방법 등이 존재한다.

[0006] 화석연료를 이용한 수소생산은 습윤개질반응, 자열개질반응, 부분산화반응 및 가스화반응 등 열화학적 방법으로 가능한데, 이를 청정에너지원으로서 사용하기 위해서는 수소생산과 더불어 발생하는 이산화탄소를 효과적으로 포집하여야 한다. 이와 같은 이산화탄소의 포집을 위해서는 별도의 대량 설비가 필요하며, 따라서 설비구축비용이 적잖이 소요된다는 단점이 존재한다.

[0007] 바이오매스를 이용한 수소 생산방법을 사용하면, 화석연료를 사용하지 않아 친환경적이지만 수소 생산량이 매우 미미하여 수소 생산 효율이 적고, 향후 연구개발의 필요성이 매우 높다. 특히 생물학적 전환법은 효율증가를 위

한 반응기 구성, 수소생산 미생물 배양 등의 개선과제가 다수 존재하여, 이를 이용하여 수소를 효과적으로 생산하기 위해서는 관련 연구가 더 진행되어야 할 필요가 존재한다.

- [0008] 물을 이용한 수전해 방식의 수소 생산방법이 가장 효율성이 높고 대량 생산이 가능한 수소생산기술이지만, 태양광, 태양열, 풍력 등 재생 가능한 에너지원으로부터 충분한 에너지공급이 어려우며, 전기가 많이 필요하고, 촉매가 지속적으로 소모되기 때문에 지속가능성 면에서 개선이 필요하다. 아울러, 광촉매는 전기가 필요없고, 촉매 자체도 소모되지 않아 지속가능성 면에서는 유리하다고 할 수 있으나, 수소 생산 효율성의 관점에서는 수전해 방식에 비하여 높게 유지하기 어려운 점이 있다. 따라서, 여러 기술들을 참고하여 보다 효율성이 크고, 대량생산에도 적합한 기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제2022-0158422호 (2022.12.01)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 물 분해 과정에서 시스템을 구성하는 금속 기재의 산화반응을 억제하여 장치 제작 초기의 수소 생산 효율이 장기간 지속될 수 있도록 하는 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 본 발명은 금속 기재와의 계면에서 형성되는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 낮출 수 있는 광촉매를 적용하였으며, 밴드갭이 3eV로 여기 에너지가 자외선 영역대의 에너지를 사용하여야만 하였던 때와 달리, 약 1.55eV의 에너지를 갖는 적외선광의 사용으로 고온 전자(hot electron)가 생성될 수 있고, 이러한 적외선광 에너지보다 낮은 에너지 레벨을 갖도록 쇼트키 장벽을 낮추어, 쇼트키 장벽을 통한 고온 전자의 이동을 용이하게 함으로써, 결국 UV 보다 저에너지의 근적외선 영역대의 에너지를 이용하더라도 광촉매에서의 수소 생성이 용이하게 이루어질 수 있도록 하는 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 자외선을 이용할 수 밖에 없던 광촉매의 여기광을 근적외선까지 확장할 수 있도록 함으로써, 자연광의 이용률을 높이고, 수소 생산의 실효성을 확보할 수 있도록 하는 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 금속 기재의 크기 조절이 자유롭고, 금속 기재의 크기에 부합하여 적합한 크기의 반도체를 용이하게 결합할 수 있으므로 소자의 대면적화가 가능한 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 금속 기재의 패터닝 영역에 반도체층을 설치하고, 이후에 금속-반도체-금속의 수평구조 구현을 위하여 금속 기재 사이에 추가적인 금속층을 더 형성함으로써, 반도체층과 금속 성분간의 접촉면적을 넓히고, 따라서 쇼트키 장벽의 형성영역을 확대하여 수소 생산효율의 증대를 도모할 수 있으며, 특히 접점촉(contact)을 이루는 기존의 나노입자 접촉 형태 대비 수평 방향 기준으로 금속-반도체-금속 구조를 이루기 때문에 빛의 진행 방향을 기준으로 선 형태로 접촉 형태를 확장 구현할 수 있는 물 분해 수소 생산 시스템 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명은 전술한 목적을 달성하기 위하여, 금속 기재의 표면에 패터닝 가공을 수행하는 단계; 및 상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 반도체층을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 금속 기재와 반도체층이 서로 접촉하여 쇼트키 장벽을 형성하는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 제조방법을 제공한다.

