(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0108944
(43) 공개일자 2024년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/50 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) *C25B 11/052* (2021.01)
C25B 11/059 (2021.01) *C25B 11/087* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 9/50 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0000480
(22) 출원일자 2023년01월03일
심사청구일자 2023년01월03일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
아주대학교산학협력단
경기도 수원시 영통구 월드컵로 206 (원천동)
(72) 발명자
김준동
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32 송도자이하버뷰2단지아파트 207동 1402호
파텔 말케시 쿠마르
인천광역시 연수구 송도국제대로 261 송도더샵센트럴시티 202동 502호
김유권
서울특별시 광진구 아차산로 10길 61, 502동 1204호 (광장동 현대)
(74) 대리인
강정빈, 심찬

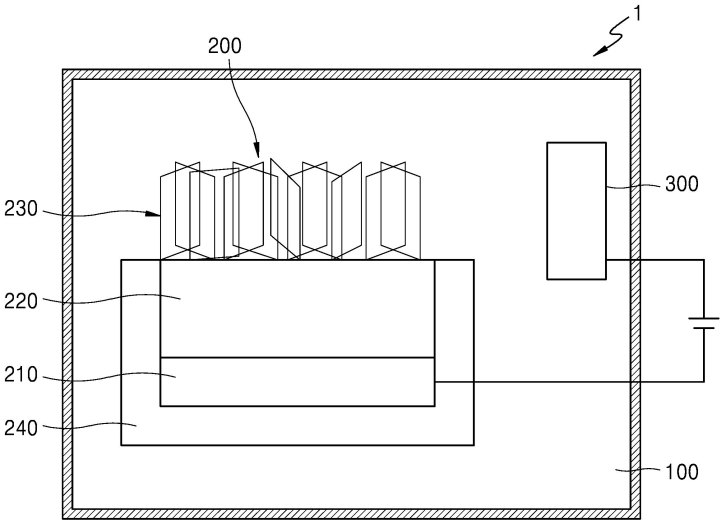
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 WS_2을 포함하는 2차원나노물질을 전기촉매의 역할을 하는 전극층으로써 구비하여 광전기화학반응에 의하여 수소를 생산하는 효율이 우수한, 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광화학전지 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01)
C25B 11/059 (2021.01)
C25B 11/087 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711161972
과제번호 2020R1A2C1009480
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업,중견연구자지원사업
연구과제명 고체형 반도체 투명 태양광 프레임 개발: 다기능 2D 활성층을 이용한 신개념 투명 태양전지 및 응용 기술
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711164045
과제번호 2021H1D3A2A02096147
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 교육인력양성사업,인재활용확산지원,해외우수과학자유치사업(BP)
연구과제명 고체형 투명 태양전지 모듈 및 응용 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2021.10.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711161384
과제번호 2020H1D3A2A02085884
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 교육인력양성사업,인재활용확산지원,해외우수과학자유치사업(BP)
연구과제명 고성능 반도체 투명 태양광 에너지 시스템 및 순환 에너지 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.07.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템으로서,

전해질층;

제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층; 상기 p타입실리콘층 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층; 및 상기 제1전극층 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층;을 포함하고, 상기 전해질층의 내부에 배치되는 광음극층; 및

상기 전해질층의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층에 전기적으로 연결되는 광양극층;을 포함하는, 광전기화학전지 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 2차원나노물질은 기판에 수직 방향으로 정렬된 2H-WS_2 나노플레이트렛(nanoplatelet)을 포함하는, 광전기화학전지 시스템.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제2전극층은 10 내지 1000nm의 두께를 가지는, 광전기화학전지 시스템.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 광전기화학전지 시스템은,

상기 p타입실리콘층 및 제2전극층에 의하여 형성된 p-Si/WS_2 이종접합 구조를 포함하는, 광전기화학전지 시스템.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 광음극층은 스퍼터링 공정을 통해 p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하고 상기 p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성한 후에, 상온 내지 120℃의 온도로 냉각되어 형성되는, 광전기화학전지 시스템.

청구항 6

2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템의 제조방법으로서,

전해질층을 준비하는 단계;

제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층; 상기 p타입실리콘층 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층; 및 상기 제1전극층 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층;을 포함하고, 상기 전해질층의 내부에 광음극층을 배치하는 단계; 및

상기 전해질층의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층에 광양극층을 전기적으로 연결하는 단계;를 포함하는, 광전기화학전지 시스템의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 광음극층은 스퍼터링 공정을 통해 p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하고 상기 p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성한 후에, 상온 내지 120℃의 온도로 냉각되어 형성되는, 광전기화학전지 시스템의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 2차원나노물질은 기판에 수직 방향으로 정렬된 2H-WS_2 나노플레이트렛(nanoplatelet)을 포함하는, 광전기화학전지 시스템의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 WS_2을 포함하는 2차원나노물질을 전기촉매의 역할을 하는 전극층으로써 구비하여 광전기화학반응에 의하여 수소를 생산하는 효율이 우수한, 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광화학전지 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수소(H_2)는 연료전지에서 전기화학공정을 통해 전기를 생산할 수 있고, 그 부산물로써 물만 방출하는 깨끗하고 저장가능한 고밀도 에너지 운반체이다. 다른 보조 수단 없이 태양광만을 활용한 수소생성반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)은 이산화탄소의 배출이 없는 그린에너지 솔루션으로 주목받고 있다.

[0005] 광화학전지시스템(Photoelectrochemical) 시스템은 광전효과를 물분해반응에 활용함으로써 수소생성반응을 가능하게 하는 시스템이다. 상기의 시스템은 빛을 받아 수소를 생성하는 광음극층을 포함할 수 있고, 상기 광음극층은 전기화학반응을 촉진하는 전기촉매를 포함할 수 있다. 전기촉매는 광전기화학전지 시스템의 효율을 결정할 수 있는 중요한 구성요소이다. 종래의 광음극층은 대부분 Pt와 같은 금속을 전기촉매로써 사용한다. Pt와 같은 금속 전기촉매는 그 희소성으로 인하여 가격이 비싸다는 문제점이 있다.

[0006] 이를 고려하여, 지구에 풍부한 물질인 칼코제나이드와 같은 2차원나노물질은 광음극층의 전기촉매 재료로 제안되어 왔다. 상기 2차원나노물질은 저렴하면서도 반응성이 높아 금속 전기촉매를 대체할 수 있는 유망한 후보이다.

[0007] 다만 2차원나노물질은 광음극층, 및 촉매층 사이에서 전하수송 불량이 발생할 수 있고, 상기 2차원나노물질일 벌크로 존재할 경우 재결합 및 계면결함에 의하여 촉매성능이 떨어질 수 있다는 문제점이 있다. 또한 상기 2차원나노물질은 높은 광반사율로 인하여 광흡수율이 낮아질 수 있고, 화학적으로 가혹한 조건에서는 불안정성이

높아질 수 있다는 문제점도 있다.

[0009] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 2H-WS_2 나노플레이트렛을 적절한 두께로 조절한 구조를 광음극층의 촉매로서 활용한 광전기화학전지 시스템을 제안한다.

[0010] 상기 2H-WS_2 나노플레이트렛은 수직구조로 정렬되어 형성됨으로써, 본 발명의 광전기화학전지 시스템은 광음극층 상면에 촉매적으로 활성화된 사이트가 노출될 수 있고, 광음극층 및 전해질층 사이의 전하 이동이 용이해지며, 광음극층의 광반사율을 낮춤으로써 광흡수율을 높이는 효과를 발휘할 수 있다. 상기의 효과로 인하여, 본 발명의 광전기화학전지 시스템은 수소생성반응(HER) 효율을 향상시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 WS_2을 포함하는 2차원나노물질을 전기촉매의 역할을 하는 전극층으로써 구비하여 광전기화학반응에 의하여 수소를 생산하는 효율이 우수한, 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광화학전지 시스템 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템으로서, 전해질층; 제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층; 상기 p타입실리콘층 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층; 및 상기 제1전극층 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층;을 포함하고, 상기 전해질층의 내부에 배치되는 광음극층; 및 상기 전해질층의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층에 전기적으로 연결되는 광양극층;을 포함하는, 광전기화학전지 시스템을 제공한다.

[0015] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 2차원난물질은 기판에 수직 방향으로 정렬된 2H-WS_2 나노플레이트렛(nanoplatelet)을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 제2전극층은 10 내지 1000nm의 두께를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 광전기화학전지 시스템은, 상기 p타입실리콘층 및 제2전극층에 의하여 형성된 p-Si/WS_2 이종접합 구조를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 광음극층은 스퍼터링 공정을 통해 p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하고 상기 p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성한 후에, 상온 내지 120℃의 온도로 냉각되어 형성될 수 있다.

[0020] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 2차원나노물질을 포함하는 광음극층 기반 광전기화학전지 시스템의 제조방법으로서, 전해질층을 준비하는 단계; 제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층; 상기 p타입실리콘층 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층; 및 상기 제1전극층 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층;을 포함하고, 상기 전해질층의 내부에 광음극층을 배치하는 단계; 및 상기 전해질층의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층에 광양극층을 전기적으로 연결하는 단계;를 포함하는, 광전기화학전지 시스템의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 광음극층은 스퍼터링 공정을 통해 p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하고 상기 p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성한 후에, 상온 내지 120℃의 온도로 냉각되어 형성될 수 있다.

[0022] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 2차원나노물질은 기판에 수직 방향으로 정렬된 2H-WS_2 나노플레이트렛(nanoplatelet)을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층은 지구에 풍부한 물질인 WS_2를 포함함으로써, 저렴한 가격으로 전기촉매의 역할을 수행하여 전체 광전기화학전지 시스템의 구현비용을 낮추는 효과를 발휘할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층에 포함된 WS_2 나노플레이트렛은 수직으로 배열된 구조를 가짐으로써, 촉매활성부위가 용액에 노출되는 표면적을 키울 수 있고, 제2전극층 및 전해질층 사이의 전하이동을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층에 포함된 WS_2 나노플레이트렛 수직구조는 가시광선 파장영역을 가진 광원 하에서 반사율을 4% 이하로 낮출 수 있어, 본 발명의 광화학전지시스템의 광흡수효율을 높이고, 이에 따라 전체 수소생성반응의 효율을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광음극층은 p-Si, 및 n-WS_2로 이루어진 p-n 이종접합 구조를 가짐으로써 내장전위를 형성하여 광전효과를 통해 수소생성반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전지 시스템은 과전위를 낮추는 구조를 가짐으로써, 37mA/cm^2의 높은 광전류밀도를 생성하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전기 시스템의 제조방법은 단일 단계에서 넓은 영역에서 대하여 광전특성, 및 두께가 조절된 광음극층을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전시 시스템은 높은 광전류밀도를 유지하면서도 안정적인 성능을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템을 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 제조방법을 개략적으로 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층을 준비하는 단계의 세부단계를 개략적으로 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층의 형태학적, 및 화학적 특성에 대한 사항을 도시한다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층의 인플레인(in-plane), 및 단면 이미지를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층의 인플레인(in-plane), 및 단면의 EDS 매핑에 대한 사항을 도시한다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2의 평면 대표도, 및 표준결정시스템에 따른 매개변수에 대한 사항을 도시한다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 개략도, 및 광음극층의 반사율에 대한 사항을 도시한다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층의 촉매특성에 대한 사항을 도시한다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 전류-전압 거동에 대한 사항을 도시한다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층이 FTO/유리 기판에 증착되었을 때의 단면 TEM 이미지를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 Mott-Schottky 플롯에 대한 사항을 도시한다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 에너지밴드에 대한 사항을 도시한다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층의 p-Si/WS_2 접합의 계면의 특성에 대한 사항을 도시한다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 임피던스 분광법에 대한 사항을 도시한다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 선형 스위프 전압-전류 거동에 대한 사항을 도시한다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 과전위, 및 Tafel 기울기를 비교군과 비교하여 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서는, 다양한 실시예들 및/또는 양상들이 이제 도면들을 참조하여 개시된다. 하기 설명에서는 설명을 목적으로, 하나 이상의 양상들의 전반적 이해를 돕기 위해 다수의 구체적인 세부사항들이 개시된다. 그러나, 이러한 양상(들)은 이러한 구체적인 세부사항들 없이도 실행될 수 있다는 점 또한 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식될 수 있을 것이다. 이후의 기재 및 첨부된 도면들은 하나 이상의 양상들의 특정한 예시적인 양상들을 상세하게 기술한다. 하지만, 이러한 양상들은 예시적인 것이고 다양한 양상들의 원리들에서의 다양한 방법들 중 일부가 이용될 수 있으며, 기술되는 설명들은 그러한 양상들 및 그들의 균등물들을 모두 포함하고자 하는 의도이다.

