

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022270

(43) 공개일자 2020년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/18 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01) B01J 27/04 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 23/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0098192

(22) 출원일자 2018년08월22일

심사청구일자 2018년08월22일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호

최동호

서울특별시 마포구 토정로18길 11, 107동 1803호

(74) 대리인

특허법인 피씨알

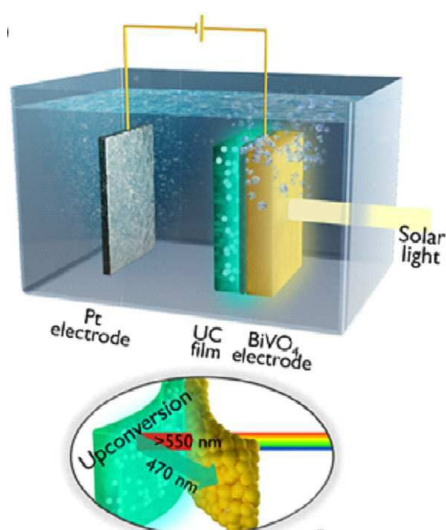
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함한 물분해 장치

(57) 요약

광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 물분해 장치가 제공된다. 추가의 디바이스를 사용하지 않고서도 업컨버전을 이용한 가시광 흡수를 통하여 전류밀도가 향상된 광전극을 얻을 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/22 (2013.01)

B01J 27/04 (2013.01)

B01J 27/24 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A3A3A02016667

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 우주핵심기술개발

연구과제명 고안정성, 고에너지밀도, 초소형의 우주용 에너지저장장치 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 나노입자를 포함하는 광촉매층; 및
상기 광촉매층의 하부에 위치하고, 고분자 기재 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 업컨버전층을 포함하는 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 반도체 나노입자는 BiVO_4 , CdS , 또는 TaON 인 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 수용체 및 증감제의 염료 쌍을 포함하는 광촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 수용체는 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센(9,10-bis(phenylethynyl)anthracene), 페릴렌(perylene), 또는 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)인 광촉매.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 증감제는 팔라듐-테트라페닐테트라벤조포르피린(palladiumtetraphenyltetrabenzoporphyrin), 팔라듐(II) 옥타에틸포르피린(palladium(II) octaethylporphyrin), 또는 플래티늄(II) 옥타에틸포르피린(platinum(II) octaethylporphyrin)인 광촉매.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 고분자 기재는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리스타이렌 중에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함하는 광촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 업컨버전층은 TiO_2 나노입자를 더 포함하는 광촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 업컨버전층은 1 내지 4 mm의 두께를 갖는 광촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광촉매층은 300 내지 450 nm의 두께를 갖는 광촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반도체 나노입자는 상기 광촉매층에 3mg 내지 8 mg의 양으로 분산되어 있는 광촉매.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 상기 수용체를 2.5mg 내지 4.5mg의 양으로 포함하는 광촉매.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 상기 증감제를 0.10mg 내지 0.18mg의 양으로 포함하는 광촉매.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 상기 수용체 및 상기 증감제를 80:1 내지 120:1의 몰 비로 포함하는 광촉매.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 광촉매층은 상기 반도체 나노입자에 도핑된 Mo를 더 포함하는 광촉매.

청구항 15

반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계;

프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 준비하는 단계;

기재상에 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 도포한 다음 가열하여 광촉매층을 형성하는 단계;

상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 경화시켜 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 형성하는 단계; 및

상기 광촉매층상에 상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 적층하여 업컨버전층을 형성하는 단계

를 포함하는 제 1항 내지 제 14항중 어느 한 항에 따른 광촉매 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 반도체 나노입자 전구체는 반도체 금속의 질산염 또는 아세틸아세톤염을 포함하는 광촉매 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 반도체 나노입자 전구체는 Bi, V 및 Mo 금속의 질산염 또는 아세틸아세톤염을 포함하는 광촉매 제조방법

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 프리폴리머는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리스타이렌 중에서 선택된 1종 이상의 프리폴

리머인 광촉매 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 준비하는 단계는 TiO_2 나노입자를 분산시키는 단계를 추가로 포함하는 광촉매 제조방법.

청구항 20

제 1항 내지 제 14항중 어느 한 항에 따른 광촉매를 포함하는 물분해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함한 물분해 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 업컨버전을 이용하여 가시광을 효과적으로 활용할 수 있는 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함한 물분해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양으로부터 직접 에너지를 수집하여 이용하는 방식은 에너지 부족 문제를 해결하는데 있어 매우 매력적인 방안이다. 특히 광전극을 활용한 물분해는 태양에너지를 화학에너지로 변화시키는 유망한 방법이다.

[0003] 광촉매(photocatalyst)란 태양광을 비롯한 다양한 광에 의한 화학반응을 촉진시키는 물질을 뜻한다. 식물의 엽록소에서 일어나는 광합성이 바로 대표적인 광촉매 시스템(photocatalysis system)이라고 할 수 있다. 광촉매 시스템으로는 물을 분해하여 산소와 수소를 생산하는 물분해(water splitting), CO_2 를 이용하여 메탄올과 메탄을 생산하는 CO_2 저감법(CO_2 reduction), 인체에 유해한 유기물들을 분해하는 광분해(photo degradation) 등이 있다.

[0004] 이러한 광촉매 시스템은 외부에서 에너지를 얻지 않고 태양광만을 이용하여 독자적으로 작용을 하는 시스템으로, 여기에 사용되는 광촉매 또한 인체에 무해하고, 특정 조건하에 재사용이 가능하기 때문에 차세대 청정에너지원이라 할 수 있다.

[0005] 물분해는 태양광을 흡수하여 전자가 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 여기되어 반응을 일으키는 광촉매를 필요로 하며, 하기 식에 의해 수소 가스가 생성된다.

[0006] $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$

[0007] 물분해 반응의 표준 깁스 자유에너지 변화(standard Gibbs free energy change)인 ΔG° 값은 237 kJ/mol이고, 밴드갭 에너지는 1.23 eV이다.

[0008] BiVO_4 는 광촉매로 작용하여 물분해 광전극의 재료로 사용되고 있는데, 전자와 전하의 유효 질량이 상대적으로 작아 전하 이동 속도가 빠르다. 또한, 밴드갭(2.4~2.5 eV)이 물분해에 필요한 최저 수준(~2.4 eV)을 충족하고, 열역학적으로 H_2 발생 전위에서 이상적인 전도 밴드(conduction band; CB) 옻지 위치를 가지고 있으며, 비싸지 않은 원소들로 구성되어 있다는 장점이 있다.

[0009] BiVO_4 의 이론적인 최대 물 산화 광전류(J_{max})는 7.5 mA/cm^2 인데, 이러한 이론적 최대 광전류를 넘어서기 위한 방법으로 광 흡수 효율의 개선, 나아가 가시광영역 중 600 nm 이상 영역의 흡수를 가능하게 하는 것이 필요하다.