- [0018] 상기 금속 기재는 귀금속 재질이며, 상기 반도체층은 광촉매층인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 귀금속 재질은 금(Au)이며, 상기 광촉매층은 TiO_2 인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 반도체층은 원자층 증착 방법(Atomic layer deposition)에 의하여 상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 형성되는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 패터닝은 원자층 리소그래피(Atomic layer lithography) 방법에 의하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 금속 기재 표면의 패터닝 가공된 영역에 반도체층을 형성하는 단계; 이후에 반도체층과 접촉하도록 금속층을 추가적으로 형성함으로써, 반도체층의 양면이 금속 기재와 금속층에 각각 접촉되며, 이로써 반도체층의 양면에서 쇼트키 장벽이 형성되고, 상기 반도체층은 상기 패터닝 가공된 영역의 가공면을 따라서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 추가적으로 금속층을 형성한 후, 금속 기재의 상면에 형성된 금속층은 제거되는 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 패터닝 가공된 영역은 선형으로 가공되는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 패터닝 가공된 영역의 폭은 2~20nm인 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 본 발명은 전술한 제조방법에 의하여 제조된 시스템을 사용하며, 상기 반도체층에 근적외선을 조사하여 반도체층의 촉매작용을 유발함으로써, 유효전자쌍이 생성되고, 위 전자쌍이 금속 기재와 반도체층의 계면으로 이동하여 산화환원반응을 유도함으로써 물을 분해하여 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템의 운용방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은 전술한 제조방법에 의하여 제조되며, 금속 기재와, 상기 금속 기재의 패터닝된 영역에서 상기 금속 기재와 접촉가능하게 형성된 반도체층을 포함하고, 상기 금속 기재와 상기 반도체층의 계면에는 쇼트키 장벽이 형성된 것을 특징으로 하는 물 분해 수소 생산 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 물 분해 과정에서 시스템을 구성하는 금속 기재의 산화환원반응이 일어나지 않도록 하여 장치 제작 초기의 수소 생산 효율이 장기간 지속될 수 있도록 하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 금속 기재와의 계면에서 형성되는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 낮출 수 있는 광촉매를 적용하였으며, 밴드갭이 3eV로 여기 에너지가 자외선 영역대의 에너지를 사용하여야만 하였던 때와 달리, 약 1.55eV의 에너지를 갖는 적외선광의 사용으로 고온 전자(hot electron)가 생성될 수 있고, 이러한 적외선광 에너지보다 낮은 에너지 레벨을 갖도록 쇼트키 장벽을 낮추어, 쇼트키 장벽을 통한 고온 전자의 이동을 용이하게 함으로써, 결국 UV 보다 저에너지의 근적외선 영역대의 에너지를 이용하더라도 광촉매에서의 수소 생성이 용이하게 이루어질 수 있도록 하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0031] 본 발명은 자외선을 이용할 수 밖에 없던 광촉매의 여기광을 근적외선까지 확장할 수 있도록 함으로써, 자연광의 이용률을 높이고, 수소 생산의 실효성을 확보할 수 있도록 하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명은 금속 기재의 크기 조절이 자유롭고, 금속 기재의 크기에 부합하여 적합한 크기의 반도체를 용이하게 결합할 수 있으므로 소자의 대면적화가 가능한 효과를 기대할 수 있다.
- [0033] 본 발명은 금속 기재의 패터닝 영역에 반도체층을 설치하고, 이후에 반도체층의 상부에 추가적인 금속층을 더 형성함으로써, 반도체층과 금속 성분간의 접촉면적을 넓히고, 따라서 쇼트키 장벽의 형성영역을 확대하여 수소 생산효율의 증대를 도모할 수 있으며, 특히 접점층(contact)을 이루는 기존의 나노입자 접촉 형태 대비 수평 방향 기준으로 금속-반도체-금속 구조를 이루기 때문에 빛의 진행방향을 기준으로 선 형태로 접촉 형태를 확장 구현할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 물 분해 수소 생성 시스템에서 쇼트키 장벽의 형성과정을 나타내는 에너지

밴드 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 수소 생성 시스템을 금속 입자(우도)와 반도체의 점 접촉상태로 구현되는 수소 생성 시스템(좌도)과 비교하여 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 물 분해 수소 생성 시스템의 제작 과정을 나타내는 모식도이다. 여기서는 추가적인 금속층의 형성 및 제거 과정까지 나타내었다.