[0034] 또한, 다양한 양상들 및 특징들이 다수의 디바이스들, 컴포넌트들 및/또는 모듈들 등을 포함할 수 있는 시스템에 의하여 제시될 것이다. 다양한 시스템들이, 추가적인 장치들, 컴포넌트들 및/또는 모듈들 등을 포함할 수 있다는 점 그리고/또는 도면들과 관련하여 논의된 장치들, 컴포넌트들, 모듈들 등 전부를 포함하지 않을 수도 있다는 점 또한 이해되고 인식되어야 한다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "양상", "예시" 등은 기술되는 임의의 양상 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되지 않을 수도 있다.

[0036] 또한, "포함한다" 및/또는 "포함하는"이라는 용어는, 해당 특징 및/또는 구성요소가 존재함을 의미하지만, 하나 이상의 다른 특징, 구성요소 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 또한, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 및/또는 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0038] 또한, 본 발명의 실시예들에서, 별도로 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 이때 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 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 발명의 실시예에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0040] 수소(H_2)는 깨끗하고 지속가능한 고밀도 에너지 운반체로써 주목받고 있고, 상기 수소를 부가적으로 생산되는 이산화탄소 없이 생성할 수 있는 방법 중 하나로서 통합 광전기화학전지 시스템이 제시되고 있다. 광전기화학전지는 빛을 받아 수소를 생성하는 광음극층(200)을 포함할 수 있으며, 상기 광음극층(200)은 전기화학반응을 촉진하는 전기촉매를 포함할 수 있다.

[0042] 전기촉매는 광전기화학전지의 효율을 결정하는 중요한 구성요소로서, 상기 전기촉매의 효율을 높이기 위하여, 그 재료 및 구조에 대한 연구가 진행되어 왔다. 종래의 광전기화학전지 시스템은 대부분 Pt와 같은 금속 전기촉매를 활용한 광전기화학전지를 이용한다. 다만 금속 전극은 그 희귀성으로 인해 가격이 저렴하지 않다는 문제점

이 있다. 이를 고려하여, 지구에 풍부한 물질인 칼코제나이드와 같은 2차원나노물질은 유망한 특성들로 인하여 상기 전기촉매 재료로 제안되었지만, 상기 2차원나노물질은 구조적 한계로 인하여 그 잠재력을 다 발휘하지 못하는 실정이다.

[0044] 이를 해결하기 위하여, 본 발명은 2차원나노물질인 WS_2 나노플레이트렛을 포함하는 광음극층(200)을 기반으로 한 광전기화학전지 시스템(1)을 구현하였다.

[0045] 본 발명의 광전기화학전지 시스템(1)은 수직방향으로 정렬된 구조를 가지는 2H-WS_2 나노플레이트렛을 구비함에 따라, 수소생성반응이 일어나는 촉매활성부위를 형성할 수 있고, 광음극층(200) 및 전해질층(100) 사이의 전하 이동이 용이해지며, 광음극층(200)의 광반사율을 4% 이하로 낮추는 효과를 발휘할 수 있다. 상기의 효과로 인해 본 발명의 광전기화학전지 시스템(1)은 수소생성반응이 실제로 일어나기 위해 필요한 과전위(overpotential)를 낮출 수 있고, 이로 인하여 본 발명의 광전기화학전기 시스템은 37mA/cm^2 이상의 광전류밀도를 가진다. 상기의 광전류밀도는 우수한 수소생성 효율을 의미한다.

[0046] 또한 상기 광전기화학전지 시스템(1)은 p-Si/n-WS_2을 포함하는 p-n 이종접합 구조를 형성함에 따라 내장전위를 형성할 수 있고, 상기 내장전위는 광원을 조사하여 생기는 광생성된 전자-정공쌍의 분리에 기여하여 상기 광전기화학전지 시스템(1)의 수소생성 효율을 높이는 효과를 발휘할 수 있다.

[0048] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광화학전지 시스템에 대하여 상세하게 서술하기로 한다.

[0050] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)을 개략적으로 도시한다.

[0052] 본 발명은 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광전기화학전지 시스템(1)으로서, 전해질층(100)을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 전해질층(100)은 광양극층(300), 및 광음극층(200)의 계면에서 물의 산화 환원 반응을 유도할 수 있는 환경을 제공해주는 역할을 하며, 본 발명의 일 실시예에서는 0.1M의 농도를 가진 H_2SO_4 수용액이 사용될 수 있다.

[0055] 본 발명은 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광전기화학전지 시스템(1)으로서, 제1전극층(210); 상기 제1전극층(210) 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층(220); 상기 p타입실리콘층(220) 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층(230); 및 상기 제1전극층(210) 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층(240);을 포함하고, 상기 전해질층(100)의 내부에 배치되는 광음극층(200)을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 제1전극층(210)은 Ni, 및 Al 중 1개 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1전극층(210)은 계면에서 광생성된 정공을 수집하고 외부 회로를 통해 수집된 정공을 광양극으로 운반하는 역할을 한다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 p타입실리콘층(220)은 100 내지 1000㎛의 두께, 및 1 내지 10Ω의 면저항을 가질 수 있고, (001)면이 연마된 단결정 상태일 수 있다. 바람직하게는, 상기 p타입실리콘층(220)은 500㎛의 두께를 가질 수 있다. 또한 상기 p타입실리콘층(220)은 1.1eV의 좁은 에너지밴드갭을 가지는 p타입 실리콘이 사용될 수 있다. 상기 좁은 에너지밴드갭은 광범위한 태양광 흡수를 가능하게 한다.

[0060] 상기 p타입실리콘층(220)에 광원이 조사되면, 광생성된 전자-정공쌍이 분리되고, 광생성된 정공은 제1전극층(210)의 방향으로 이동하며, 전자는 제2전극층(230)의 방향으로 이동한다. 상기 광생성된 전자는 제2전극층

(230)에서 전해질층(100)의 수소이온(H^+)과 물의 환원반응을 통해 수소(H_2)를 생성할 수 있다. 상기 광생성된 정공은 제1전극층(210)의 계면에서 수집되어 외부 회로를 통해 광양극층(300)으로 운반될 수 있다.

[0062] 본 발명의 제2전극층(230)은 2차원나노물질인 WS_2를 포함할 수 있고, 상기 2차원나노물질은 기판에 수직 방향으로 정렬된 2H-WS_2 나노플레이트렛(nanoplatelet)을 포함한다.

[0063] 상기 WS_2는 전이금속 디칼코제나이드(transition metal dichalcogenide, TMDC)에 해당한다. TMDC는 전기촉매로서 우수한 특성을 가질 수 있다. 화학적으로 박리된 1T-WS_2 나노시트(nanosheet)를 잘 제어하면 TMDC 중에서 가장 우수한 수소생성반응 및 전기촉매 활성도를 가질 수 있다. 또한 상기 TMDC는 광촉매에서 보조촉매(co-catalyst)로 사용될 수 있다. TMDC는 넓은 표면적, 및 적절한 밴드 가장자리 위치로 인하여, 향상된 광촉매 기반 수소생성 효율을 가질 수 있다. 광촉매 기반 물분해는 전기촉매 공정과는 다른 메커니즘을 가질 수 있다.

[0064] 본 발명의 제2전극층(230)은 지구에 풍부한 물질인 WS_2를 포함함으로써, 저렴한 가격으로 전기촉매의 역할을 수행하여 전체 광전기화학전지 시스템(1)의 구현비용을 낮추는 효과를 발휘할 수 있다.

[0065] WS_2는 1T, 2H, 및 3R 중 어느 하나의 층상 결정구조를 가질 수 있고, WS_2층은 화학적 박리, Li 층간 삽입, 박리 후 드롭캐스팅, Li 층간삽입 후 드롭캐스팅 및 열처리, WO_3 박막의 황화(Sulfurization)을 포함하는 다양한 합성 공정을 통해 제작될 수 있다. 다만 상기의 합성 공정을 통해 형성된 WS_2층은 기판에 평행한 방향으로 정렬된 구조를 가진다. 상기 기판에 평행한 방향으로 정렬된 구조는 전해질 용액에 노출되는 촉매활성부위가 적을 수 있고, 이는 수소생성반응의 효율을 낮출 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제2전극층(230)은 2H 층상 결정구조를 가진 WS_2(이하에서는, 2H-WS_2)는 기판에 수직방향으로 정렬된 구조(이하에서는, 수직구조)를 가진다. 2H-WS_2의 수직구조는 촉매활성부위가 용액에 노출되는 표면적을 키울 수 있고, 제2전극층(230) 및 전해질층(100) 사이의 전하이동을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 가시광선 파장영역을 가진 광원 하에서 반사율이 4% 이하의 값을 가짐으로써, 본 발명의 광화학전지시스템의 광흡수효율을 높이고, 이에 따라 전체 수소생성반응의 효율을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0067]

[0068] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제2전극층(230)은 10 내지 1000nm의 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2전극층(230)은 50 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 제2전극층(230)은 100 내지 300nm의 두께를 가질 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)은 상기 p타입실리콘층(220) 및 상기 제2전극층(230)에 의하여 형성된 p-Si/WS_2 이종접합 구조를 포함할 수 있다. 상기의 이종접합 구조를 가짐으로써, 본 발명의 광전기화학전지 시스템(1)은 내장전위를 형성하여 광전효과를 통해 수소생성반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0072] 상기 보호층(240)은 절연성 에폭시, 및 불투명 에폭시를 포함할 수 있다. 보호층(240)은 제1전극층(210), 및 제2전극층(230)이 배치된 면들을 제외한 타면들의 절연을 보장하기 위해 형성될 수 있다.

[0074] 본 발명은 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광전기화학전지 시스템(1)으로서, 본 발명은 상기 전해질층(100)의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층(200)에 전기적으로 연결되는 광양극층(300)을 포함할 수 있다.

[0076] 상기 광양극층(300)은 광음극층(200)에서 광생성된 정공을 외부 회로를 통하여 수집하는 역할을 하고, 상기 수집된 광생성된 정공은 광음극층(200)의 계면에서 물의 산화반응에 사용되어 산소(O_2)를 생성할 수 있다. 상기

광양극층은 Pt와이어를 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)은 이와 같은 구조를 갖춤으로써, 물의 산화환원반응에 필요한 과전위를 현저하게 낮추는 효과를 발휘할 수 있고, 상기의 효과로 인하여 37mA/cm^2의 높은 광전류밀도를 생성하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0080] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광화학전지 시스템의 제조방법에 대하여 상세하게 서술하기로 한다.

[0082] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 제조방법을 개략적으로 도시한다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원나노물질을 포함하는 광음극층(200) 기반 광전기화학전지 시스템(1)의 제조방법은, 전해질층을 준비하는 단계(S10); 제1전극층(210); 상기 제1전극층(210) 위에 배치되고, p-Si를 포함하는 p타입실리콘층(220); 상기 p타입실리콘층(220) 위에 배치되고, 2차원나노물질을 포함하는 제2전극층(230); 및 상기 제1전극층(210) 및 p타입실콘층 각각을 둘러싸는 형태로 배치되는 보호층(240);을 포함하고, 상기 전해질층(100)의 내부에 광음극층을 배치하는 단계(S20); 및 상기 전해질층(100)의 내부에 배치되고, 일단이 상기 광음극층(200)에 광양극층을 전기적으로 연결하는 단계(S30);를 포함할 수 있다.