[0010] 광흡수 효율을 개선하기 위하여, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 복합체, 코어/셸 나노와이어, 역옻팔 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 구조를 각각 활용하여 기존의 흡수 가능 파장 영역(~500 nm)의 광흡수 효율을 높여 광전류의 향상을 도모해 왔다.

[0011] 도핑 또는 나노 구조 제어를 이용하여 기존의 흡수 가능 파장 영역의 광수확 효율(LHE)을 약 85 %까지 향상시켰지만 개선의 여지가 충분히 남아있고, 500 nm 이상의 빛은 활용하지 못하였다.

[0012] 최근에는 이를 개선하기 위하여, 나노 구조 제어에 이어 듀얼 타입의 광전극, 리플렉터 등을 적용하는 연구가 진행되고 있으나, 추가적인 디바이스를 필요로 하는 점에서 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 구조 제어나 추가 디바이스 없이 광수확 효율이 개선된 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 물분해 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면, 반도체 나노입자를 포함하는 광촉매층; 및 상기 광촉매층의 하부에 위치하고, 고분자 기재 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 업컨버전층을 포함하는 광촉매가 제공된다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 기재상에 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 도포한 다음 가열하여 광촉매층을 형성하는 단계; 상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 경화시켜 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 형성하는 단계; 및 상기 광촉매층상에 상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 적층하여 업컨버전층을 형성하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법이 제공된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 광촉매를 포함하는 물분해 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매는 별도의 추가적인 디바이스를 사용하지 않고서도 가시광의 광수확 효율이 높아 광전류 밀도가 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매의 업컨버전층의 에너지 다이어그램이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매의 개략도이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 6-2c에 따라 제조된 광촉매층의 SEM 이미지이고, 도 3b는 도 3a를 5 배 확대한 이미지이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 6-2c에 따라 제조된 광촉매층의 XRD 패턴이고, 도 4b는 도 4a를 확대한 XRD 패턴이다.

도 5a는 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 5의 광촉매층의 투과 스펙트럼이고, 도 5b는 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 6-1에 따라 제조된 광촉매를 포함한 광전극의 표면 발광 형광 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실시예 6-1, 실시예 6-2a 및 실시예 6-3의 광촉매의 TiO_2 나노입자의 함량에 따른 광전극 표면의 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 6-2a 내지 6-2d의 광촉매의 업컨버전층의 두께에 따른 광전극 표면의 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 실시예 2에 따른 광촉매의 업컨버전층의 흡수 및 PL 발광 스펙트럼이다.

도 9b는 실시예 2의 업컨버전층의 페릴렌 농도에 따른 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 9c는 실시예 6-4a 내지 실시예 6-4c의 광촉매의 업컨버전층의 PdTPBP 농도에 따른 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 10a는 본 발명의 실시예 6-2a 내지 실시예 6-2c 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 광촉매를 포함한 광

전극의 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 10b는 본 발명의 실시예 6-4a 내지 실시예 6-4c 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 광촉매에 포함된 고분자 기재층만의 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 11a는 본 발명의 실시예 6-2c 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 파장에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 11b는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 전압에 따른 ABPE(applied bias photon-to-current efficiency)를 나타낸 그래프이다.

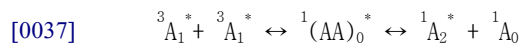
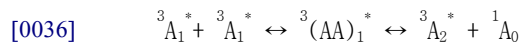
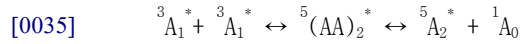
도 12a는 본 발명의 실시예 6-2c 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 시간에 따른 기체 발생을 나타낸 그래프이고, 도 12b는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 시간에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매는 반도체 나노입자를 포함하는 광촉매층; 및 상기 광촉매층의 하부에 위치하고, 고분자 기재 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 업컨버전층을 포함한다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매는 광촉매층 하부에 업컨버전층을 포함함으로써 특정 파장의 빛이 아니라 태양광을 조사하여도 광전류 밀도를 높일 수 있다.
- [0022] 본 발명에서 "업컨버전(upconversion)"이라 함은 여기(excitation) 파장보다 더 짧은 파장의 광을 방출하는 것을 의미하며, "업컨버전층"이라 함은 이러한 기능을 하는 층을 의미한다.
- [0023] 종래의 업컨버전에 의한 광전기화학적 특성 또는 광전위 특성의 개선에 관한 많은 결과는 태양광보다는 선택적인 파장의 조사를 통하여 이루어졌다. 이것은 업컨버전 염료가 자체 다운쉬프트(DS; downshift) 프로세스뿐만 아니라 2분자 에너지 전달(bimolecular energy transfer)을 수행하여, 태양광 조사하에서는 산출량이 낮기 때문이다.
- [0024] 본 발명에서는 광촉매층과 업컨버전층의 배치를 통하여 태양광 조건에서 업컨버전에 의한 에너지 수확을 개선시켰다.
- [0025] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 업컨버전층은 광촉매층을 투과한 장파장의 광, 예를 들어 600-650 nm 파장의 광을 흡수하여, 3중항-3중항 소멸 유기 화합물에서 Dexter 에너지 전달과 연속적인 3중항-3중항 소멸을 통하여 단파장, 예를 들어 470 nm의 광을 방출한다. 이 경우, 광촉매층만을 포함하는 광전극에 비해 물분해 광전류를 15 % 이상 개선시킬 수 있고 H_2 생산성도 15 % 이상 개선시킬 수 있다.
- [0026] 상기 반도체 나노입자는 $BiVO_4$, CdS, 또는 TaON일 수 있으며, $BiVO_4$ 가 바람직하다.
- [0027] 상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 수용체 및 증감제의 염료 쌍을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 수용체는 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센(9,10-bis(phenylethynyl)anthracene), 페릴렌(perylene), 또는 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)일 수 있다.
- [0029] 상기 증감제는 팔라듐-테트라페닐테트라벤조포르피린 (palladiumtetraphenyltetrabenzoporphyrin),
- [0030] 팔라듐(II) 옥타에틸포르피린(palladium(II) octaethylporphyrin), 또는 플래티늄(II) 옥타에틸포르피린(platinum(II) octaethylporphyrin)일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예 따른 광촉매에서 업컨버전의 원리는 일반화된 Jablonski 다이어그램을 이용하여 설명하면 다음과 같다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매의 업컨버전층의 에너지 다이어그램으로, 예시적으로 PdTPBP 증감제와 페릴렌 수용체의 염료 쌍의 업컨버전 메커니즘을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0033] 우선, 증감제가 광 조사에 의하여 들뜨면 1중항이 들뜬 상태가 된다($S_0 \rightarrow S_1$). 이 때 직접적으로 T_1 상태로 들뜨는 것은 금지된 반응이다. 그 후 전이 금속원자의 무거운 원자 효과(heavy atom effect)가 필요한 인터시스템

크로싱(intersystem crossing; ISC, 예를 들어 $S_1 \rightarrow T_1$)을 통하여 들뜬 상태의 3중항이 우세하게 된다. 들뜬 상태의 3중항이 들뜬 상태의 1중항보다 더욱 긴 수명을 가지기 때문에, 에너지는 Dexter 타입 3중항-3중항 에너지 전달(TTET) 과정을 통해 3중항 증감제에서 3중항 수용체로 옮겨질 수 있다. 이 때, 3중항 간의 에너지 이동은 보통 Dexter 전자 전달로 이루어지는데, 이는 두 성분간의 직접적인 접촉이 이루어져야 한다. 그 후, 하기 방정식의 스핀 통계 법칙에 따라 들뜬 상태인 3중항에서 3중항 수용체 분자는 각각 충돌하게 되고, 수용체의 들뜬 상태의 1중항을 생성한다. 이 1중항의 조사 감쇠는 여기 광보다 에너지가 높은 업컨버전된 형광을 생성한다.

