

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0011295
(43) 공개일자 2021년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/04 (2021.01) C25B 1/00 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01) C30B 29/16 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/051 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0088570

(22) 출원일자 2019년07월22일

심사청구일자 2019년07월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

성윤모

경기도 성남시 분당구 내정로 24, 604동 2501호

윤준수

서울특별시 성북구 보문사길 111, 110동 501호

(74) 대리인

정은열

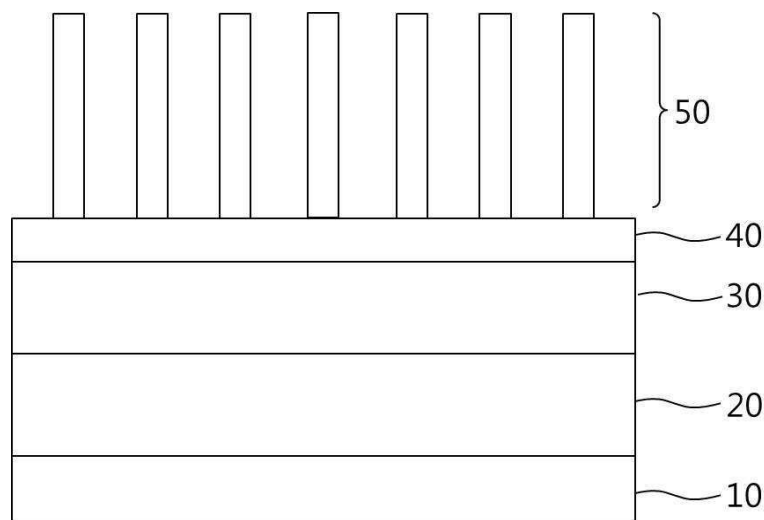
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 광전극은 전도성 기판(10); 전도성 기판(10) 상에 적층된 n형 반도체층(20); n형 반도체층(20) 상에 적층된 p형 반도체층(30); p형 반도체층(30) 상에 적층된 금속층(40); 및 금속층(40) 상에 적층된 나노구조의 광촉매층(50);을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/077 (2021.01)
C30B 29/16 (2013.01)
C30B 29/607 (2013.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2016R1E1A1A01942834
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략공모_전략과제
연구과제명	저온 습식공정을 이용한 대면적 전도성 유리기판상에 고밀도 1차원 반도체 이종나노
구조 구현	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2017.12.01 ~ 2018.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 기관;
상기 전도성 기관 상에 적층된 n형 반도체층;
상기 n형 반도체층 상에 적층된 p형 반도체층;
상기 p형 반도체층 상에 적층된 금속층; 및
상기 금속층 상에 적층된 나노구조의 광촉매층;을 포함하는 광전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 n형 반도체층은, n형 산화구리로 형성된 광전극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 p형 반도체층은, p형 산화구리로 형성된 광전극.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 광촉매층은, 상기 금속층의 외측으로 뻗은 나노로드 형태로 형성된 다수의 광촉매 물질이 배열되어 형성된 광전극.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 광촉매 물질은, 산화아연(ZnO)인 광전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 n형 반도체층의 두께는 1 ~ 2 μm 인 광전극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 p형 반도체층의 두께는 500 nm ~ 1 μ m인 광전극.

청구항 8

전도성 기판 상에 제1 p형 산화구리를 전착하여, 제1 p형 산화구리층을 형성하는 단계;

황산구리(copper sulfate) 용액에 상기 제1 p형 산화구리층을 침지하여, 상기 제1 p형 산화구리층을 n형 산화구리층으로 전환시키는 단계;

상기 n형 산화구리층 상에 제2 p형 산화구리를 전착하여, 제2 p형 산화구리층을 형성하는 단계;

상기 제2 p형 산화구리층 상에 금속을 증착하여, 금속층을 형성하는 단계; 및

상기 금속층 상에 나노구조의 광촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는 광전극 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 광촉매층 형성 단계는,

상기 금속층 상에 시드층을 형성하는 단계; 및

상기 시드층으로부터 광촉매 물질을 나노로드 형태로 성장시키는 단계;를 포함하는 광전극 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 시드층은, 아연 아세테이트(zinc acetate)이 용해된 용액이 상기 금속층 상에 코팅되어 형성되며,