[0086] 이와 같은 구성에서, 본 발명의 광전기화학전기 시스템의 제조방법은 단일 단계에서 넓은 영역에서 대하여 광전특성, 및 두께가 조절된 광음극층(200)을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0088] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층을 준비하는 단계(S20)의 세부단계를 개략적으로 도시한다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층을 준비하는 단계(S20)의 단계는, p타입실리콘층을 준비하는 단계(S21), p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하는 단계(S22), p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성하는 단계(S23), 및 보호층을 형성하는 단계(S24)를 포함할 수 있다.

[0092] 상기 p타입실리콘층을 준비하는 단계(S21)에서는, (001)면이 연마된 단결정 p타입실리콘이 준비될 수 있다. 상기 p타입실리콘은 아세톤, 메탄올, 및 탈이온수를 용매로 한 초음파세척이 각각 1 내지 30분동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 초음파세척은 각각 10분동안 수행될 수 있다. 이후, 상기 p타입실리콘은 질소(N_2) 가스 분위기 하에서 건조될 수 있다.

[0094] 상기 p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하는 단계(S22)에서는 Ni와이어와 Al을 순차적으로 증착할 수 있다.

[0095] 더욱 상세하게는, Ag페이스트를 사용하여 1 내지 500㎛의 직경을 가진 Ni와이어를 부착할 수 있다. 바람직하게는, 상기 Ni와이어는 200㎛의 직경을 가질 수 있다. 이후, DC마그네트론 스퍼터링 공정을 통해, Al을 1 내지 500nm의 두께로 증착할 수 있다. 바람직하게는, 상기 Al은 200nm의 두께를 가질 수 있다.

[0097] 상기 p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성하는 단계(S23)에서는, RF마그네트론 스퍼터링 공정을 통해, WS_2 타겟을 사용하여, 1 내지 1000Sccm의 아르곤(Ar) 유량, 1 내지 1000mTorr의 작동압력, 1 내지 1000℃ 의 작동온도, 및 1 내지 1000W의 RF전력 조건 하에서, 1 내지 100nm/min의 성장속도로 형성될 수 있다.

[0098] 바람직하게는, 상기 제2전극층(230)을 형성하는 단계에서는, RF마그네트론 스퍼터링 공정을 통해, WS_2 타켓을 사용하여, 50Sccm의 아르곤(Ar) 유량, 10mTorr의 작동압력, 400℃의 작동온도, 및 50W의 RF전력 조건 하에서, 5nm/min의 성장속도로 형성될 수 있다. 이때, 5×10^{6}Torr의 기본압력에서 5mTorr의 작동압력까지의 압력변화는 터보분자펌프를 이용하여 달성할 수 있다.

[0099] 바람직하게는, 상기 제2전극층을 형성하는 단계(S23) 이전에, 사전 스퍼터링이 수행될 수 있다. 이때 기판은 분당 5회전의 속도로 회전될 수 있다.

[0100] 상기 스퍼터링 공정이 수행된 이후에, WS_2층은 상온 내지 120℃의 온도로 냉각될 수 있다. 바람직하게는, 상기 WS_2 층은 100℃의 온도로 냉각될 수 있다. 이때, 상온은 20 내지 30℃의 온도에 해당한다.

[0102] 상기 보호층을 형성하는 단계(S24)는 제2전극층(230)이 부착되어 있는 일면을 제외하고 제1전극층(210) 및 p타입실리콘층(220)을 보호하는 형태로 형성될 수 있다. 상기 보호층(240)은 1 내지 100분의 시간동안, 1 내지 200℃의 온도 조건 하에서 건조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 보호층(240)은 10분의 시간동안, 100℃의 온도 조건 하에서 건조될 수 있다.

[0104] 한편, 상기 광음극층을 준비하는 단계(S20)는 실온에서, 12 내지 48 시간동안 경화하는 공정을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 광음극층을 준비하는 단계(S20)는 실온에서, 24 시간동안 경화하는 공정을 가질 수 있다.

[0106] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 형태학적, 및 화학적 특성에 대한 사항을 도시하고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 면내, 및 단면 이미지를 나타내고, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 면내, 및 단면의 EDS 매핑에 대한 사항을 도시하고, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 TEM 이미지를 나타낸다.

[0108] 이때 WS_2 나노플레이트렛의 표면형태 및 단면분석은 Schottky 전계방출주사전자현미경(FESEM)가 사용될 수 있다. 상기 WS_2 나노플레이트렛의 구조 및 층간 간격은 주사투과현미경(STEM)사용될 수 있다. 한편 WS_2 나노플레이트렛의 화학적 상태는 X선 광전자 분광법(XPS)를 통하여 수행될 수 있다. 상기 WS_2 나노플레이트렛의 구조적 특성은 입사각이 1° 인 그레이징 모드에서 Cu Kα 방사선($\lambda K\alpha$ = 1.5405Å)을 사용하여 특성화 될 수 있다. WS2 나노플레이트렛의 흡광율, 반사율, 및 투과율 스펙트럼은 확산 적분구를 사용하여 UV-Vis-NIR 분광법을 사용하여 특성화 될 수 있다.

[0110] 도 4(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)(이하, WS_2층)의 지형 FESEM 이미지를 나타낸다. 그림 4(a)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2 나노플레이트렛은 WS_2층에 포함되어 있으며, p타입실리콘층(220)(이하, Si기판) 일면의 표면에 수직으로 정렬된 수직구조를 가진다.

[0111] 상기 WS_2층은 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 250nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 WS_2층은 촉매반응이 활발하게 일어나는 촉매활성부위(도 4(b)에서 Edge Site에 해당)를 포함하는데, 상기 촉매활성부위 각각은 2nm 내지 20nm의 간격을 가질 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 스퍼터링 공정은 웨이퍼 규모를 가진 WS_2층의 두께를 용이하게 제어할 수 있다. 도 5에 도시된 TEM 이미지는 본 발명의 몇 실시예에서, 4.7nm/min의 성장속도로 형성된 WS_2층의 수직구조들의 단면을 나타낸다. 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에서 WS_2 나노플레이트렛은 Si기판에 수직으로 정렬되어 있다.

[0113] 상기 WS_2의 수직구조는 본 발명의 광전기화학전지 시스템(1)에 다음과 같은 효과를 제공한다. 첫째, Si기판, 및

WS_2층 게면에서 효율적인 전하의 분리가 일어날 수 있다. 둘째, 상기 광전기화학전지 시스템(1)에 입사된 광원이 나노플레이트렛 사이에 갇히는 현상을 통하여 상기 광원에 대한 광흡수율이 향상될 수 있다. 셋째, 전해질층(100)에 노출된 촉매활성부위(edge site)가 형성될 수 있다.

[0115] 도 4(c)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2 나노플레이트 결정구조에 대한 TEM 이미지를 나타낸다. 도 4(c)에 나타난 바와 같이, 상기 나노플레이트렛의 촉매활성부위는 주름과 같은 구조를 이루는 층들을 포함하며, 상기 층들은 0.61nm의 간격을 가질 수 있다. 도 7은 상기 촉매활성부위의 TEM 이미지를 낮은 해상도로 나타낸다. 도 4(d)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2층의 기초면(전술한 도4(a)에서 basal plane)에 대한 TEM 이미지를 나타낸다.

[0117] 도 4(e)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2층의 XRD 스펙트럼을 도시한다. 도 4(e)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2층의 XRD 스펙트럼은 (002)면에 해당하는 단일한 피크를 가지며, Si기판에 수직으로 배열된 수직구조를 가진다. XRD의 d-spacing을 통하여, 상기 WS_2층에 포함되어 있는 1개 층의 WS_2 나노시트는 서로 0.61nm의 간격을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 도 8에서는 WS_2 물질의 표준 결정구조 매개변수가 요약되어 있으며, 상기 매개변수에서 (002)면의 d-Spacing이 0.625nm에 해당함을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 WS_2층은 (002)면에 해당한다.

[0118] 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2층의 수직구조는 Stranski-Krastanov 모드를 통해 형성될 수 있으며, 상기 수직구조는 Si기판 상면에 스테인이 있는 일부 핵 생성 지점, 및 초기 결함이 있는 표면에 형성될 수 있다.

[0120] 도 4(f) 및 도 4(g)는 WS_2층을 이루는 W 및 S 원소 각각의 XPS스펙트럼을 도시한다. 상기 도 4(f) 및 도4(g)에 도시된 바와 같이, WS_2층은 대부분 2H의 층상 결정구조를 이루는 WS_2 나노플레이트렛을 포함한다. W는 XPS스펙트럼에서 x축인 결합에너지(그림 4(f)에서 binding energy)는 물질의 산화 상태, 및 국소 영역의 구조 모양에 민감한 특징이 있고, 상기 결합 에너지는 $W4f_{7/2}$, $W4f_{5/2}$, 및 $W5p_{3/2}$ 각각의 피크, 및 층상 결정구조를 구별하는 데 사용될 수 있다.

[0121] 한편, W는 로우데이터(raw spectrum, 도 4(f)에서 노란색 원형부분에 해당)에 따르면, 33, 35.3, 및 38eV 각각에서 세 개의 뚜렷한 피크를 가질 수 있다. 그 중 33eV에서의 피크는 2H-WS_2에 포함되어 있는 $W4f_{7/2}$ 성분에 기인할 수 있다. 또한 도 4(f)의 상기 로우데이터에 따라, 33eV에서의 피크, 및 35.3eV에서의 피크 각각은 결합에너지의 차이(2.53eV), 및 1에 가까운 강도비율(intensity ratio)를 가지는 것을 확인할 수 있고, 이는 W가 추가적인 화학적 상태를 포함할 수 있음을 의미한다.

[0122] 또한 W는 4f성분(2.18eV)의 상세한 피팅 분석을 통해, 본 발명의 WS_2층은 산화물(35.8eV), 1T-WS_2(32eV), 및 금속성 W(31eV)와 같은 추가적인 W의 화학적 상태를 가짐을 확인할 수 있다. 여기서 괄호 안의 값은 스핀궤도스플리팅 값을 의미한다.

[0123] W 4f성분의 로우데이터에서는 1T 층상 결정구조가 명확하게 확인되지 않으나, 로우 S 2p의 데이터(도 4(g) 참고)에서는 상기 1T 층상 결정구조의 흔적을 낮은 결합에너지 영역에서 확인될 수 있다. S 2p성분의 상세한 피팅 분석을 통해, WS_2층은 대부분 2H-WS_2의 층상 결정구조를 가짐을 확인할 수 있고, 결합에너지가 162.7eV, 및 163.8eV일 때 가지는 피크는 S^{2-} 가 가지고 있는 S $2p_{3/2}$ 및 S $2p_{1/2}$(1.18eV)에 기인함을 확인할 수 있다.

[0124] 즉, 낮은 결합에너지 영역에서 형성된 스펙트럼을 통하여, 본 발명의 WS_2층은 대부분 2H 층상 결정구조를 가지고, 1T 층상 결정구조을 일부 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0126] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 개략도, 및 광음극층(200)의 반사율에 대한 사

항을 도시한다.

[0128] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)을 특성화하기 위하여 potentiostat을 사용하는 3전극 셀을 제작할 수 있다. Al/AgCl 기준전극(sat. KCl)을 기준으로 하는 0.1M 농도의 H_2SO_4 수용액이 전해질층으로서 사용될 수 있다. 광양극층은 그 재료로서 Pt와이어가 사용될 수 있다.

[0130] 도 9(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2층이 포함된 광전기화학전지 시스템(1)의 개략도를 도시한다.

[0131] 전술한바와 같이, 본 발명의 광전기화학전지 시스템(1)은 WS_2층을 포함한 제2전극층(230)을 가짐에 따라 다음과 같은 효과를 가질 수 있다.

[0132] 첫째, WS_2는 본질적으로 높은 굴절율을 가지는 특성이 있으며, 상기의 특성으로 인해 WS_2층은 상기 광전기화학전지 시스템(1)으로 입사된 광원을 보다 효율적으로 포획하는 효과를 발휘할 수 있다. 전기촉매의 역할을 하는 제2전극층(230) 없이 Si기판이 노출된 광음극층(200)(이하, Si광음극층)에 비교하여 본 발명의 광음극층(200)에서 더 높은 광흡수가 발생할 수 있다. 또한 상기 입사된 광원은 WS_2 나노플레이트렛의 수직구조에 의하여 반사됨으로써, WS_2층이 흡수한 광원, 및 Si기판 자체가 흡수한 광원에 더하여 추가적인 광원의 흡수가 일어나는 효과가 발생할 수 있다.