[0034] [식 1]



[0038] 예를 들어, 550nm 파장보다 긴 광이 업컨버전층에 입사되면, PdTPBP는 전자 전이가 1중항 여기 상태(S_1)로 전이되는 630 nm 피크의 광을 흡수하고, 이것은 즉시 인터시스템 크로싱(intersystem crossing; ISC)에 의해 3중항 여기 상태 (T_1)로 전이된다. 이러한 3중항 상태는 비교적 긴 수명을 가지므로 3중항-3중항 에너지 전달이 일어난다. 여기서, Dexter 타입 3중항-3중항 에너지 전달은 페릴렌과 PdTPBP 두 형광체가 그것들의 오비탈이 중첩될 수 있을 정도로 충분히 가까이 있을 때 PdTPBP로부터 페릴렌으로 에너지 전달이 일어난다.

[0039] 페릴렌 형광체의 2개의 여기된 3중항 (T_1)은 3중항-3중항 소멸(TTA)을 통해 여기된 1중항을 생성한다. 이 여기된 상태 (S_1)는 PdTPBP의 여기된 1중항 상태 (S_1)보다 높은 에너지를 가진다. 즉, 조사 감쇠는 PdTPBP에 의해 흡수되는 파장보다 짧은 470nm 파장의 광을 방출하여 업컨버전이 일어난다.

[0040] 업컨버전층에 의해 업컨버전된 파장의 광이 다시 광촉매층으로 흡수되어, 투과되었던 장파장의 광도 이용할 수 있게 되는 것이다.

[0041] 상기 고분자 기재는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리스타이렌 중에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함할 수 있다. 바람직하게는 폴리우레탄일 수 있다. 폴리우레탄은 업컨버전 프로세스를 비활성화할 수 있는 산소 투과성이 비교적 낮고 T_g (~210 K)가 낮아 형광체 분자가 빠르게 확산되도록 하므로 바람직할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 업컨버전층은 TiO_2 나노입자를 더 포함할 수 있다.

[0043] 업컨버전층에서 발생하는 광발광(PL) 광의 많은 부분이 공기에 비하여 높은 굴절률을 갖는 고분자 기재, 예를 들어, 폴리우레탄에 의해 업컨버전층 내부에 포획되어 오히려 약한 표면 방출을 나타낼 수 있다. 광촉매층으로의 표면 방출을 개선시키기 위해 나노입자 스캐터, 예를 들어, TiO_2 나노입자를 도입할 수 있다. 광 산란은 층 내부 반사를 감소시키고 표면 방출을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 20 nm 크기의 TiO_2 나노입자는 Rayleigh 산란에 의해 후방으로 즉, 광촉매층 쪽으로 높은 산란을 나타낸다. TiO_2 나노입자의 산란으로 표면 광발광 강도가 약 2배 정도 증가될 수 있다.

[0044] 예를 들어, TiO_2 나노입자는 업컨버전층에 0.3 내지 1.3 중량%, 0.4 내지 1.0 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 상기 범위내에 드는 경우 업컨버전층의 발광 빛을 전면으로 다량 산란할 수 있다.

[0045] 상기 업컨버전층은 1 내지 4 mm, 2 내지 3 mm의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 광촉매층은 300 내지 450 nm, 300 내지 400 nm의 두께로 포함할 수 있다.

[0046] 업컨버전층의 두께가 상기 범위내에 드는 경우 발광 빛을 전면으로 다량 산란하여 광촉매층에 보다 많은 빛을 반사할 수 있고, 광촉매층의 두께가 상기 범위내에 드는 경우 업컨버전층으로 보다 많은 빛을 투과할 수 있다.

[0047] 상기 반도체 나노입자의 사용량은 원하는 용도에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들면 3 mg 내지 10 mg, 5 mg 내지 8 mg의 양으로 분산될 수 있다. 상기 범위 내에 드는 경우 300 내지 400 nm 두께로 광촉매층을 제작할 수 있다.

- [0048] 상기 광촉매층은 상기 반도체 나노입자에 도핑된 Mo를 더 포함할 수 있다.
- [0049] Mo 도핑은 전자 이동도를 개선시킬 수 있다. Mo 도핑은 광촉매층에 포함되는 반도체 나노 입자 기준으로 0.5 내지 2 중량%, 0.5 내지 1 중량%일 수 있다.
- [0050] 상기 수용체는 2.5mg 내지 4.5mg의 양, 예를 들어 4mg의 양으로 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 증감제는 0.10mg 내지 0.18mg의 양, 예를 들어 0.16mg의 양으로 사용될 수 있다. 수용체 및 증감제를 상기 범위 내의 양으로 사용하는 경우 발광 세기를 최적화할 수 있다.
- [0052] 상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물은 상기 수용체 및 상기 증감제를 80:1 내지 120:1의 몰 비로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에 드는 경우 발광 세기를 최적화할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 다른 측면에 따른 광촉매의 제조방법은 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 준비하는 단계; 기재상에 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 도포한 다음 가열하여 광촉매층을 형성하는 단계; 상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 경화시켜 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 형성하는 단계; 및 상기 광촉매층상에 상기 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 적층하여 업컨버전층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 반도체 나노입자를 포함하는 광촉매층, 예를 들어, BiVO_4 포함하는 광촉매층은 금속과 유기물이 공존하는 전구체를 화학양론비에 맞추어 적절한 용매에 녹여 혼합하여 제조하는 방식인 금속-유기물 증착법으로 제조할 수 있다.
- [0055] 상기 반도체 나노입자 전구체는 반도체 금속의 질산염 또는 아세틸아세톤염을 포함할 수 있다. 예를 들어, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 또는 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 일 수 있다.
- [0056] 상기 반도체 나노입자 전구체는 광촉매층에 포함되는 최종 반도체 나노입자의 양에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0057] 상기 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액 제조시 사용되는 용매는 특별히 제한되지 않으며, 아세트산, 아세틸아세톤 등을 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 프리폴리머는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리스타이렌 중에서 선택된 1종 이상의 프리폴리머일 수 있다. 프리폴리머는 경화 후 업컨버전층에 포함되는 고분자 기재를 형성하게 된다.
- [0059] 상기 제조한 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액을 기재상에 도포한 다음 가열하여 광촉매층을 형성하게 된다. 상기 기재로는 유리, 예를 들어 F-도핑된 SnO_2 코팅된 유리를 들 수 있으며, 광전극의 기재로 사용되는 것이면 제한없이 사용할 수 있다. 상기 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액은 가열 후 형성되는 광촉매층의 원하는 두께 범위에 따라 도포량을 조절할 수 있다. 가열하기 전에 실온에서 건조 단계를 거칠 수 있으며, 가열 온도는 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액에 따라 적절히 조절 가능하며, 예를 들어 300 °C 내지 500 °C, 특히 450 °C에서, 20 분 내지 1 시간, 예를 들어 30 분동안 가열할 수 있다.
- [0060] 다음으로, 상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 경화시킨 다음 광촉매층상에 적층하여 업컨버전층을 형성하게 된다.
- [0061] 상기 프리폴리머 및 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 경화하는 공정은 별도의 기재상에 상기 혼합물을 최종 경화 후 원하는 두께 범위에 따라 도포한 다음 경화시킬 수 있다. 이와 같이 형성된 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 포함하는 고분자 필름을 광촉매층상에 적층하게 된다.
- [0062] 상기와 같이, 기재상에 광촉매층 및 업컨버전층을 적층한 다음 완전히 밀봉하여 광촉매를 형성하게 된다.
- [0063] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 물분해 장치는 상기 광촉매를 포함할 수 있다. 상기 광촉매는 양극으로 사용되며, 음극으로는 백금 등을 포함할 수 있다.
- [0064] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 광촉매를 포함하는 물분해 장치의 개략도이다.
- [0065] 도 2에서 보듯이, 태양광이 광양극에 조사되면 단파장의 빛이 광촉매층에 흡수되고, 광촉매층을 투과한 장파장의 빛은 업컨버전층을 통하여 단파장으로 변환되어 다시 광촉매층에 흡수된다.