도 4는 동일한 조건에서 반도체로서 TiO_2 광촉매를 사용한 경우와 광촉매를 대체하여 Al_2O_3 를 사용한 경우를 비교하여 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하에서는 본 발명을 바람직한 실시예와 첨부되는 도면을 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0038] 본 발명에서 명명되는 금속 기재는 반드시 벌크형(bulky) 플레이트만을 의미하는 것은 아니며, 코팅층, 증착층 등도 포함할 수 있고, 반도체(광촉매)를 지지할 수 있는 금속 기재를 총칭하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 본 발명에서는 광촉매를 활용하며, 반도체층과 금속 기재간 쇼트키 장벽(Schottky barrier)를 이용한다는 점에서 특징이 존재한다. 여기서 반도체층은 광촉매 물질을 적용하였다.
- [0041] 촉매는 반응과정에 있어 소모되지 않으면서 활성화 에너지의 크기를 낮춰 반응 속도를 변화시키는 물질을 말하며, 특히 광촉매는 빛의 에너지를 받아서 촉매로서의 역할을 하는 물질들을 총칭한다.
- [0042] 도 1에서 도시된 바와 같이, 빛에 의해서 전자가 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 여기되면, 전자정공쌍(electron hole pair)이 도출된다. 이 때 생성된 전자쌍이 표면(이종의 물질이 접촉되어 있는 경우, 그 계면)으로 이동하고, 다양한 산화환원 반응에 참여할 수 있는 조건이 만들어진다. 다시 말해 빛의 에너지를 바로 화학 반응에 이용하는 것이다.
- [0043] 본 발명은 이를 물을 분해하여 수소생산을 하는 반응에 활용한 것으로서, 전극 및 전해질의 소모 없이 빛에너지를 직접적으로 사용하는 생산방식을 도출해낼 수 있다.
- [0044] 이산화타이타늄(TiO_2)이 아닌 산화아연(ZnO)이나 황화카드뮴(CdS)은 빛을 흡수하는 과정에서 촉매 자체가 분해되어 Zn 이온과 Cd 이온을 발생시키고, 산화텅스텐(WO_3)은 특정 물질에서만 광촉매로서 효율이 좋다고 알려져 있다. 이에 비해 이산화타이타늄(TiO_2)은 구하기 쉽고, 합성 즉 생산 자체가 쉬워 대량 생산이 가능하며, 분말 또는 액체상태의 분산이 가능하기 때문에 표면 코팅재료로서 적용이 용이하다. 그리고 화학적으로 안정하고 열화현상이 발생하지 않고, 산과 알칼리에 강한 저항력을 가지고 있다는 장점 또한 가지고 있다.
- [0045] 하지만 이러한 이산화타이타늄 또한 흡수하는 파장 영역대가 UV, 자외선에 한정되어 있기 때문에 태양광을 에너지원으로 사용할 때 문제가 발생한다. 이들 광선은 태양광의 스펙트럼중 6%에 불과하기 때문이다. 따라서, 빛을 통한 광촉매 물분해 기술에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 일반적인 광촉매가 아닌 산화환원 매개물질 자체를 넣어주어서 활용하는 방법, 또는 외부전극을 이용하여 전도대(CB)의 전자를 따로 이동시켜 수소와 산소의 생성 위치를 분리하고 과도한 기포의 생성을 막는 등 여러가지 방법을 강구하고 있다.
- [0046] 아울러, 이산화타이타늄은 광 조사시 발생하는 정공과 전자가 높은 확률로 재결합하는 특성이 있으며, 이는 이산화타이타늄이 갖는 높은 속도의 전자-정공 재결합 특성에 기인한다. 그러므로, 이산화타이타늄에 고에너지를 갖는 UV를 조사함에도 불구하고, 생성된 고온 전자가 전도대로 이동하는 확률이 떨어지는 문제점이 있어 이 또한 개선의 필요성이 크다.
- [0047] 충분히 작은 입자에서 전기장에 의해서 금속내의 자유전자가 집단적으로 진동하게 되는데, 이 때 음의 유전율을 가지는 금속과 양의 유전율을 가지는 계면 사이에서 특정 파장 영역대의 빛과 공명 현상이 일어나 국소적으로 강한 전기장의 집중이 일어나게 된다. 이러한 현상은 10~200nm 크기의 금속 나노 입자에서 관찰되는 LSPR(Localized surface plasmon resonance)과 10 ~ 200nm 두께의 매끄러운 평판 형태의 금속과 유전체 계면에서 관찰되는 PSPR(Propagating surface plasmon resonance)의 두가지로 나뉘게 된다.