[0133] 둘째, WS_2 및 Si기판에 의하여 형성된 p-n 이종접합 구조는 내장전위를 가지며, 인가된 전압 이외에도 추가적인 광전압을 생성하여 광생성된 전자-정공쌍을 분리할 수 있고, Si의 전도대에 있는 광생성된 전자를 WS_2층의 방향으로 흐르게 할 수 있다. 상기 광전압은 물의 산화환원반응에 따른 과전위(overpotential)을 극복할 수 있도록 하는 효과를 발휘한다. 도 9(b)에 Si기판 및 WS_2층에 의하여 형성된 p-n 이종접합 구조의 에너지밴드 다이어그램, 및 상기 구조로 인하여 발생하는 전하 캐리어(정공, 및 전자)의 수송과정을 도시한다.

[0134] 셋째, WS_2층은 촉매활성부위를 형성함에 따라, 전해질층(100) 및 광음극층(200)의 계면의 표면적을 넓히고, 이로 인해 반응이 일어나는 표면적이 증가하는 효과를 발휘한다.

[0136] 도 9(c)는 광원의 파장에 대하여 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200) 상면의 반사율(R)을 비교하여 도시한다. 이하에서는, WS_2층의 두께가 50nm인 광음극층(200)은 50nm WS_2/Si광음극층, WS_2층의 두께가 150nm인 광음극층(200)은 150nm WS_2/Si광음극층, WS_2층의 두께가 250nm인 광음극층(200)은 250nm WS_2/Si광음극층, 및 WS_2가 증착되어 있지 않은 광음극층(200)은 Si광음극층에 해당한다.

[0137] Si기판의 반사율은 280nm 내지 1100nm 파장범위를 가진 광원에서 40% 이상을 가진다. 다만 Si기판에 WS_2층이 증착된 박막(Si/WS_2박막)의 반사율은 5% 미만으로 감소하는 반사방지 특성을 가지고, 이는 WS_2층에 포함된 나노플레이트렛이 가지는 수직구조에 기인한다. 이러한 반사방지 특성은 Si기판을 포함하는 종래의 광음극층이 가지고 있던, 반사율에 의한 에너지 손실 문제를 해결할 수 있는 특성일 수 있다. 도 9(c)에 삽입된 이미지는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)의 실제 디지털 사진이며, 도 9(c)에서 도시된 바와 같이, WS_2층의 두께가 증가함에 따라 Si기판 일면에 증착된 WS_2층이 반사하는 빛의 양이 줄어든 것을 확인할 수 있다.

[0139] 도 9(d)는 280nm 내지 1100nm 파장범위를 가진 광원(이하, 광대역 광원), 및 400nm 내지 800nm 파장범위를 가진 광원(이하, 가시광선 광원)에 대한 평균 반사율($R_{average}$) 값을 요약하여 도시한다. 상기 가시광선 광원의 파장범위는 태양광 스펙트럼이 최대 광도를 가지는 영역에 해당한다.

[0140] 광대역 광원을 조사하였을 때, Si광음극층의 경우 37% 내지 39%의 평균반사율을 가지며, 50nm WS_2/Si광음극층의 경우 평균반사율은 34% 내지 35%로 감소할 수 있다. 반면, 150nm WS_2/Si광음극층, 및 250nm WS_2/Si광음극층의 평균반사율은 6% 내지 7%로 크게 감소할 수 있다. 한편, 가시광선 광원을 조사하였을 때, 150nm

WS_2/Si광음극층, 및 250nm WS_2/Si광음극층의 평균반사율은 4% 내지 4.5%를 가질 수 있다.

[0141] 도 9(d)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)은 광대역 광원 하에서 낮은 평균반사율을 가질 수 있고, 이를 통해 상기 광음극층(200)이 광대역 광원 하에서 반사방지 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 수직구조를 가진 WS_2층에 포함된 나노플레이트렛은 WS_2층, 및 Si기판에서 발생하는 광흡수를 모두 향상시킬 수 있다. 상기 수직구조를 가진 나노플레이트렛은 제2전극층(230)의 상측으로 갈수록 가늘어지는 형태를 가지고 있고, 이러한 형태로 인하여, 상기 나노플레이트렛은 제2전극층(230) 상측에서부터 Si기판까지 굴절율이 원활하게 전환되도록 하는 효과를 가진다.

[0143] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 촉매특성에 대한 사항을 도시하고, 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 전류-전압 거동에 대한 사항을 도시하고, 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)이 FTO/유리 기판에 증착되었을 때의 단면 TEM 이미지를 나타내고, 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 Mott-Schottky 플롯에 대한 사항을 도시한다.

[0145] 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)을 특성화하기 위하여 적용된 전위는 E(RHE)= = E(Ag/AgCl) + (0.059 × pH) + 0.213 V 관계를 사용하여 가역적 수소 전극(RHE)으로 변환될 수 있다. Mott-Schottky 분석은 Potentiodynamic impedance spectroscopy를 이용하여 RHE 대비 1 V 내지 0.2 V의 전압, 100 Hz 내지 1000Hz의 주파수, 10mV의 교류신호 진폭 하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극층(230)의 전하 이동 저항은 교류로 10mV의 전압, 및 10^5에서 1Hz까지의 임피던스 측정을 사용하여 추정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템의 광전 특성을 측정하기 위하여 chopped light mode의 광원(100mW/cm^2)이 사용될 수 있다.

[0147] 도 10(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 전류-전압 거동을 도시한다. 도 10(a)에 도시된 바와 같이, 상기 광전기화학전지 시스템(1)에 의하여 발생한 광전류밀도(도 10(a)의 y축)는 시작전위(V_{on}), 및 과전위가 감소하였을 때 향상될 수 있다. Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)의 경우, RHE 대비 -0.6V의 시작전위를 가지고, 본 발명의 WS_2/Si광음극층의 경우, RHE 대비 -0.2V의 시작전위를 가진다.

[0149] 도 11에서는 낮은 0.1mA/cm^2 이하의 광전류밀도를 가지는 영역을 상세하게 도시한다. Si광음극층은 RHE 대비 0.08V의 시작전위를 가질 수 있고, WS_2/Si광음극층은 RHE 대비 0.58V의 시작전위를 가질 수 있다. 이는 WS_2층이 Si기판 일면에 증착됨으로써 발생하는 0.66V의 시작전위 이동(그림 10(a)에서의 이중화살표)을 나타낼 수 있다. 상기 시작전위 이동은 WS_2층이 Si기판 상면에 일면에 성장됨에 따라 광음극층(200)의 환원전위가 이동하기 때문일 수 있다.

[0151] 도 10(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)의 광전류밀도, 및 과전위에 대한 사항을 도시한다. 이때의 광음극층(200)은 10mA/cm^2의 광전류밀도를 가진다. Si광음극층은 RHE 대비 ~0.85V의 과전위를 가질 수 있고, 250nm WS_2/Si광음극층은 RHE 대비 ~0.2V의 과전위를 가질 수 있다.

[0152] WS_2 나노플레이트렛의 수직구조는 WS_2/Si 계면에서 촉매활성부위로 이동하는 전하가 용이하게 이동하도록 하는 효과를 발휘할 수 있다. 도 10(b)에 도시된 바와 같이, 촉매활성부위가 노출된 WS_2층은 시작전위를 감소시킬 수 있고, 이에 따라 p타입실리콘층(220)을 포함하는 광음극층(200)이 가질 수 있는 광전, 및 동역학 문제를 극복할 수 있다.

[0153] 한편, WS_2층의 두께가 250nm로 증가함에 따라 본 발명의 일 실시예에서는 WS_2/Si광음극층의 포화전류밀도(J_{Sat})을 비교할 수 있다.

[0154] Si광음극층에 대한 포화전류밀도는 50nm WS_2/Si광음극층의 경우와 상응하게 26mA/cm^2에서 형성될 수 있다. 이는 50nm의 두께를 가진 WS_2층이 시작전위와 과전위를 줄이는 효과만을 가지기 때문일 수 있다. 반면 150nm WS_2/Si광음극층의 경우, 포화전류밀도는 37mA/cm^2으로 증가할 수 있다 (도 10(b)의 보라색 화살표 참고). 250nm WS_2/Si광음극층은 32mA/cm^2의 포화전류밀도를 가질 수 있으며, 이는 상기 150nm WS_2/Si광음극층의 경우보다 조금 줄어든 값이다.

[0155] 포화전류밀도는 전하 재결합 없이 전하 분리, 및 표면으로의 전하 수송이 촉진될 때, 및 광흡수를 통한 전자-정공쌍 형성이 향상될 때 증가할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, Si광음극층, 및 50nm WS_2/Si광음극층의 포화전류밀도와 비교하여 150nm WS_2 /Si광음극층의 포화전류밀도는 37% 향상될 수 있으며, 이는 150nm WS_2/ Si광음극층에 포함된 WS_2층에서 추가적으로 흡수된 광원이 더 많은 전자-정공쌍을 생성하기 때문일 수 있다.

[0157] 도 10(c)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2/Si광음극층을 포함한 광전기화학전지 시스템(1)의 시간에 따른 전류 거동을 시뮬레이션된 AM1.5G 1태양조건, 및 RHE 대비 -0.5V의 전압 조건 하에서, 0.1M의 농도를 가진 H_2SO_4 수용액을 이용하여 측정한 사항에 대해 도시한다. 도 10(c)에 도시된 바와 같이, 150nm WS_2/Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)은 150분의 시간동안 안정적인 광전류 성능을 가질 수 있다.

[0158] 즉, WS_2/Si 계면에 형성된 내장전위는 광생성된 전자-정공쌍의 분리에 기여하는 효과를 발휘할 수 있다. 또한 Si기판 일면에 WS_2 나노플레이트렛의 수직구조가 배치됨에 따라, WS_2의 고유한 특성 및 굴절율로 인하여 흡수율이 향상되는 효과, 및 WS_2층 기초면에 노출된 촉매활성부위를 따라 전하가 용이하게 이송되는 효과를 발휘할 수 있다.

[0160] 도 10(d)는 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2/Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)의 통합 광전류밀도, 및 포톤에너지(photon energy)에 대한 함수로서 태양광(AM1.5G) 복사 조도에 대한 사항을 도시한다.

[0162] 도 10(d)에 도시된 바와 같이, Si 기반 광음극층(200)을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)은 Si기판의 불가피한 반사율(~40%)로 인하여, 27mA/cm^2의 포화전류밀도를 가질 수 있다. 상기 포화전류밀도 값은 제2전극층(230)을 가지지 않은 Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지의 포화전류밀도 값과 상응한다.

[0163] 표 1에 요약된 바와 같이, 본 발명의 WS_2/Si 광음극층(200)을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)은 37mA/cm^2의 포화전류밀도를 가지고, 상기 포화전류밀도는 종래 보고된 반사방지 특성이 없는 p-Si 기반의 광음극층을 포함하는 광전기화학전지 시스템의 포화전류밀도 값들과 상응하거나 우수하다. 이는 본 발명의 광음극층(200)이 포함하는 WS_2 나노플레이트렛의 수직구조가 광대역 반사방지 특성을 가지기 때문일 수 있다.