- [0066] 본 발명의 일 구현예에 따른 물분해 장치는 광촉매를 제외하고는 통상의 재료 및 구성으로 제조될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 구현예에 따른 물분해 장치는 가시광을 효율적으로 사용하여 물을 분해하여 효율적으로 수소 가스를 생산할 수 있다.
- [0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0071] **실시예 1**
- [0072] **BiVO₄ 광전극 제조**
- [0073] F-도핑된 SnO₂ 코팅된 유리(TEC-8: Philkington)를 에탄올: 아세톤의 1:1 혼합액을 사용하여 10분동안 초음파 세척하였다. 아세트산(99.7 %, Sigma Aldrich) 중의 0.2 M Bi(NO₃)₃·5H₂O (99.9%, Sigma Aldrich) 및 아세틸아세톤 (99.0 %, Sigma Aldrich) 중의 0.03 M VO(acac)₃ (98.0 %, Sigma Aldrich)를 혼합하여 BiVO₄ 전구체 용액을 제조하였다.
- [0074] 상기 BiVO₄ 전구체 용액을 최종 두께가 400 nm가 되도록 상기 기재 위에 30-40 ul의 양으로 상온에서 드랍 캐스팅 코팅한 다음 실온에서 10 분동안 건조시키고 450 °C에서 30 분동안 열처리하였다.
- [0076] **업컨버전층 제조 및 광촉매 제조**
- [0077] 액상의 폴리우레탄 프리폴리머(PU prepolymer) 즉, 폴리우레탄 멜트 (Clear FlexTM 50, Smooth-On, Inc.)를 추가의 정제 없이 사용하였다. 폴리우레탄 멜트 0.582 g에 페틸렌 12 mM과 PdTPBP (Chemodex) 0.15 mM을 격렬하게 교반하면서 첨가하였다.
- [0078] 상기 페틸렌과 PdTPBP의 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 함유한 폴리우레탄 멜트를 유리 기관(두께: 3 mm, Philkington Inc.)의 틀을 갖추고 그 위에 드랍 캐스팅한 다음 동일한 유리로 덮어 업컨버전층용 폴리우레탄 멜트의 두께를 제어하였다. 상기 폴리우레탄 멜트를 분위기 조건하에서 하룻밤 경화시켰다. 형성된 페틸렌과 PdTPBP의 3중항-3중항 소멸 유기 화합물을 함유한 폴리우레탄 필름을, BiVO₄로 코팅된 FTO 유리 기관에 결합하였다. 예폭시 수지를 사용하여 상기 적층체를 완전히 밀봉하였다. 이 때 BiVO₄ 층의 두께는 400 nm이었고, 업컨버전층의 두께는 3 mm이었다.
- [0079] **실시예 2**
- [0080] BiVO₄ 전구체 용액을 최종 두께가 300 nm가 되도록 하는 양으로 사용하고, 얻어진 광촉매층의 Mo 함량이 1 wt%가 되도록 반도체 나노입자 전구체를 포함하는 용액에, 아세틸 아세톤(99.0 %, Sigma Aldrich) 중의 0.03 M MoO₂(acac)₃ (98.0%, Sigma Aldrich)를 추가로 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Mo:BiVO₄ 광촉매층을 포함하는 광전극을 제조하였다.
- [0082] **실시예 3**
- [0083] BiVO₄ 전구체 용액을 최종 두께가 350 nm가 되도록 하는 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.
- [0085] **실시예 4**
- [0086] BiVO₄ 전구체 용액을 최종 두께가 400 nm가 되도록 하는 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동

일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0088] 실시예 5

[0089] BiVO_4 전구체 용액을 최종 두께가 450 nm가 되도록 하는 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0091] 실시예 6-1

[0092] 폴리우레탄 멜트에 페틸렌 12mM과 PdTPBP (Chemodex) 0.15 mM을 격렬하게 교반하면서 첨가 후 TiO_2 나노입자 (Avantama Inc.)를 폴리우레탄 기준으로 각각 0.4 중량%가 되도록 분산시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0094] 실시예 6-2a 내지 6-2d

[0095] TiO_2 나노입자 (Avantama Inc.)를 폴리우레탄 기준으로 0.8 중량%가 되도록 분산시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 6-1과 동일한 방법으로 광전극을 제조하되, 업컨버전층의 두께는 각각 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm가 되도록 하였다.

[0097] 실시예 6-3

[0098] TiO_2 나노입자 (Avantama Inc.)를 폴리우레탄 기준으로 1.2 중량%가 되도록 분산시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 6-1과 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0100] 실시예 6-4a 내지 6-4c

[0101] PdTPBP (Chemodex)를 각각 0.104 mM, 0.152 mM, 0.19 mM로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 6-2c와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0103] 비교예 1

[0104] 업컨버전층 대신 폴리우레탄층을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0106] 비교예 2

[0107] 업컨버전층 대신 폴리우레탄층을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 6-2c와 동일한 방법으로 광전극을 제조하였다.