상기 광촉매 물질은, 산화아연(ZnO)인 광전극 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 물분해를 통해 수소에너지를 얻을 수 있는 광전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업발전이 진행됨에 따라 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석연료 고갈, 화석연료에 의한 환경오염과 지구 온난화 등의 문제로 인하여 화석연료를 대체하기 위한 에너지원의 개발이 요구되고 있다. 대체 에너지 기술로는 태양력, 풍력, 조력 등 자연 에너지를 전기 에너지를 변환하거나, 물과 같은 천연자원을 이용하여 수소 에너지를 생산하는 기술 등이 전 세계적으로 연구 개발되고 있다. 이 중에서도, 수소 에너지는 지구상에서 가장 풍부한 물질 중 하나인 물을 원료로 사용하며, 연소 시에 오염물질이 발생하지 않는 청정에너지이고, 중량 대비 높은 에너지를 낼 수 있어서 차세대 에너지로 각광받고 있다.

[0004] 물분해를 이용해 수소에너지를 얻는 대표적인 기술로는 물을 전기분해하는 방법, 화석 연료를 개질하는 방법, 광촉매를 이용한 광화학적 방법 등이 있다.

[0005] 물을 전기분해하는 방법은 물에 전기 에너지를 공급하여 수소와 산소를 제조하는 방법으로 전기 에너지 공급을 위해 고가의 전력과 생산비가 필요하므로 경제성이 떨어지는 단점이 있다.

- [0006] 또한, 화석 연료를 개질하는 방법은 탄화수소를 수증기와 반응시켜 수소를 제조하는 방법으로 자원고갈이 예상되는 화석 연료에 의존하므로 그 사용이 제한적이며, 공정 과정 중 다량의 이산화탄소가 발생하여 환경오염이 유발되는 문제가 있다.
- [0007] 이에 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 물분해용 광촉매를 이용한 방법이 개발되었다. 광촉매를 이용한 방법은 충분한 크기의 밴드갭을 가지는 광촉매에 빛이 조사되었을 때에 가전자대에 정공이 남고, 전도대에 전자가 여기되면서 각각 음극과 양극으로 이동하여 수소와 산소를 만드는 방법이다. 이러한 광촉매를 이용한 물분해 방식은 태양광과 물을 원료로 사용하고, 에너지를 사용한 후에도 오염물질 없이 물만을 만들기 때문에 친환경적 에너지 생태계를 구축할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 현재까지 개발된 광촉매는 효율이 떨어지는 문제가 있다.
- [0008] 이에 종래 광촉매의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) KR 10-0327793 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 표면적이 넓은 나노로드 구조의 광촉매층이 광전지셀과 결합된 광전극을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 실시예에 따른 광전극은 전도성 기판; 상기 전도성 기판 상에 적층된 n형 반도체층; 상기 n형 반도체층 상에 적층된 p형 반도체층; 상기 p형 반도체층 상에 적층된 금속층; 및 상기 금속층 상에 적층된 나노구조의 광촉매층;을 포함한다.
- [0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 n형 반도체층은, n형 산화구리로 형성될 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 p형 반도체층은, p형 산화구리로 형성될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 광촉매층은, 상기 금속층의 외측으로 뻗은 나노로드 형태로 형성된 다수의 광촉매 물질이 배열되어 형성될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 광촉매 물질은, 산화아연(ZnO)일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 n형 반도체층의 두께는 1 ~ 2 μm 일 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극에 있어서, 상기 p형 반도체층의 두께는 500 nm ~ 1 μm 일 수 있다.
- [0020] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법은 전도성 기판 상에 제1 p형 산화구리를 전착하여, 제1 p형 산화구리층을 형성하는 단계; 황산구리(copper sulfate) 용액에 상기 제1 p형 산화구리층을 침지하여, 상기 제1 p형 산화구리층을 n형 산화구리층으로 전환시키는 단계; 상기 n형 산화구리층 상에 제2 p형 산화구리를 전착하여, 제2 p형 산화구리층을 형성하는 단계; 상기 제2 p형 산화구리층 상에 금속을 증착하여, 금속층을 형성하는 단계; 및 상기 금속층 상에 나노구조의 광촉매층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법에 있어서, 상기 광촉매층 형성 단계는, 상기 금속층 상에 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 시드층으로부터 광촉매 물질을 나노로드 형태로 성장시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법에 있어서, 상기 시드층은, 아연 아세테이트(zinc acetate)이

용해된 용액이 상기 금속층 상에 코팅되어 형성되며, 상기 광촉매 물질은, 산화아연(ZnO)일 수 있다.