표 1

[0165]

HER 재료	HER 제조공정	흡수체 재료	이종접합 대응물	전해질	전압 (V)	광생성전류밀도 (mA/cm^2)	비고
RuO_x	1.3mM의 $KRuO_4$ 용액, 전기영동증착	Cu_2O nanowire	Ga_2O_3/TiO_2	0.2 M $B_4K_2O_7$	0.1	~10	비교예1
Pd	20W,600℃ 조건 하에서 스퍼터링	Black Si	Black TiO_2	1M NaOH	0.25		비교예2

Pt	1mM H_2PtCl_6 용액, 전기영동증착	Cu_2O film	AZO/TiO_2	1M Na_2SO_4	0	35.3	비교예3
Pt	1mM의 H_2PtCl_6 용액, 전기영동증착	Cu_2ZnSnS_4 film	CdS/In_2S_3	0.1M Na_2HPO_4	0	7.54	비교예4
Pt	-	$CuGa_3Se_5$ film	CdS	0.1M Na_2HPO_4	0.1	9.3	비교예5
Pt	1nm 두께로 이온빔증착	$CuGaSe_5$ film	TiO2	1M HCl_4	0	8.5	비교예6
WS_2	700℃에서 진공증착된 WO_3의 황화공정	InP	n-WS_2	0.5M H_2SO_4	0.6	29.4	비교예7
MoS_2	900℃에서 열분해, 이후 열전도	p-Si	n-MoS_2	0.5M H_2SO_4	0.3	35	비교예8
2H and 1T MoS_2	화학박리 후 드롭캐스트	p-Si	1T MoS_2	0.5M H_2SO_4	0.2	26.7	비교예9
MoS_xCl_y	CVD (250-435℃)	p-Si	MoS_xCl_y	0.5M H_2SO_4	0.1	26	비교예10
WS_2 수직구조 플레이트렛	400℃에서 스퍼터링을 통한 웨이퍼 규모 증착	p-Si	1T-2H WS_2	0.5M H_2SO_4	0.5	37	실시예

[0166] 본 발명의 일 실시예에서, WS_2층은 불소-도핑 산화주석(FTO)이 코팅된 유리 기판 상면에서도 형성될 수 있다(도 12 참고).

[0168] 도 10(e)는 도 13에 요약된 Mott-Schottky 플롯에서 추정한 WS_2층의 자유 캐리어 농도와 플랫밴드 전위를 도시한다. 도 13에는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 두께를 가진 WS_2층의 Mott-Schottky 플롯을 도시한다. WS_2 나노플레이트렛의 표면 형상은 WS_2층의 밴드엣지 위치에도 영향을 미칠 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2 나노플레이트렛의 물의 산화환원 전위 및 자유 캐리어 농도와 관련하여 밴드엣지 위치를 측정하였다.

[0169] 도 13의 Mott-Schottky 플롯은 양의 기울기를 가지고, 이를 통하여 WS_2층이 본질적으로 n타입반도체임을 확인할 수 있다. 또한 상기 Mott-Schottky 플롯은 50nm 내지 250nm 두께의 WS_2층에 대하여 크기와 기울기 변화가 측정되고, 이에 따른 자유 캐리어 농도, 및 플랫밴드 전위의 변화를 도시한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)은 WS_2층의 두께가 50nm에서 250nm로 증가함에 따라 도너 캐리어의 밀도가 $2.6\times10^{21}cm^{-3}$에서 $6\times10^{22}cm^{-3}$로 증가함을 확인할 수 있다.

[0170] 한편 플랫밴드전위(VFB)는 Mott-Schottky 플롯의 전위축에 대한 선형 기울기 교차점에서 추정할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 50nm WS_2/Si광음극층은 RHE 대비 0.11V의 VFB를 가지는 반면, 150nm WS_2/Si광음극층은 0.62V, 및 250nm WS_2/Si광음극층은 -0.1V의 VFB를 가질 수 있다. VFB는 음의 이동을 할수록 WS_2층은 캐소딕(cathodic, 음극) 거동을 하고, 이는 수소생성 반응을 유도하는 데 유리하다.

[0172] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)에 포함된 광음극의 밴드에지 위치에 대한 사항을 도시한다. 이때 도 14(a)는 WS_2층 및 Si기판이 접촉을 형성하기 전, 및 도 14(b)는 어두운 조건에서 WS_2층 및 Si기판이 접촉을 형성한 후의 조건에 대한 사항을 도시한다. 또한 도 14(c)는 WS_2층 및 Si기판이 접촉을 형성한 이후 광원이 조사되었을 때의 조건이고, 도 14(d)는 과전위를 극복하기 위해 적절한 바이어스가 적용된 조건에 대한 사항을 도시한다. 이를 통하여, p타입으로 도핑된 Si기판, 및 WS_2층이 이루는 이종접합의 페르미준위

는 고도로 도핑된 n타입 2H-WS_2의 전도대 엣지에 가까움을 확인할 수 있다.

[0173] WS_2층을 포함하는 광음극층(200)의 작동은 H^+/H_2 산화환원 에너지 준위와 관련된 전자의 계면 에너지로 설명할 수 있다 (도 14 참고). 광원이 조사되는 경우에, 광전압(V_{hv})은 WS_2의 전도대를 광생성 전자의 준페르미 준위보다 음의 방향으로 이동하도록 만들 수 있다. 다만 본 발명의 광음극층(200)은 전자를 전해질로 주입하기 위한 에너지 장벽(과전위)을 극복하기 위해 추가 에너지가 필요하다. 따라서 전자는 인가된 바이어스 전압을 통해 WS_2의 전도대가 RHE보다 더 음으로 이동된 후에만 H^+/H_2 환원에 사용되기 시작할 수 있다.

[0175] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)의 p-Si/WS_2 접합의 계면을 분석한 사항에 대해 도시한다.

[0177] 도 15(a)는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 실험 장치의 개략도를 도시한다. 도 15(a)에 도시된 바와 같이, p-Si/WS_2 계면에서 3400의 정류비율은 공간전하 영역이 형성되었음을 확인할 수 있다. 도 15(b)는 EIS를 통해 얻은 전류-전압 거동을 도시한다.

[0179] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 임피던스 분광법에 대한 사항을 도시한다.

[0181] 도 16(a)는 전술한 도 4에서 확인한 바와 같이, p-Si/WS_2 및 2H-1T 계면을 나타내는 개략도를 도시한다. 이때 인가되는 바이어스 전압의 범위는 -0.3 내지 0.3V이다.

[0182] 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)은 공간전하영역을 확인하기 위해 R1C 네트워크를 적용할 수 있다. 여기서 R1은 저항, 및 C는 커패시턴스에 해당한다. 이후, R2Q 네트워크를 적용하여 WS_2층에 포함된 2H-1T 접합 구조 내의 계면을 나타낼 수 있다. 여기서 R2는 저항, 및 Q는 CPE(constant phase element)에 해당한다. CPE 임피던스는 아래 주어진 도식으로 계산할 수 있다.

[0183] $$Z_{CPE} = \frac{1}{(jw)^{\gamma} Q}$$

[0184] 여기서, γ는 1, 0, -1, 및 0.5 중 어느 하나에 해당하는 CPE 지수이며, 상기 CPE 지수 중 1은 이상적인 커패시터, 0은 저항, -1은 인덕터, 및 0.5는 Warburg에 해당한다.

[0185] 0 내지 1 사이의 CPE 지수는 인터페이스의 결함 또는 거칠기로 인해 이상적인지 않은 커패시터일 수 있다. CPE 동작으로 커패시턴스 분산을 초래하는 일반적인 문제에는, 표면 무질서, 거칠기, 불균형한 두께, 불균형한 구성, 불균일한 전류분포, 및 불균일한 전극 형상이 포함된다.

[0187] 도 16(b)는 -0.3 내지 0.3V의 바이어스 전압이 인가되었을 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2/Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지의 실제 임피던스(Z_{real}) 대 가상 임피던스(Z_{imag})인 cole-cole 플롯과 그 피팅을 요약한다.

[0189] 도 16(c)는 는 RS(장치의 총 직렬저항), R1, C, R2, Q, 및 γ를 포함한 해당 피팅 매개변수를 표로써 요약한다. 이를 통해, WS_2층의 두 가지 특징을 확인할 수 있다.

[0190] 첫 번째, 역방향 바이어스 조건(-0.3V) 하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)은 공간전하 정전 용량 양단의 높은 저항(R1)으로 인해, 얕은 전류(~nA)를 나타낼 수 있으며, 이는 우수한 접합 특성을 가지는 효과를 발휘한다. 이때 -0.3V에서 Q의 γ 값은 이상적인 커패시터 동작을 나타낸다.

[0191] 두 번째, 바이어스를 0.3V으로 증가시키면, R1, 및 R2는 MΩ 단위에서 ~100Ω단위로 감소하고, C, 및 Q는 증가

하는데, 이는 Si기판 및 WS_2층의 높은 광전류밀도의 원인이 될 수 있다. 바이어스를 증가시키면 γ값은 1 에서 0.6으로 감소할 수 있고, 이는 WS_2층이 포함하는 수직구조에 의한 불균일한 전류분포 때문일 수 있다. 수직구조를 포함하는 WS_2층은 병렬 수송 채널을 통해 적절한 바이어스 조건 하에서 고전류 수송을 도울 수 있다.

[0193] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 선형 스위프 전압-전류 거동에 대한 사항을 도시하고, 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)의 과전위, 및 Tafel 기울기를 비교군과 비교하여 도시한다.

[0195] 도 17(a)는 WS_2/Si광음극층을 포함하는 광전기화학전지 시스템(1)의 수소생성반응을 비교하기 위한 기준을 제시한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극층(200)을 베어 FTO, Ni폼(Ni foam), 및 Pt 금속전극을 포함하는 비교군과 함께 분극 플롯한 결과를 비교하여 도시한다. 이때 베어 FTO란 다른 재료가 적층되지 않은 순수한 FTO 자체를 말한다.

[0196] iR 보정이 없는 분극 곡선을 통하여 본 발명의 일 실시예에 따른 WS_2이 두께에 따라 다른 수소생성반응 활성을 나타냄을 확인할 수 있다. 예를 들어, RHE 대비 0.5V에서, 50nm 두께의 WS_2층은 10mA/cm^2의 전류밀도를 가질 수 있고, 250nm 두께의 WS_2층은 20mA/cm^2의 전류밀도를 가질 수 있다.

[0197] 도 17(b)(iR 보정 후)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지는 비교군의 Tafel 기울기와 비교하였을 때 향상된 수소생성반응 성능을 가질 수 있다. Tafel 기울기에서 과전위의 급격한 변화는 Tafel 방정식에서 얻은 과전위 및 Tafel 기울기 값에서 확인된 바와 같이, 축퇴(degenerate) 2H-WS_2 나노플레이트렛의 촉매활성부위가 수소생성반응 촉매 활성을 향상시키는 데 중요하다는 것을 확인할 수 있다 (도 18 참고).

[0198] 또한 EIS를 사용하여 250nm 두께를 가진 WS_2층 촉매 수소생성반응 촉매 작동 조건에서 전극 동역학을 확일할 수 있다. 도 17(c)의 Nyquist 플롯은 RHE 대비 -0.67 V에서 수직구조를 포함하는 WS_2층에 대해 8Ω 정도로 극적으로 감소된 전하 이동 저항을 확인할 수 있으며, 이는 다른 WS_2 기반 수소생성반응 전기 촉매와 상응할 수 있다. 상기 EIS 데이터를 통하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 수직구조를 가진 2H-WS_2 나노플레이트렛은 수소 발생에 대한 손쉬운 동역학을 나타내는 고활성 전극촉매임을 확인할 수 있다.

[0199] 도 17(d)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)은 120분의 시간 동안의 수소생성반응 성능을 나타낼 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전지 시스템(1)은 시간이 지남에 따라 눈에 띄는 성능 저하가 관찰되지 않는다.

[0200] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학전시 시스템은 높은 광전류밀도를 유지하면서도 안정적인 성능을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0202] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층은 지구에 풍부한 물질인 WS_2를 포함함으로써, 저렴한 가격으로 전기촉매의 역할을 수행하여 전체 광전기화학전지 시스템의 구현비용을 낮추는 효과를 발휘할 수 있다.