[0108] 하기 표 1은 실시예 및 비교예에서 사용된 반도체 나노입자의 종류 및 함량, 광촉매층의 두께, 증감제 및 수용체의 종류 및 몰농도, TiO_2 사용량 및 업컨버전층의 두께를 정리한 것이다.

표 1

	광촉매층		업컨버전층			
	반도체 나노입자	두께	수용체 페틸렌	증감제 PdTPBP	TiO_2 (폴리우레탄 기준 함량)	두께
실시예 1	BiVO_4	400 nm	12 mM	0.15 mM	-	3 mm

실시예 2	Mo: BiVO ₄ 1 wt% Mo	300 nm	12 mM	0.15 mM	-	3 mm
실시예 3	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	350 nm	12 mM	0.15 mM	-	3 mm
실시예 4	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	12 mM	0.15 mM	-	3 mm
실시예 5	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	450 nm	12 mM	0.15 mM	-	3 mm
실시예 6-1	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	12 mM	0.15 mM	0.4 wt	3 mm
실시예 6-2a 내지 6-2d	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	12 mM	0.15 mM	0.8 wt%	1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm
실시예 6-3	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	12 mM	0.15 mM	1.2 wt%	3 mm
실시예 6-4a 내지 6-4c	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	12 mM	0.104 mM, 0.152 mM, 0.19 mM	0.8 wt%	3 mm
비교예 1	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	-	-	-	3 mm
비교예 2	Mo: BiVO ₄ 1wt% Mo	400 nm	-	-	0.8 wt%	3 mm

[0111] 실험예: 특성 분석

[0112] 3전극 시스템에서 정전위계(potentiostat, Versastat, Ametek)를 사용하여 실시예 및 비교예에서 제조한 광전극에 대하여 광전류-전압 성능을 시험하였다. Ag/AgCl 기준 전극과 함께, 광전극은 작업 전극으로 작동하고, Pt 와이어는 상대 전극으로 작동하였다 (Bioanalytical Systems, Inc., MW-4130). RHE에 대한 광전류를 측정하였다 ($E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 0.1976 \text{ V} + 0.059 \text{ pH}$). 또한, 0.5 M Na₂SO₄ (pH 7.0) 및 1.0 M Na₂SO₃ (pH 7.0) 용액을 전해질로 사용하였다.

[0113] 시뮬레이션된 태양광에 노출된 소스 미터 (source meter) (Keithley Instruments)를 사용하여 J-V 반응을 기록하였다. AM 1.5 G 필터를 구비한 150 W Xe lamp (300 W, Oriel)로 태양광을 생성하였다. 100 mW/cm²의 전력 밀도를 얻기 위해 Si 기준 전지 (BS-520, Bunko-Keiki)를 사용하여 광 강도를 조절하였다.

[0114] 특정 파장 대역에서의 광전류 반응은 광학 밴드-패스 필터(Thorlabs Inc.)를 통과하는 태양광의 1 태양(sun) (AM 1.5 G)과 동등량을 조사하여 측정하였다. 형광 O₂ 센서 (Neofix-Kit-Probe)를 이용하여 O₂ 발생량을 측정하였고, 밀봉된 실린더에서의 가스 수집 방법으로 H₂ 발생량을 측정하였다. 광원 및 전해질은 상기한 측정에서 사용한 것과 동일하였고 기체 생성물은 20 분마다 조사하였다. 0.2 M Na₂SO₄ 용액중에서 1 kHz의 진동수에서 어두운 환경에서 임피던스 스펙트로스코피를 사용하여 Mott-Schottky 측정을 수행하였다.

[0115] 전계 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, JSM-7100F, JEOL)을 사용하여 BiVO₄의 표면 모폴로지를 관찰하였다. XRD (Rigaku)로 결정 구조를 분석하였다. UV-Vis 분광분석기(spectrophotometry, UV-2550, Shimadzu)를 사용하여 UV-Vis 투과율 및 확산 반사율을 측정하였다. 분광광도계(spectrofluorophotometer, RF-6000, Shimadzu)로 PL 스펙트럼을 분석하였다. bioluminescence imaging system (IVIS Lumina)으로 형광 발광 강도 맵핑을 수행하였다.

[0116] 도 3a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 광촉매층의 SEM 이미지이고 도 3b는 도 3a를 10 배 확대한 이미지이다. 도 3에서 보듯이, BiVO₄가 다공성의 벌레 형상이고, 비등방성으로 형성되었으며, 약 100 nm의 길이를 가지

는 것을 나타낸다.

- [0117] 도 4a는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 광촉매층의 XRD 패턴이고, 도 4b는 도 4a를 확대한 XRD 패턴이다. 도 4a에서 보듯이, 단사정계 BiVO_4 결정의 (004) 및 (002) 면의 피크를 나타낸다.
- [0118] 도 4b에서 보듯이, 실시예 2의 Mo:BiVO_4 광촉매층은 BiVO_4 의 (112) 피크가 Mo 도핑으로 인하여 쉬프트 했음을 알 수 있다. 이러한 쉬프트는 단사정계 각기둥의 BiVO_4 구조에서 Mo 도핑으로 인하여 압축변형이 일어나서 야기 되는 것이다.
- [0119] 실시예 2에서 제조한 Mo:BiVO_4 광촉매층의 밴드갭 에너지는 Kubelka-Munk function을 사용한 Tauc plots을 활용하여 측정하였다. 그 결과, Mo:BiVO_4 광촉매층의 밴드갭 에너지는 약 2.49 eV였고, 이를 최대 흡수가능 파장으로 환산하면 496.94 nm로 확인되었다. 이는 단사정계 결정을 가진 BiVO_4 가 가지는 2.4 ~ 2.5 eV 범위 내에 속한다.
- [0120] 도 5a는 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 5의 광전극의 투과 스펙트럼이고, 도 5b는 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0121] 도 5a에서 보듯이, 500 nm 미만의 파장 (즉, BiVO_4 의 흡수 영역)에서는 필름 두께가 증가할수록 투과도가 비례하여 감소하는데, 이는 BiVO_4 에 의한 흡수가 증가하기 때문이다.
- [0122] 도 5b에서 보듯이, 400 nm 두께에서 광전류는 1.23 V_{RHE} 에서 4.48 mA/cm^2 로 포화된다. 이것은 BiVO_4 의 제한적인 전하 확산 특성으로 볼 수 있다. Mo:BiVO_4 의 전자 확산 길이는 ~300 nm로 알려져 있는데[Neale et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 2014, 16, 1121], 두꺼운 필름에서는 흡수가 증가하더라도 재조합이 크게 증가하여 물분해가 증가하지 않는다.
- [0123] 도 6은 본 발명의 실시예 6-1에 따라 제조된 광전극의 표면 발광 형광 이미지이다. 비교를 위해 업컨버전층 대신 폴리우레탄층만 포함하는 비교예 1의 표면 발광 형광 이미지를 얻었다. 도 6에서 보듯이, 업컨버전층이 없는 경우에 비해 TiO_2 나노입자를 포함하는 업컨버전층이 존재하는 경우 확연히 표면으로 발광되는 빛의 세기가 큼을 알 수 있다.
- [0124] 도 7은 본 발명의 실시예 6-1 내지 6-3의 TiO_2 나노입자의 함량 및 업컨버전층의 두께에 따른 광전극 표면의 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.
- [0125] 도 7에서 보듯이, 최대 강도는 TiO_2 가 0.8 wt%일 때 얻어졌다. 농도가 더 높아지면 PL 강도는 낮아질 수 있는데, 이것은 TiO_2 존재로 인한 염료 확산의 저해 때문일 수 있다. 구체적으로, TiO_2 가 고분자 기재 내에 필요 이상으로 포함되면 충분한 분산이 이루어지지 않아 약한 소멸 키네틱 리미트를 형성하게 되고 이것은 증감제의 3 중항을 용합 이전에 감쇠하게 만드는 원인이 될 수 있기 때문이다.
- [0126] 도 8은 실시예 6-2a 내지 실시예 6-2d의 업컨버전층의 두께에 따른 광전극 표면의 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.
- [0127] TiO_2 나노입자를 함유한 업컨버전층의 두께를 1 mm 내지 4 mm로 제어함으로써 PL강도는 두께가 증가하면서 서서히 증가하다가 3 mm 두께에서 정점을 이루고 두께가 더 증가하면서 감소한다. PL 강도는 두께에 비례하여 선형적으로 증가하지만 PL 발광의 광학 경로가 필름에서 크게 증가하여 재흡수로 인한 손실이 증가하기 때문으로 볼 수 있다.
- [0128] 최적화된 3 mm 두께의 업컨버전층을 부착할 경우 염료가 없는 고분자 기재로 이루어진 층의 경우인 4.58 mA/cm^2 에서 16 % 향상된 5.34 mA/cm^2 의 전류 밀도가 확인되었다.
- [0129] 도 9a는 본 발명의 실시예 2에 따른 광전극의 업컨버전층의 흡수(PdTPBP) 및 PL 발광(페릴렌) 스펙트럼이다. 도 9a에서 보듯이, 기존 광촉매층이 이용하지 못하는 빛(630 nm)을 흡수하여 이용할 수 있는 빛(470 nm)으로 방출함을 알 수 있다.