[0024] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0025] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 광촉매층이 나노구조로 형성되어 넓은 표면적을 확보하고, 광전지셀이 결합되어 이로부터 생성되는 전압을 활용할 수 있으므로, 흡광도 및 광촉매 특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법의 순서도이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 실시예에 따른 광전극의 흡광특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 모트-쇼트키 플롯을 나타내는 그래프이다.

도 6은 도 4로부터 계산된 광전극의 페르미 준위를 나타내는 도면이다.

도 7은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 광전기 화학 특성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 밴드 구조를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0034] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 광전극은 전도성 기판(10); 전도성 기판(10) 상에 적층된 n형 반도체층(20); n형 반도체층(20) 상에 적층된 p형 반도체층(30); p형 반도체층(30) 상에 적층된 금속층(40); 및 금속층(40) 상에 적층된 나노구조의 광촉매층(50);을 포함한다.

[0035] 본 발명은 물분해를 통해 수소에너지를 얻을 수 있는 광전극에 관한 것이다. 물분해용 광촉매를 이용하여 수소에너지를 얻는 방법은 광촉매 전극에 빛을 조사하여 발생하는 전자와 정공을 활용해 수소와 산소를 제조하는 기술로서, 태양광과 물을 원료로 사용하고, 에너지를 사용한 후에도 오염물질 없이 물만을 만들기 때문에 친환경적 에너지 생태계를 구축할 수 있지만, 현재까지 개발된 광촉매는 효율이 떨어지는 문제가 있다. 이에 종래 광촉매의 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 본 발명에 따른 광전극이 안출되었다.