[0203] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층에 포함된 WS_2 나노플레이트렛은 수직으로 배열된 구조를 가짐으로써, 촉매활성부위가 용액에 노출되는 표면적을 키울 수 있고, 제2전극층(230) 및 전해질층 사이의 전하이동을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0204] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광음극층에 포함된 WS_2 나노플레이트렛 수직구조는 가시광선 파장영역을 가진 광원 하에서 반사율이 4% 이하의 값을 가짐으로써, 본 발명의 광화학전지시스템의 광흡수효율을 높이고, 이에 따라 전체 수소생성반응의 효율을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0205] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광음극층은 p-Si, 및 n-WS_2로 이루어진 p-n 이종접합 구조를 가짐으

로써 내장전위를 형성하여 광전효과를 통해 수소생성반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0206] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전지 시스템은 과전위를 낮추는 구조를 가짐으로써, 37mA/cm^2의 높은 광전류밀도를 생성하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0207] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전기 시스템의 제조방법은 단일 단계에서 넓은 영역에서 대하여 광전특성, 및 두께가 조절된 광음극층을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0208] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 광전기화학전시 시스템은 높은 광전류밀도를 유지하면서도 안정적인 성능을 구현하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0210] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

[0212] 1: 광전기화학전지 시스템

100: 전해질층 200: 광음극층

210: 제1전극층 220: p타입실리콘층

230: 제2전극층 240: 보호층

300: 광양극층

S10: 전해질층을 준비하는 단계

S20: 광음극층을 준비하는 단계

S30: 광양극층을 준비하는 단계

S21: p타입실리콘층을 준비하는 단계

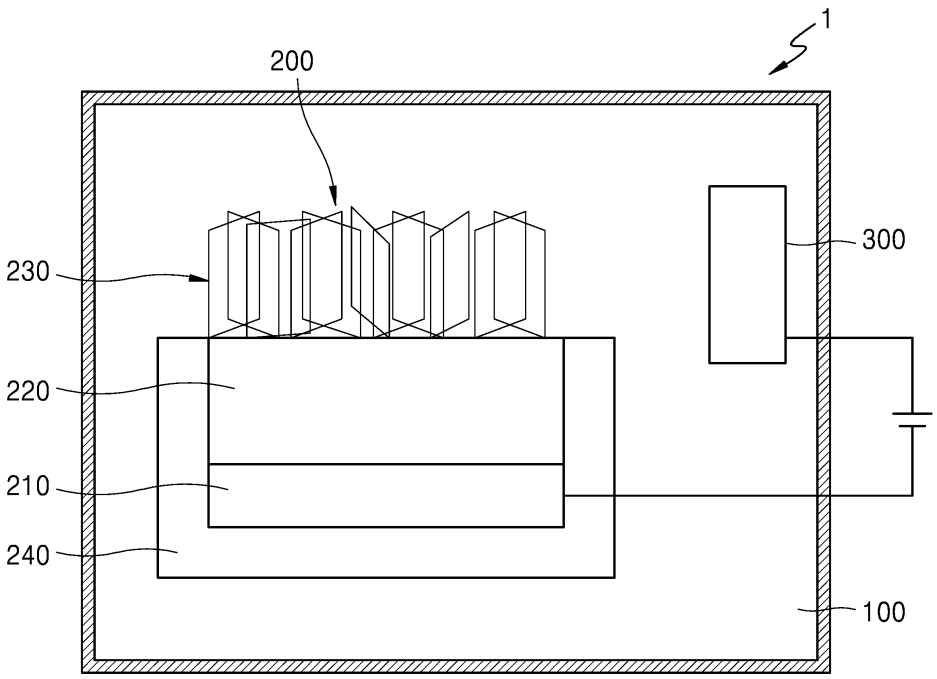
S22: p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하는 단계

S23: p타입실리콘층의 일면에 제2전극층을 형성하는 단계

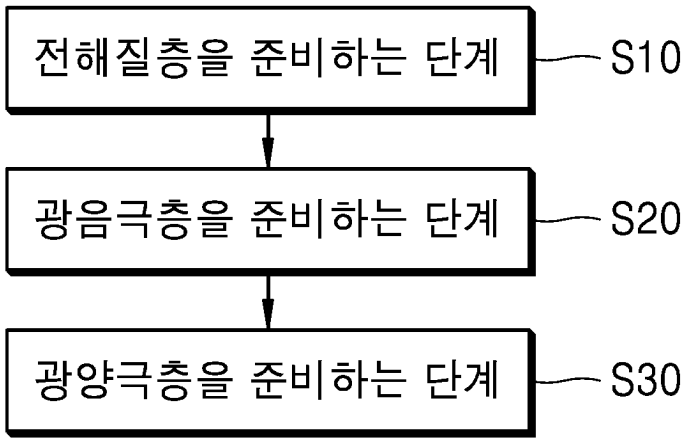
S24: 보호층을 형성하는 단계

도면

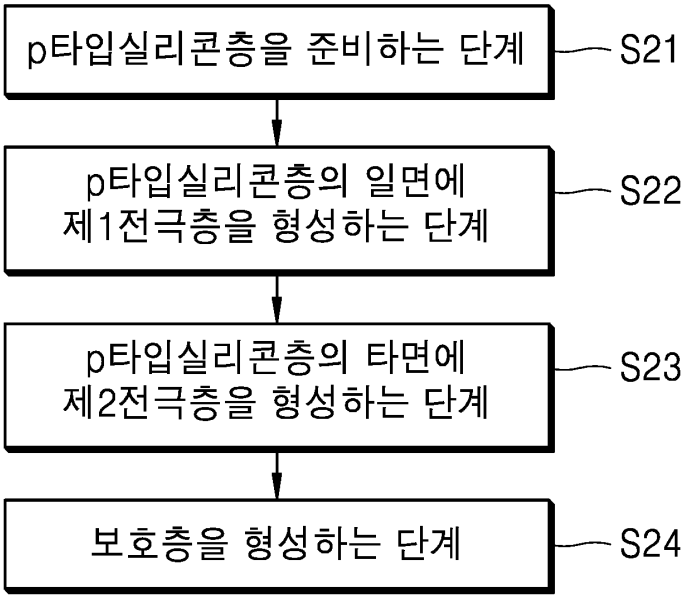
도면1


1
200
230
300
220
210
240
100

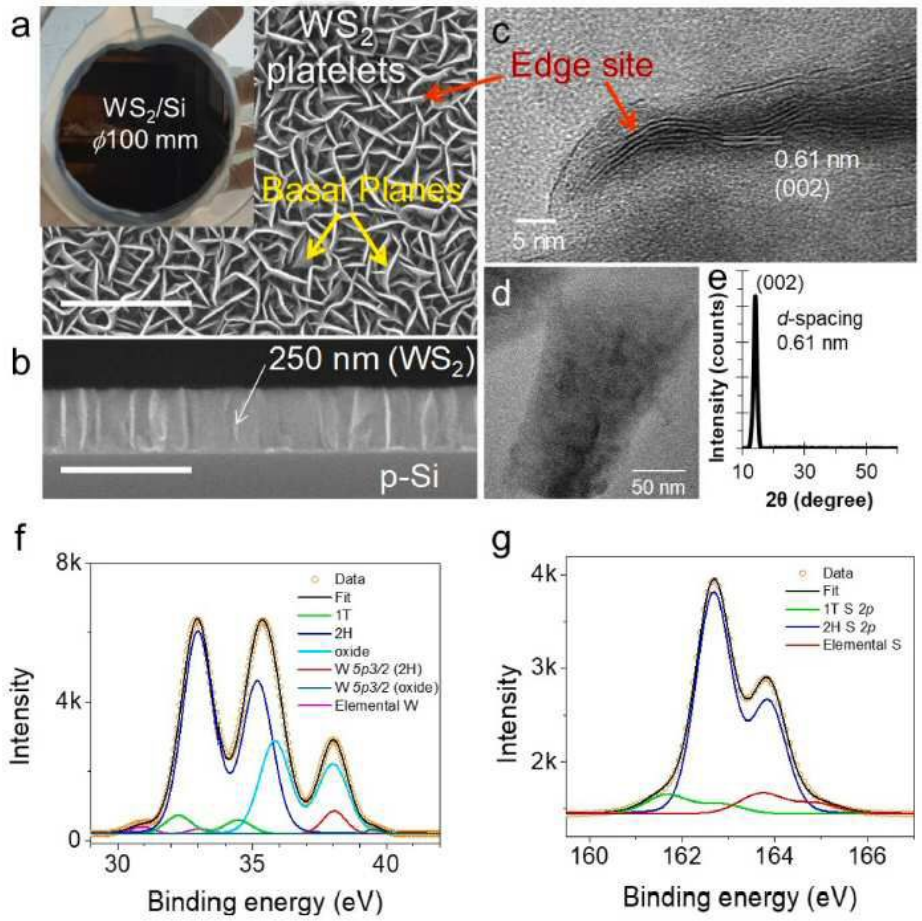
도면2


전해질층을 준비하는 단계
S10
광음극층을 준비하는 단계
S20
광양극층을 준비하는 단계
S30

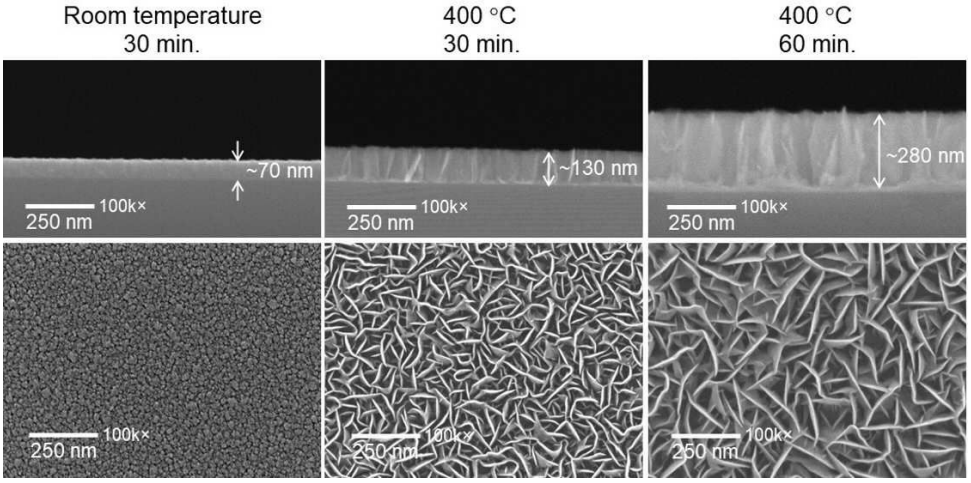
도면3


p타입실리콘층을 준비하는 단계
S21
p타입실리콘층의 일면에 제1전극층을 형성하는 단계
S22
p타입실리콘층의 타면에 제2전극층을 형성하는 단계
S23
보호층을 형성하는 단계
S24

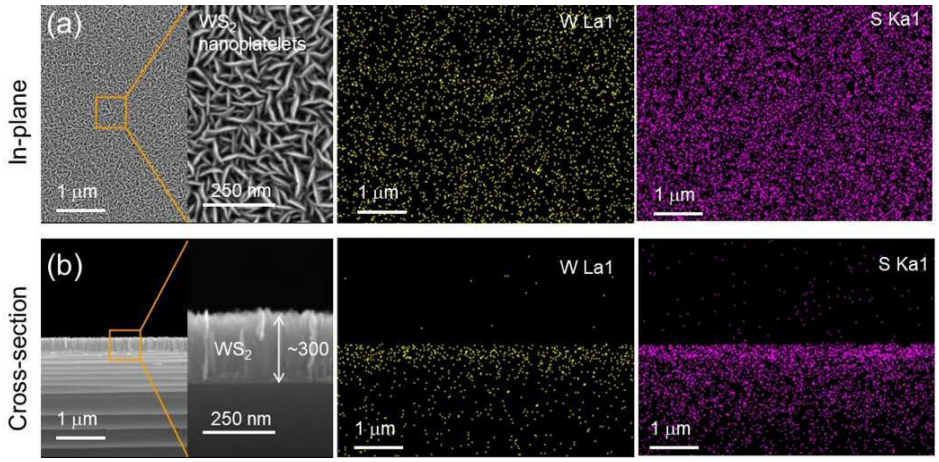
도면4


a
WS2/Si
ϕ100 mm
WS2 platelets
Basal Planes
b
250 nm (WS2)
p-Si
c
Edge site
0.61 nm
(002)
5 nm
d
50 nm
e
(002)
d-spacing
0.61 nm
Intensity (counts)
10
30
50
2θ (degree)
f
8k
4k
0
Intensity
Data
Fit
1T
2H
oxide
W 5p3/2 (2H)
W 5p3/2 (oxide)
Elemental W
30
35
40
Binding energy (eV)
g
4k
3k
2k
Intensity
Data
Fit
1T S 2p
2H S 2p
Elemental S
160
162
164
166
Binding energy (eV)