- [0048] 이렇게 모여진 전기장은 란다우 댐핑(Landau damping)에 의해서 비방사 붕괴(nonradiative decay)가 일어나면서 전자로 에너지가 전달되게 된다. 즉, 전자가 파동과 만날 때 파동의 에너지가 전자로 전해지게 된다. 이렇게 고 에너지의 전자를 얻을 수 있고, 이를 고온 전자(hot electron)라 한다.
- [0049] 하지만 이를 단독적으로 화학 에너지로 전환하기에는 매우 짧은 life time을 가지고 있으므로, 사용을 위해서라면 이를 개선시키기 위해서 다른 소재와의 결합이 어느 정도 필수적이다. 이러한 빛을 제어하고 흡수하는 플라즈모닉 나노 입자와 빛 에너지를 통해 촉매로서의 역할을 하는 광촉매를 결합하여 성능을 향상시킨 광촉매를 하이브리드 플라즈모닉 광촉매라 명명할 수 있다. 본 발명에 의하면 기존의 광촉매가 자외선 영역의 광에 대하여 촉매반응을 일으켰다고 하면, 근적외선 영역의 광에 대해서도 촉매반응을 일으킬 수 있도록 개선되었다. 이로써, 광의 이용효율이 높아지고, 수소 생산 시스템의 기술적 상용화를 보다 더 앞당길 수 있게 된다.
- [0050] 금속 반도체 광촉매 구조에서 수소 생산 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다.
- [0051] 도 1에서 도시된 바와 같이, 본 발명은 기본적으로 금속 구조에서 쇼트키 접합(junction)을 형성하여 이를 이용하도록 한 것이다. 진술한 바와 같은 플라즈몬의 붕괴(decay)에 의해 도시된 바와 같이 고온 전자(hot electron)가 만들어지면, 금속과 반도체 사이의 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 넘어가 반도체의 전도대(Conduction band)로 이동할 수 있다. 이에 따라 만들어진 전자들이 광촉매에서 반응을 매개했던 것과 같은 결과를 만들어 낼 수 있다.
- [0052] 중요한 점은 밴드갭이 3eV로 빛이 자외선 영역대에 있었던 때와 달리 더 적은 에너지의 쇼트키 장벽(Schottky barrier)의 크기와, 만들어지는 높은 에너지 레벨(level)의 고온 전자(hot electron)에 의해서 UV가 아닌 근적외선 영역대에서 광촉매에서의 수소 생성을 기대할 수 있다는 점이다. 또한 일반적으로 반응에 참여하기 힘들 정도의 짧은 수명이 고온 전자(hot electron)가 다시 금속으로 돌아가 하전 재조합(charge recombination)을 일으키는 것을 쇼트키 장벽(Schottky barrier)으로 인해서 늦출 수 있으며, 이에 따라 상대적으로 더 긴 수명을 가지게 된다.
- [0053] 도 2의 우도에서 도시된 바와 같이, 본 발명은 동종의 금속 기체가 반도체인 광촉매를 중심으로 상기 광촉매와 좌우에서 접촉하고 있으며, 동종의 금속 기체는 예를 들어 금(Au)이고, 광촉매는 이산화타이타늄(TiO_2)이며, 광촉매쪽에서는 금속에서 생성된 전자(electron)으로 인해서 수소 이온이 전자와 결합하면서 수소가 생성되고, 정공(hole)으로 인해서 산소이온이 정공과 결합되면서 산소가 생성된다.
- [0054] 본 발명은 **도 2**의 좌도에서와 같이 단순히 이산화타이타늄에 나노 금 입자를 정착시켜서 얻어낸 결과가 아닌, 원자층 리소그래피(Atomic layer lithography)를 활용하여 금속 기체를 선형으로 패터닝하여 금속 기체의 금속 성분 사이에 예를 들어서 10nm 수준의 좁은 틈에 이산화타이타늄이 형성되도록 하는 기술로 전하가 모이는 부분을 기관에 대한 입자의 결합으로부터 결합 범위를 선으로 확장하는 것이 가능하다. 이산화타이타늄의 형성은 예를 들어 원자층 증착 방법(Atomic layer deposition)을 적용한다.
- [0055] 여기서, 원자층 리소그래피(Atomic layer lithography)를 이용할 경우, 정밀한 증착이 가능하여 일반적으로 금속층 증착에서 발생하는 결함(defect) 발생 확률을 줄일 수 있다. 또한 전체적으로 리소그래피 관련 오차율이 크게 발생되지 않아 높은 재현성을 가질 수 있다.
- [0056] 아울러, 원자층 증착(ALD)은 화학기상증착(CVD)과 비교해서 퍼지가스(purge gas)를 유입시켜 전처리에서 공급되었던 gas를 배제시켜 혼합되는 것을 예방할 수 있기 때문에 시료의 오염도를 줄일 수 있다.
- [0057] 여기서, 상기 패터닝 가공된 영역의 폭은 2~20nm인 것이 바람직하며, 여기서, 2nm 미만인 경우에는 패터닝 및 증착 등 프로세스의 수행이 어렵고, 20nm를 초과하는 경우에는 증착과정에서 공정이 과도하게 길어질 수 있고, 전기장 집중이 크지 않은 문제점이 존재하는 바, 위 수치는 위 범위에서 임계적 의의가 존재한다.
- [0058] 실험적으로 10nm 수준의 틈이 바람직하였는데, 이는 적외선에서의 전기장 집중을 강하게 할 수 있기 때문이다. 두께를 조절하게 되면 강하게 공명하는 파장이 변경되며, 두께 조절을 통하여 사용가능한 파장영역을 튜닝하는 것이 가능하다는 잇점도 존재한다.
- [0059] 이에 따라 전하밀도(charge density)가 증가하며, 더 많은 고온전자(hot electron)의 생성을 기대할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명에 따르면, 소자의 크기를 4인치급 웨이퍼 크기로 대면적화 시켜 제작하는 것이 가능한 바, 단위 시간 당 수소의 생산량 증대가 가능하다. 아울러, 이러한 광촉매에 의하여 형성된 겹을 지면에 대한 수직의(vertical) 방향으로 설치하는 것이 가능하며, 더 쉽게 태양광에 노출되도록 할 수 있으며, 나노 금 입자를 이