- [0130] 도 9b는 실시예 2의 광촉매의 업컨버전층의 페틸렌 농도에 따른 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.
- [0131] 도 9b에서 보듯이, 페틸렌의 농도를 2.95, 5.9, 8.85, 11.8, 14.75 mM로 달리하는 경우 PL 강도를 살펴보면 12 mM에서 최적이고 더 높은 농도에서는 감소한다. 12 mM보다 큰 농도에서는 결정화된 페틸렌이 생성되고, 이것은 방사성 후방(back) 에너지 전달을 일으키고 광산란 손실을 일으켜 PL 강도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.
- [0132] 도 9c는 실시예 6-4a 내지 6-4c의 광촉매의 업컨버전층의 PdTPBP 농도에 따른 최대 PL 강도를 나타낸 그래프이다.
- [0133] 도 9c에서 보듯이, 페틸렌의 농도는 12 mM로 고정하고 PdTPBP의 농도가 0.076mM에서 0.19 mM로 변화함에 따라 PL 강도는 0.16 mM에서 최대이고, 농도가 증가함에 따라 감소한다. 업컨버전 프로세스에서, 2개의 형광체 사이의 거리가 강한 소멸 한계 내에 있을 때 TTET가 일어나, PdTPBP의 농도가 증가함에 따라 염료 쌍의 평균 거리가 감소함에 따라 업컨버전 양이 증가한다. 그러나, 동시에 페틸렌에서 PdTPBP로의 후방 에너지 전달이 증가한다. 이러한 두개의 트레이드 오프 효과의 평가가 최적 PdTPBP 농도를 결정한다.
- [0134] 도 9b 및 도 9c에서 볼 수 있듯이, 페틸렌의 농도는 8 mM 이상 14 mM 이하이고, PdTPBP의 농도는 0.10 mM 이상 0.20 mM 이하일 때 공칭 PL 강도에 효과적임을 알 수 있다.
- [0135] 도 10a는 본 발명의 실시예 6-2a 내지 6-2c 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 광촉매를 포함한 광전극의 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이고, 도 10b는 본 발명의 실시예 6-4a 내지 6-4c 및 비교예 1과 비교예 2에 따라 제조된 광촉매에 포함되는 업컨버전층 또는 고분자 기재층만의 전압에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0136] TiO_2 나노입자를 포함한 BiVO_4 /폴리우레탄 필름에서 1.23 V_{RHE} 에서의 물분해 광전류 값은 4.69 mA/cm^2 이었고, BiVO_4 /폴리우레탄 필름에서는 4.59 mA/cm^2 이었다. 이 값은 BiVO_4 전극의 광전류 값인 4.48 mA/cm^2 보다 단지 수 % 더 높은 것이다. 폴리우레탄 필름에 의해 반사 또는 산란된 광이 BiVO_4 에 의해 흡수되는 것은 무시하였다. 두께가 각각 1 mm, 2 mm, 및 3 mm인 업컨버전층에 대해 광전류 값은 1.23 V_{RHE} 에서 각각 4.89 mA/cm^2 , 5.05 mA/cm^2 , 및 5.34 mA/cm^2 이었다. 업컨버전층이 두꺼워질수록 PL 강도는 증가하여 BiVO_4 의 물분해 광전류를 증가시킨다. PdTPBP 증감제의 농도가 각각 0.104 mM, 0.152 mM, 및 0.19 mM로 증가함에 따라 광전류는 각각 4.93 mA/cm^2 , 5.34 mA/cm^2 , 및 5.02 mA/cm^2 로 증가함을 나타내었다. 이러한 결과는 PdTPBP가 증가함에 따라 PL 강도가 증가하는 것과 일치한다. 0.152 mM의 PdTPBP를 함유한 3 mm 업컨버전층을 구비한 BiVO_4 광촉매 포함 광전극은 BiVO_4 만을 함유한 경우에 비해 약 16% 증가를 나타내었다.
- [0137] 업컨버전층이 있는 BiVO_4 전극은 1 태양(sun) 조사시 5.34 mA/cm^2 의 물분해 광전류를 나타내며 이것은 BiVO_4 보다 16.5 % 개선시킨 것이다. 광전류값의 개선에 따라 15 %의 H_2 생산을 개선시켰다.
- [0138] 도 11a는 본 발명의 실시예 6-2c 및 비교예 1에 따라 제조된 광촉매를 포함한 광전극의 파장에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이고, 도 11b는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 광촉매를 포함한 광전극의 전압에 따른 ABPE(applied bias photon-to-current efficiency)를 나타낸 그래프이다.
- [0139] 도 11a에서 보듯이, 실시예 2의 광촉매를 포함한 광전극의 광전류는 업컨버전으로 인하여 기존에 광촉매층이 활용할 수 없었던 600-700 nm 영역의 태양광을 활용하였다.
- [0140] 도 11a에서 보듯이, 300-400 nm에서는 BiVO_4 /업컨버전층과 BiVO_4 사이에 유사한 광전류 값이 얻어짐을 나타내고, 400-500 nm에서는 BiVO_4 /업컨버전층이 BiVO_4 보다 15 % 더 높은 광전류 밀도를 나타내었다. 이것은 페틸렌의 DS에 의해 방출된 광을 흡수한 BiVO_4 발생 전류 때문이다. 반면에 600-650 nm에서 광전류 출력은 BiVO_4 /업컨버전층에 대해서만 측정되었다. 이 광전류는 업컨버전층에 의한 광 수확 때문이다; 업컨버전층은 대응 파장을 흡수하고 470 nm 파장의 업컨버전된 광을 방출하고 이것이 BiVO_4 에 의해 흡수된다. 전체 광전류에 대해 업컨버전층은 12 %를 기여하는데, 이것은 업컨버전층에 의한 $J-V$ 측정에서도 확인되었다.
- [0141] 광전 에너지 생산에서 주요 고려사항은 광전류 및 인가 전압 바이어스이다. 얻어진 연료는 외부 인가 전압과 광