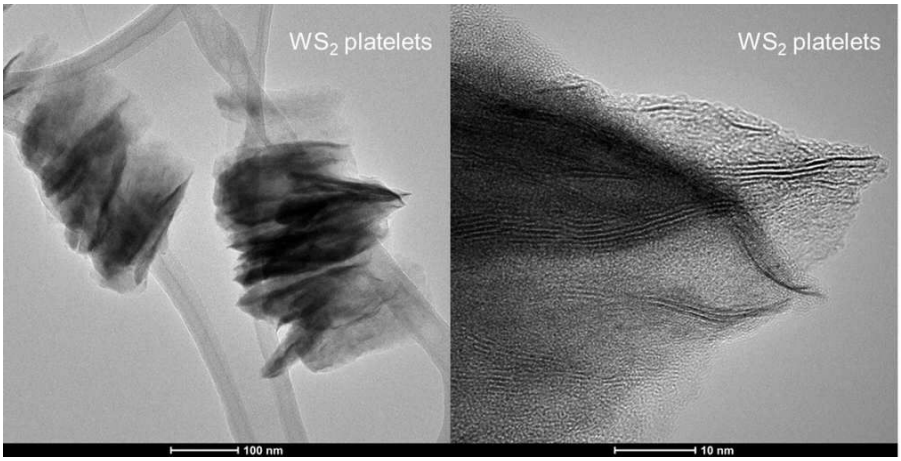
도면5


Room temperature
30 min.
400 °C
30 min.
400 °C
60 min.
~70 nm
~130 nm
~280 nm
100k×
250 nm

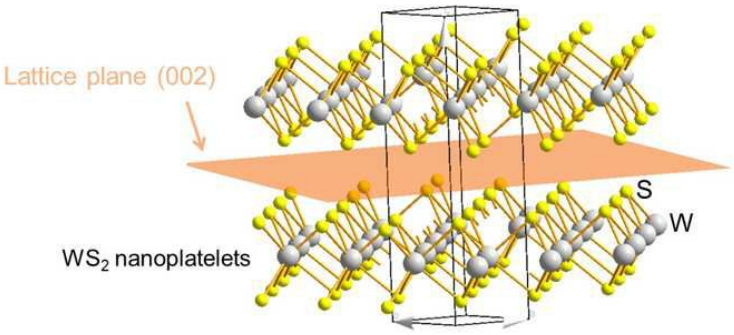
도면6


In-plane
Cross-section
(a)
(b)
WS2 nanoplatelets
W La1
S Ka1
1 μm
250 nm
~300

도면7


WS2 platelets
WS2 platelets
100 nm
10 nm

도면8

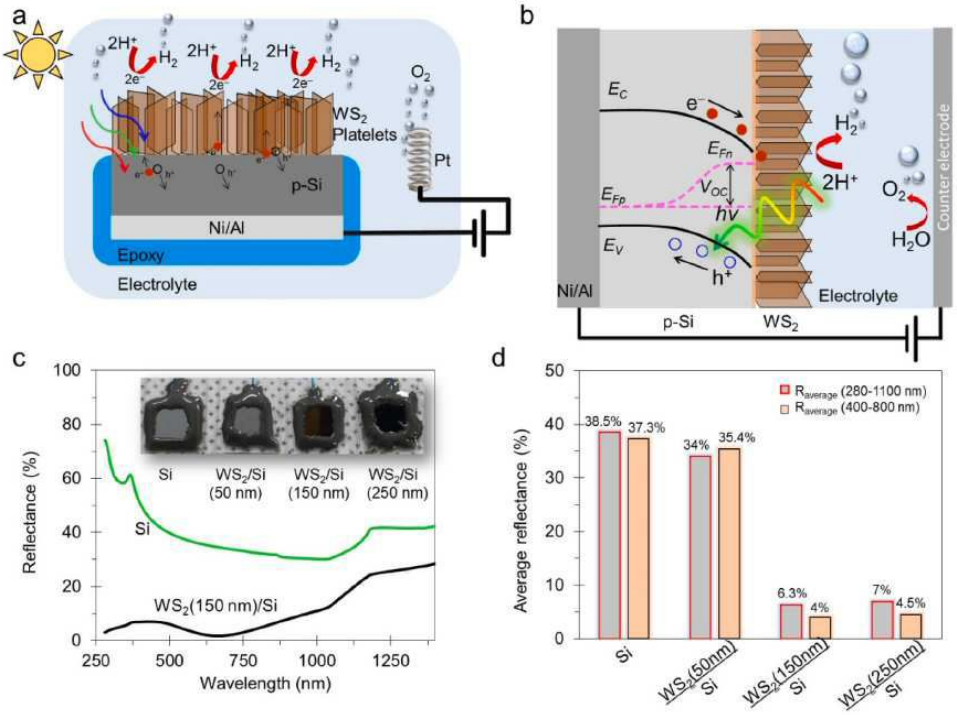


Formula sum	WS_2
Formula weight	
Crystal system	hexagonal
Space-group	P 63/m m c (194)
Cell parameters	*a*=3.18 Å *c*=12.5 Å
Cell ratio	*a*/*b*=1.0 *b*/*c*=0.2544 *c*/*a*=3.9308
Cell volume	109.47 Å^3

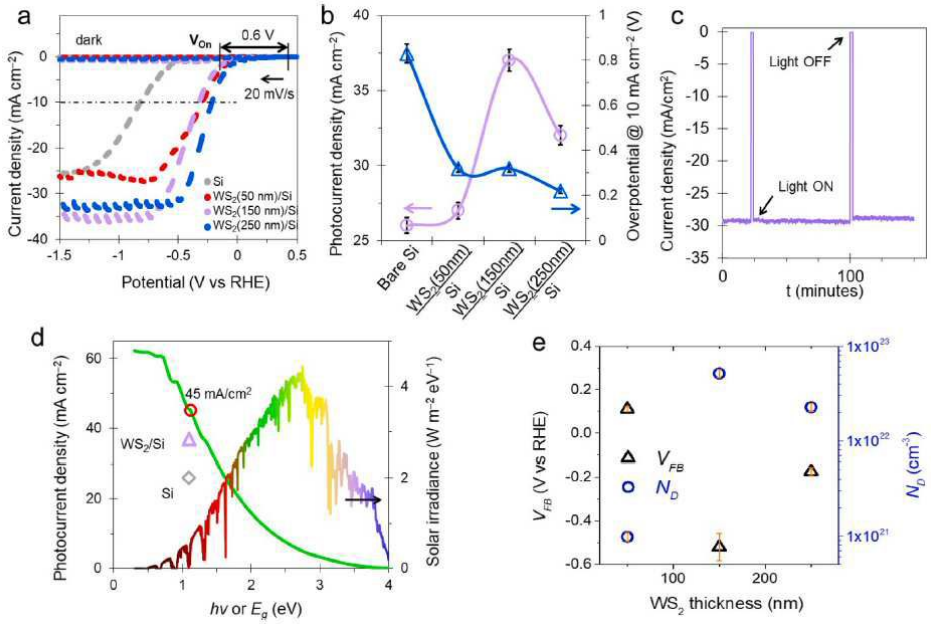
COD: CIF: 9009145

No.	2θ(degree)	*d*-spacing (nm)	h	k	l
1	14.159	0.625	0	0	2
2	28.541	0.312	0	0	4
3	33.287	0.268	0	1	1
4	39.179	0.229	0	1	3
5	43.4	0.208	0	0	6
6	49.182	0.185	0	1	5

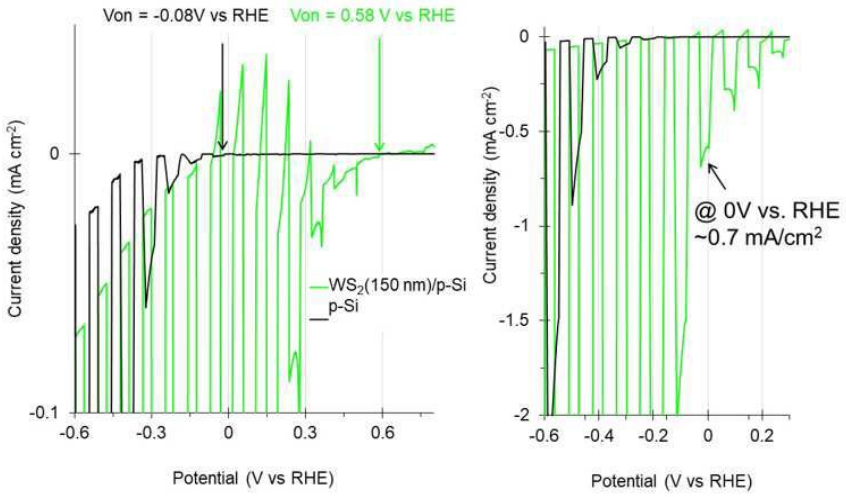
도면9



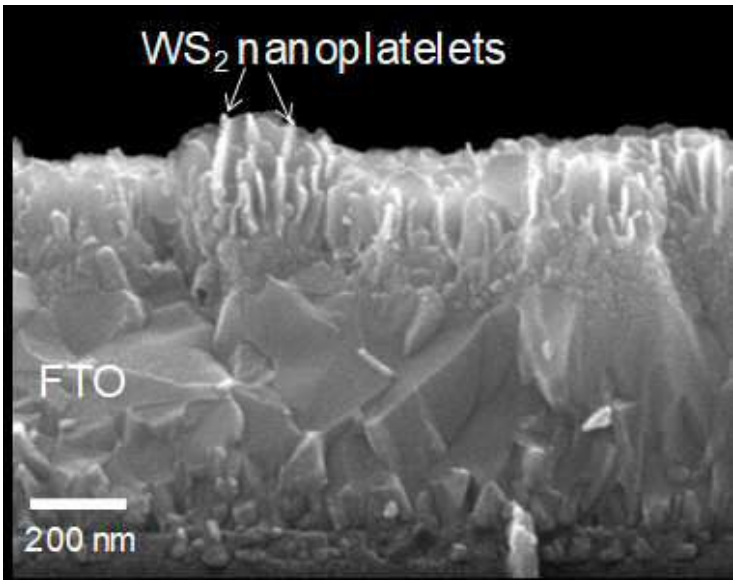
도면10


a
dark
V_{On}
0.6 V
20 mV/s
Si
WS_2(50 nm)/Si
WS_2(150 nm)/Si
WS_2(250 nm)/Si
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V vs RHE)
b
Photocurrent density (mA cm^{-2})
Overpotential @ 10 mA cm^{-2} (V)
Bare Si
WS_2(50nm) Si
WS_2(150nm) Si
WS_2(250nm) Si
c
Light OFF
Light ON
Current density (mA/cm^2)
t (minutes)
d
45 mA/cm^2
WS_2/Si
Si
Photocurrent density (mA cm^{-2})
Solar irradiance (W m^{-2} eV^{-1})
$h\nu$ or E_g (eV)
e
V_{FB}
N_D
V_{FB} (V vs RHE)
N_D (cm^{-3})
WS_2 thickness (nm)

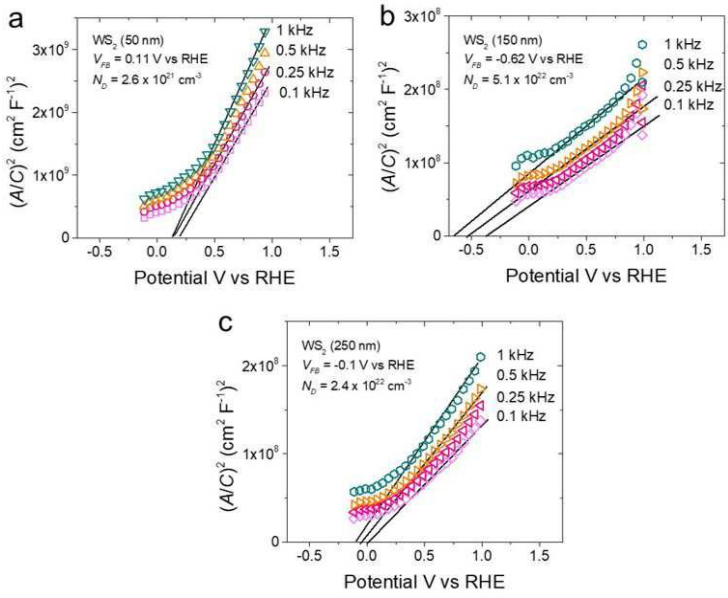
도면11


Von = -0.08V vs RHE
Von = 0.58 V vs RHE
WS_2(150 nm)/p-Si
p-Si
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V vs RHE)
@ 0V vs. RHE
~0.7 mA/cm^2