산화타이타늄에 무작위적으로 뿌려 정착시키는 방식과 달리 구조를 일정하게 높은 밀도로 패턴화 시킬 수 있으므로, 특정한 빛에 대해서 최적화가 쉬운 장점을 가지고 있다.

[0062] <실시예>

[0063] 이하에서는 실시예 또는 공정예를 기술하기로 한다. 아래 공정예는 설명을 위하여 제시되는 예시적인 것에 불과하므로, 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0064] 먼저, 소재를 선정한다. 본 발명에서는 예시적으로 금속 기제는 금을 선정을 하였고, 광촉매는 TiO_2 를 선정하였다.

[0065] 도 3에서 도시된 바와 같이, 금속 기제를 금(Au) 재질인 것으로 선택하고, 위 금속 기제에 반도체로서 광촉매를 결합시키기 위한 광촉매 형성 영역의 구성을 위하여 패터닝(patterning)을 수행한다. 패터닝된 영역은 음각되며 예를 들어 금속 기제의 상하로 연장되는 선형으로 가공될 수 있다. 이와 같이 패터닝된 영역에 광촉매가 충전되며, 충전된 광촉매는 금속 기제와 면 접촉하게 되고, 그에 따라 쇼트키 장벽(Schottky Barrier)이 구현되며, 여기에 에너지를 가하면 전자와 정공이 형성되면서 고온 전자의 여기 과정이 개시된다. 아울러, 반도체가 증착되어 있는 금속 기제의 사이에 추가적인 금속층을 형성하여 금속-반도체-금속의 수평구조를 완성함으로써 추가적인 쇼트키 장벽을 형성할 수 있으며, 이 때, 추가적인 금속층 형성과정에서 금속 기제상에 불필요하게 형성된 추가적인 금속층은 접착 물질 등으로 간단하게 제거하는 것이 가능하다.