흡수의 커플링 요소이다. 인가된 바이어스 광자 대 전류 효율(applied bias photon-to-current efficiency; ABPE)은 태양에너지의 화학에너지에 대한 효율을 나타내는 중요한 포인트이다. 업컨버전층을 가진 BiVO₄의 최대 ABPE는 0.6 V_{RHE}에서 2.06 %에 이르는 반면 0.69V_{RHE}에서는 단지 1.46 %이다. 이 결과는 BiVO₄/업컨버전층이 BiVO₄ 광촉매의 경우보다 더 낮은 바이어스에서 효율적으로 물분해를 통한 수소 생산을 할 수 있음을 나타낸다. 이는 업컨버전층을 가진 BiVO₄가 탠덤 광전기 화학 다이오드를 조립하는데 매우 유리함을 의미한다.

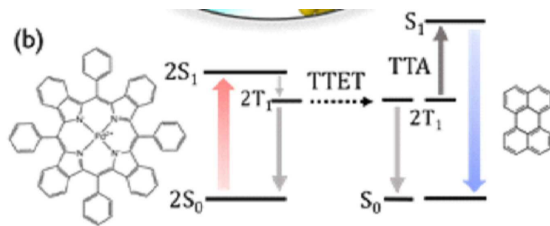
[0142] 도 12a는 본 발명의 실시예 6-2c 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 시간에 따른 기체 발생을 나타낸 그래프이고, 도 12b는 본 발명의 실시예 6-2c 및 비교예 1에 따라 제조된 광전극의 시간에 따른 광전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

[0143] 도 12a에서 보듯이, 생성된 H₂와 O₂의 몰 비는 약 1.95:1이었으며, 이는 물분해시의 H₂와 O₂의 화학량론적 비와 유사하다. 따라서, 실시예 6-2c 및 비교예 1의 광전극을 사용하여 발생한 광전류는 실제 물산화 반응에 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 실시예 6-2c의 광전극을 사용한 경우 비교예 1에 비해 일정하게 15 % 정도의 H₂와 O₂의 발생량 증가함을 알 수 있다.

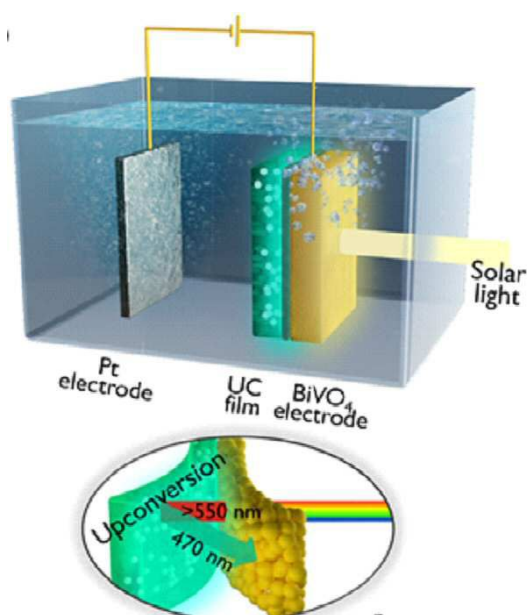
[0144] 또한, 도 12b에서 보듯이, 1.23 V_{RHE}에서 비교예 1의 Mo:BiVO₄와 실시예 6-2c의 Mo:BiVO₄/업컨버전층의 안정성 커브 측정 결과, 100 분동안 구동되는 중에도 광전류 밀도 상승값과 비슷한 15 % 높은 광전류 밀도 상승 값을 유지하였다. 따라서, 제작된 광전극이 광전기화학 반응 중에 높은 안정성을 보임을 확인하였다.