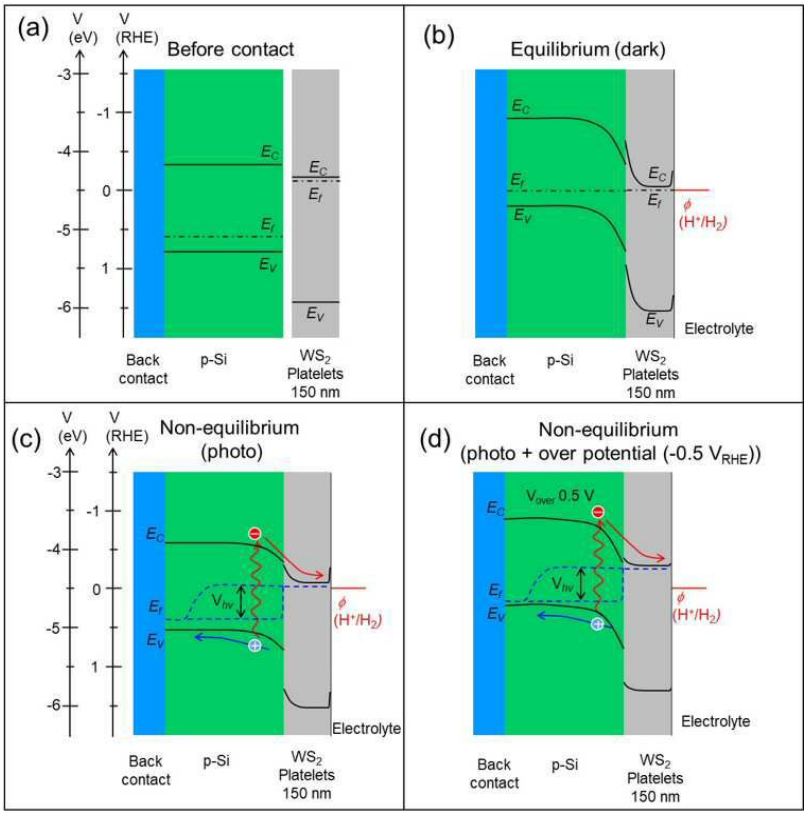
도면12


WS2 nanoplatelets
FTO
200 nm

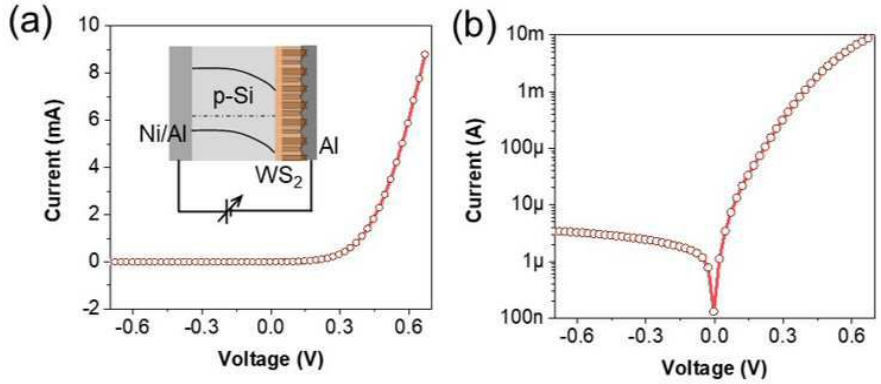
도면13


a
WS2 (50 nm)
VFB = 0.11 V vs RHE
ND = 2.6 x 10^21 cm^-3
1 kHz
0.5 kHz
0.25 kHz
0.1 kHz
(A/C)^2 (cm^2 F^-1)^2
Potential V vs RHE
b
WS2 (150 nm)
VFB = -0.62 V vs RHE
ND = 5.1 x 10^22 cm^-3
c
WS2 (250 nm)
VFB = -0.1 V vs RHE
ND = 2.4 x 10^22 cm^-3

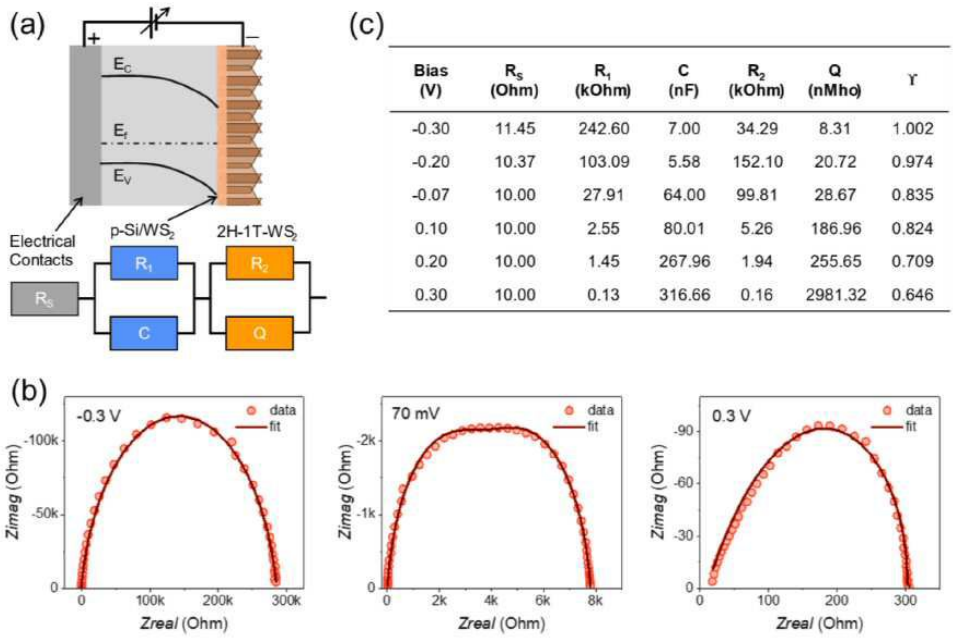
도면14


(a)
V (eV)
V (RHE)
Before contact
(b)
Equilibrium (dark)
(c)
Non-equilibrium (photo)
(d)
Non-equilibrium (photo + over potential (-0.5 V$_{RHE}$))
E_C
E_f
E_V
V_{inv}
V_{over} 0.5 V
ϕ (H$^+$/H$_2$)
Electrolyte
Back contact
p-Si
WS$_2$ Platelets 150 nm

도면15


(a)
Current (mA)
Voltage (V)
p-Si
Ni/Al
Al
WS$_2$
(b)
Current (A)
Voltage (V)

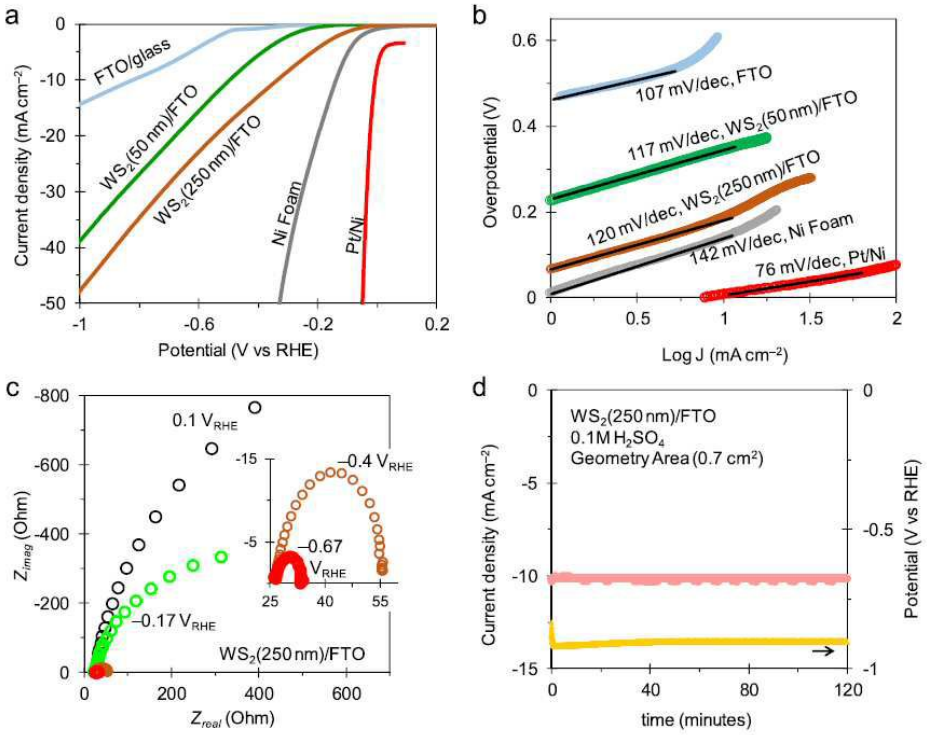
도면16



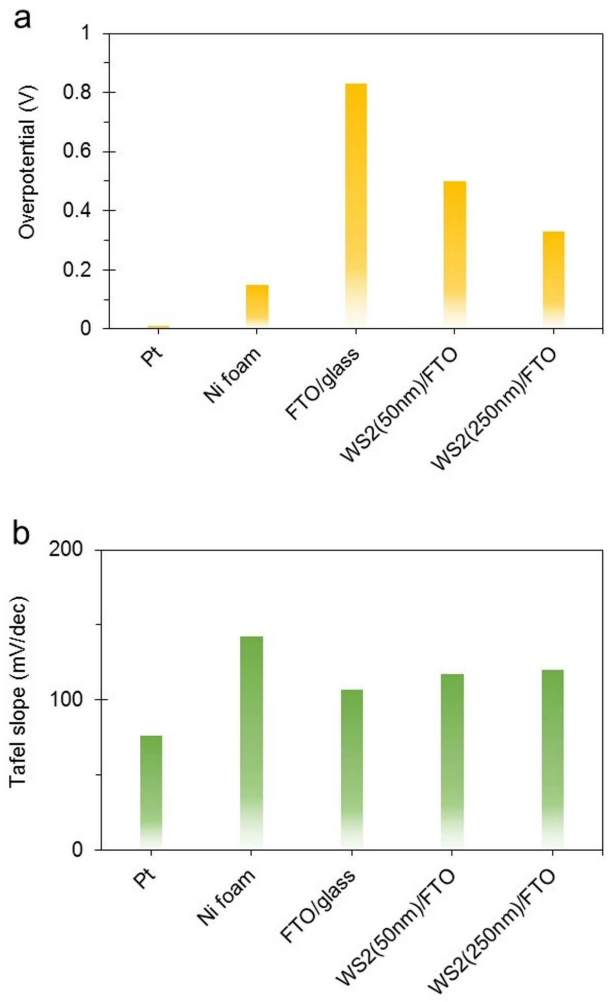
(c)

Bias (V)	R_s (Ohm)	R_1 (kOhm)	C (nF)	R_2 (kOhm)	Q (nMho)	ϒ
-0.30	11.45	242.60	7.00	34.29	8.31	1.002
-0.20	10.37	103.09	5.58	152.10	20.72	0.974
-0.07	10.00	27.91	64.00	99.81	28.67	0.835
0.10	10.00	2.55	80.01	5.26	186.96	0.824
0.20	10.00	1.45	267.96	1.94	255.65	0.709
0.30	10.00	0.13	316.66	0.16	2981.32	0.646

도면17



도면18


a
Overpotential (V)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Pt
Ni foam
FTO/glass
WS2(50nm)/FTO
WS2(250nm)/FTO
b
Tafel slope (mV/dec)
200
100
0
Pt
Ni foam
FTO/glass
WS2(50nm)/FTO
WS2(250nm)/FTO