[0066] 이후, 광원으로서 레이저를 사용하여 통한 물에서 수소를 생성하는 실험을 수행한 후, 가스 크로마토그래피를 통하여 수소와 산소 성분의 정량 분석을 실시한다.

[0067] 마지막으로 소재의 재활용성을 확인하기 위한 손상 정도의 관찰을 예를 들어 현미경을 이용하여 수행하게 되며, 폐기 혹은 재사용을 결정하게 된다.

[0068] 본 발명에서는 플라즈몬 현상을 만들어낼 나노 구조에 있어, 사용할 귀금속(noble metal)으로는 바람직하게는 산화가 일어나지 않는 금을 사용하였으나, 귀금속으로서 산화가 일어나지 않는 금속이라면 백금 등 다른 금속을 채택할 수도 있다.

[0069] 아울러, 반도체이자 광촉매로서 TiO_2 를 채택하였는데, 이는 뛰어난 화학적 안정성 및 생산성, 그리고 적절한 밴드갭(band gap) 구조를 가지고 있어 채택하였다. 그 밖에도 광촉매로서 Al doped SrTiO_3 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 등을 사용할 수도 있다.

[0070] 그 다음 금속 기제는 패터닝된 영역에 광촉매를 도포한 뒤 다시 추가적으로 금속층을 형성(증착)하였고, 필요없는 부분을 제거하였다. 금속층을 증착할 때에는 금속 기제의 패터닝 영역의 내벽을 따라서 반도체층이 형성되며, 반도체층이 형성되에도 불구하고 패터닝 가공된 영역이 완충되지 않은 상태이다. 여기에 금속층을 증착하는 이유는 반도체층이 금속 기제 및 추가적인 금속층과 각각 계면을 형성하도록 함으로써 금속-반도체-금속의 캐패시터(capacitor) 유사 구조를 형성하도록 하며, 이로써 반도체에 수소 형성에 필요한 전자를 보다 많이 생성할 수 있다. 계면은 기밀이 형성될 수 있을 정도의 결합이 가능하며, 금속과 반도체가 단순히 접촉하는 정도의 계면을 형성하는 것도 가능한 바, 계면의 성상은 쇼트키 장벽을 형성시킬 수 있는 한, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0071] 이와 같이 추가적인 금속층이 형성된 이후에는 금속 기제 상의 추가적인 금속층은 다양한 방법에 의하여 제거될 수 있다.

[0072] 이에 따라 최종적으로는 근적외선부터 가시광선, 자외선까지 광범위한 광스펙트럼에서 지속가능한 수소 생산성을 보여주는 수소 생산 시스템(소자)을 제작할 수 있다. 즉, 상기 반도체층에 근적외선을 조사하여 반도체층의 촉매작용을 유발함으로써, 유효전자쌍이 생성되고, 위 전자쌍이 금속 기제와 반도체층의 계면으로 이동하여 산화환원반응을 유도함으로써 물을 분해하여 수소를 생산할 수 있게 된다.

[0073] 한편, 도 4는 동일한 조건에서 반도체로서 TiO_2 광촉매를 사용한 경우와 광촉매를 대체하여 Al_2O_3 를 사용한 경우를 비교하여 그래프로 나타낸 것이다.