도면

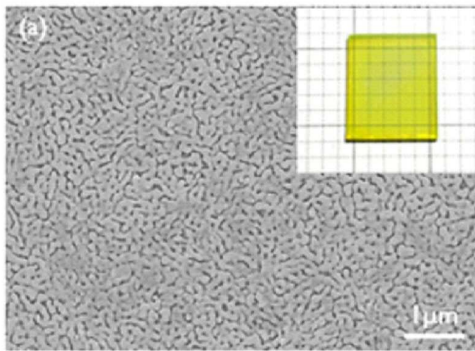
도면1



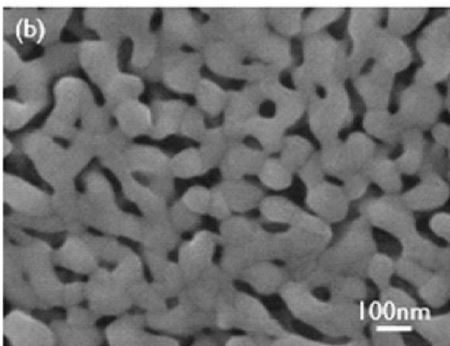
도면2



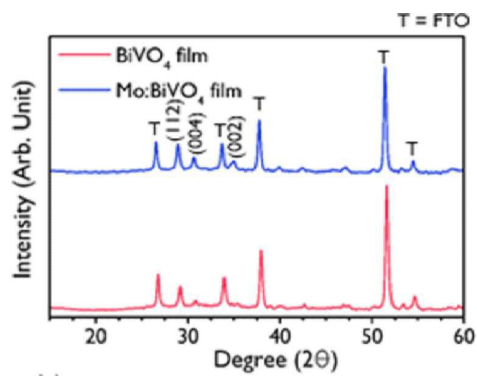
도면3a



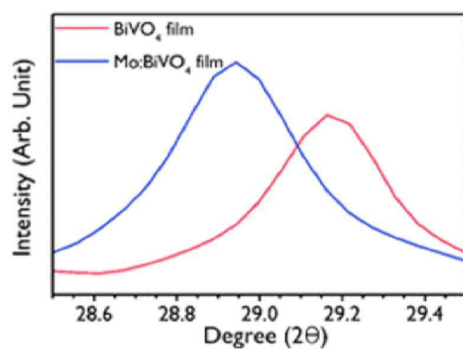
도면3b



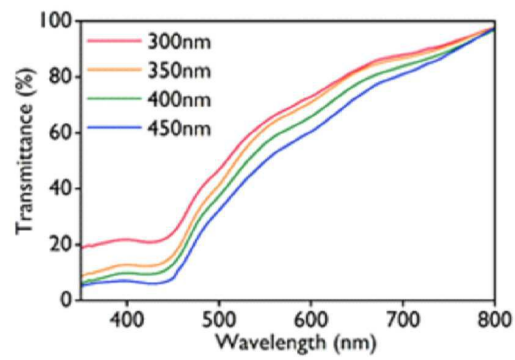
도면4a



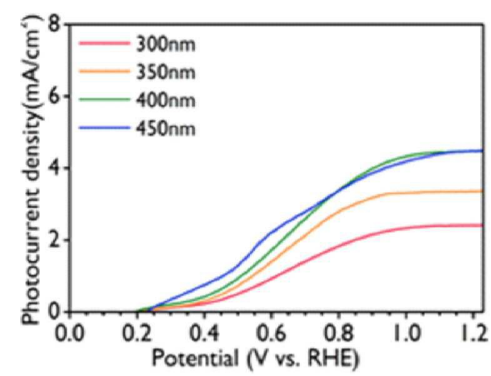
도면4b



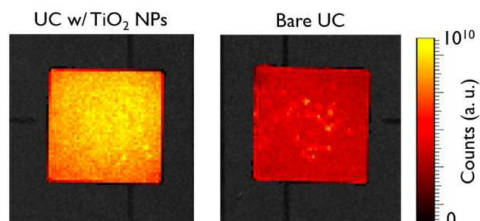
도면5a



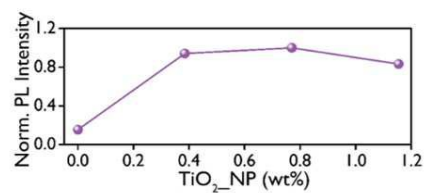
도면5b



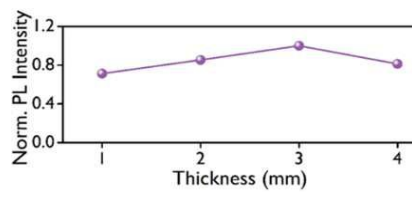
도면6



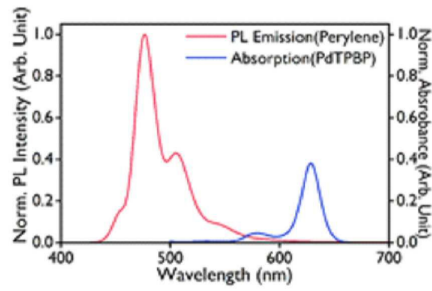
도면7



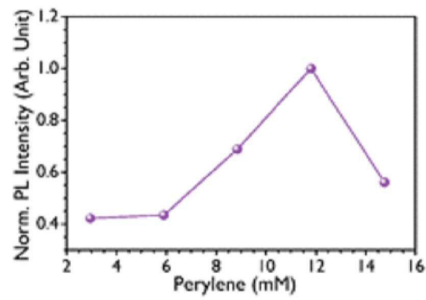
도면8



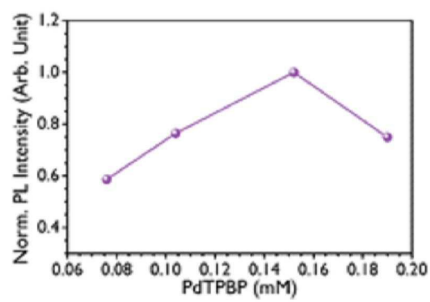
도면9a



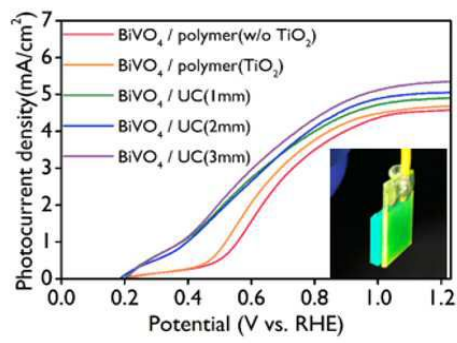
도면9b



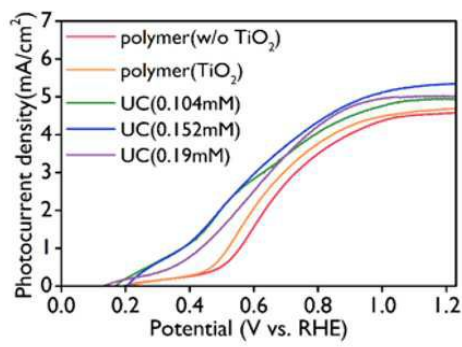
도면9c



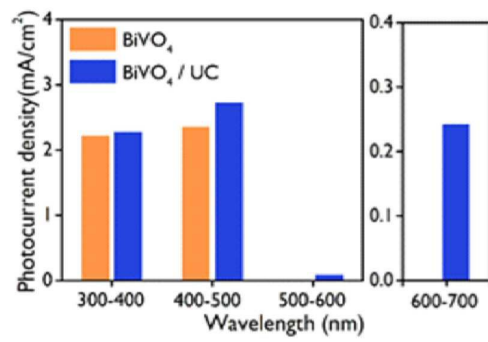
도면10a



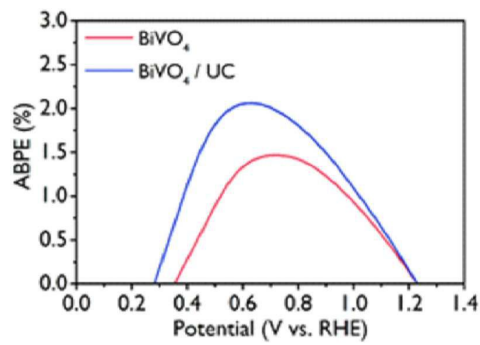
도면10b



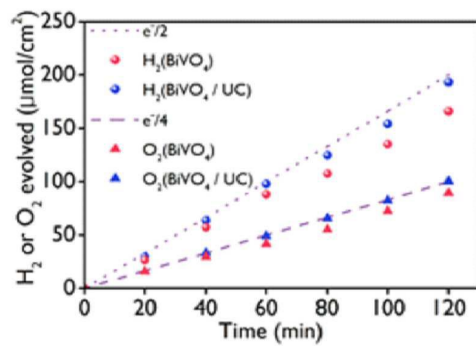
도면11a



도면11b



도면12a



도면12b