[0074] 이론상 Al_2O_3 의 쇼트키 장벽은 3.6eV 정도로, 근적외선에너지보다 훨씬 높은 영역이어서 Indirect charge

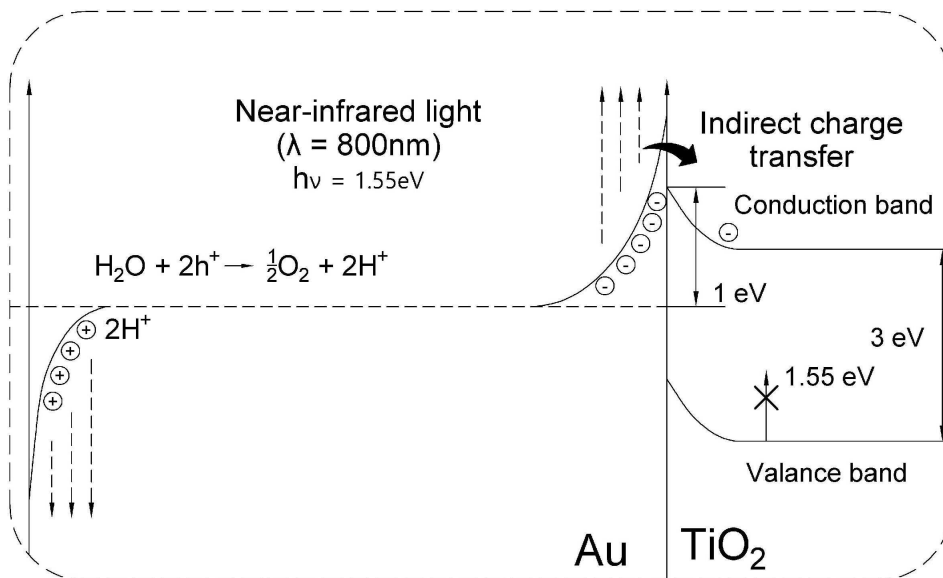
transfer가 불가능한 바, 수소 생산이 될 수 없다.

[0075] 이를 실험적으로 검증해본 결과 TiO_2 시료의 경우 수소의 생산량이 시간에 대하여 선형적으로 증가하였고 이는 시료에 대한 손상없이 수소 생산이 지속가능함을 의미한다. 그리고 Al_2O_3 시료의 경우 같은 동일한 광량 등의 조건에서 수소 생산 가능성을 실험한 결과 수소 생산이 되지 않았다

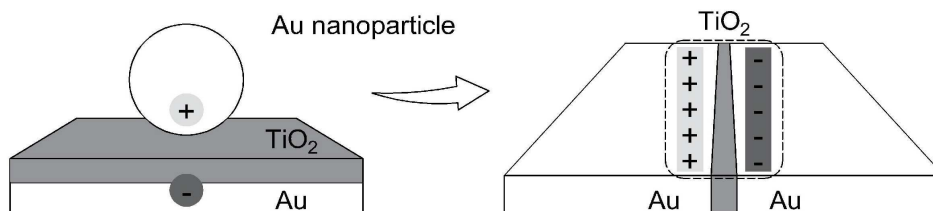
[0077] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안 될 것이다.

도면

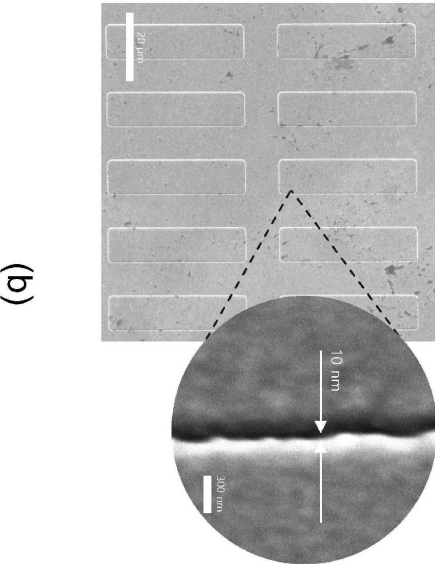
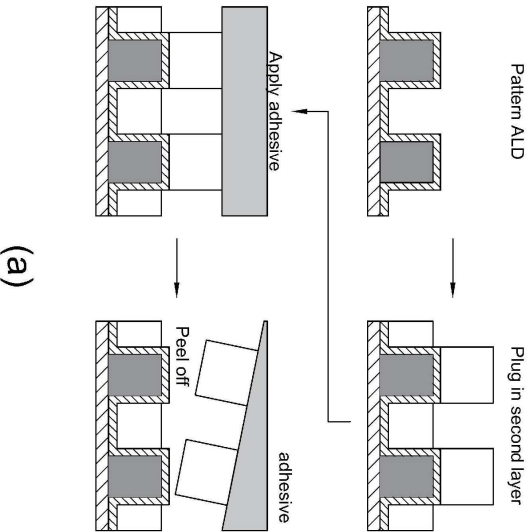
도면1



도면2



도면3



도면4