- [0037] 구체적으로, 본 발명에 따른 광전극은, 전도성 기판(10), n형 반도체층(20), p형 반도체층(30), 금속층(40), 및 광촉매층(50)을 포함하고, 이들(10, 20, 30, 40, 50)이 순차적으로 적층되는 구조를 가진다. 다만, 상기 적층 구조는 상기 구성(10, 20, 30, 40, 50) 중 어느 하나 위에 다른 하나가 배치되는 경우뿐만 아니라, 어느 하나 위에 상기 구성 외의 다른 구성요소가 배치되고, 그 구성요소 위에 다른 하나가 배치되는 경우도 포함한다.
- [0038] 여기서, 전도성 기판(10)은 n형 반도체층(20), p형 반도체층(30), 금속층(40), 및 광촉매층(50)을 지지하는 기판으로서, 전기 전도성을 가진다. 이러한 전도성 기판(10)은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(aluminium doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 전도성 기판(10)이 반드시 상기 물질에 한정되는 것은 아니고, 전도성 물질이기만 하면 특별한 제한은 없다. 한편, 전도성 기판(10)은 전도성 물질 자체로 형성되거나, 또는 유리와 같은 비전도성 기판 상에 전도성 물질이 코팅되어 형성될 수 있다.
- [0040] n형 반도체층(20)은 전도성 기판(10) 상에 n형 반도체가 증착되어 형성되는 박막이고, p형 반도체층(30)은 n형 반도체층(20) 상에 p형 반도체가 증착되어 형성되는 박막이다. n형 반도체층(20)과 p형 반도체층(30)은 서로 접하도록 배열되기 때문에, 그 계면에서 p-n 접합을 형성한다. 따라서, 태양광이 조사되면, p-n 접합에서 정공과 전자가 생성되며, 그 중 전자는 n형 반도체층(20)으로, 정공은 p형 반도체층(30)으로 이동하게 된다. 여기서, 상기 n형 반도체층(20)은 n형 산화구리로, p형 반도체층(30)은 p형 산화구리로 각각 형성될 수 있다. 또한, n형 반도체층(20)은 1 ~ 2 μm 두께로, p형 반도체층(30)은 500 nm ~ 1 μm 두께로 형성될 수 있다.
- [0042] 금속층(40)은 p형 반도체층(30) 상에 적층된 박막으로, p형 반도체층(30)의 외면에 소정의 금속이 증착되어 형성된다. 이때 증착되는 금속은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 등을 사용할 수 있고, 그 종류에 특별한 제한은 없다.
- [0043] 여기서, 전도성 기판(10), n형 반도체층(20), p형 반도체층(30), 및 금속층(40)이 순차적으로 적층된 구조로서, 광전지셀이 구현된다. 따라서, 태양광이 조사되면 광전지셀에서 기전력이 발생한다.
- [0045] 광촉매층(50)은 금속층(40) 상에 형성되고, 광활성을 가지는 촉매층이다. 여기서, 광촉매층(50)은 나노입자, 나노로드, 나노와이어 등과 같은 나노구조로 형성되는데, 이에 따라 표면적이 넓어지므로 광전극의 효율이 개선된다. 이러한 나노구조의 광촉매층(50)은 나노로드 형태로 형성된 다수의 광촉매 물질이 배열되어 형성될 수 있는데, 나노로드는 금속층(40)의 외측으로 뻗은 형태, 즉 나노로드의 일단은 금속층(40)에 연결되고, 반대쪽 타단은 아무런 구속을 받지 않는 상태로 형성될 수 있다. 한편, 광촉매 물질은 ZnO, TiO₂, CdS, ZrO₂, V₂O₃, WO₃ 등을 사용할 수 있다. 따라서, 광촉매층(50)의 일실시예로, 광촉매층(50)은 금속층(40) 상에 산화아연(ZnO) 나노로드가 배열된 형태로 구현될 수 있다.
- [0047] 이렇게 형성된 본 발명에 따른 광전극을 통해 물을 분해하는 과정을 간단하게 설명하면, 상기 광전극과 상대전극을 회로를 통해 연결하고, 광전극 및 상대전극을 전해질에 침지시킨 후, 태양광을 조사한다. 이때, 광전극에서 전자와 정공이 생성되고, 생성된 전자가 상대전극으로 회로를 따라 전달되어, 전자가 물의 수소이온을 환원시켜 수소를 발생시킨다. 한편, 종래 물분해 장치의 경우에는 광전극과 상대전극간의 전압차가 크지 않아서 수소 에너지의 발생량이 제한적일 수밖에 없지만, 본 발명의 경우에는 전도성 기판(10), n형 반도체층(20), p형 반도체층(30), 및 금속층(40)이 광전지셀을 구성하므로, 상기 광전지셀에서 발생하는 추가적인 전압을 이용해 광전극의 효율을 극대화할 수 있다.
- [0049] 이하에서는 본 발명에 따른 광전극 제조방법에 대해 설명한다. 광전극에 대해서는 상술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법의 순서도이다.
- [0051] 도 2를 참고로, 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법은 전도성 기판 상에 제1 p형 산화구리를 전착하여, 제1 p형 산화구리층을 형성하는 단계(S100); 황산구리(copper sulfate) 용액에 제1 p형 산화구리층을 침지하여,

제1 p형 산화구리층을 n형 산화구리층으로 전환시키는 단계(S200); n형 산화구리층 상에 제2 p형 산화구리를 전착하여, 제2 p형 산화구리층을 형성하는 단계(S300); 제2 p형 산화구리층 상에 금속을 증착하여, 금속층을 형성하는 단계(S400); 및 금속층 상에 나노구조의 광촉매층을 형성하는 단계(S500);를 포함한다.

- [0053] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 광전극 제조방법은, p형 산화구리층 형성 단계(S100), n형 산화구리층 전환 단계(S200), p형 산화구리층 형성 단계(S300), 금속층 형성 단계(S400), 및 광촉매층 형성 단계(S500)를 포함한다.
- [0054] 여기서, p형 산화구리층 형성 단계(S100)는 전도성 기판 상에 p형 산화구리를 전착하는 공정으로서, 이하에서는 후술하는 제2 p형 산화구리층 및 제2 p형 산화구리와 구별하기 위해서, 제1 p형 산화구리층 및 제1 p형 산화구리로 표현한다. 제1 p형 산화구리층 형성 단계(S100)에서의 전도성 기판은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(aluminium doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있지만, 반드시 상기 물질에 한정되는 것은 아니고, 전도성 물질이기만 특별한 제한은 없다. 여기서, 전도성 기판은 전도성 물질 자체로 형성되거나, 또는 유리나 같은 기판 상에 전도성 물질이 코팅되어 형성될 수 있다. 또한, 제1 p형 산화구리를 전착하기 전에, 아세톤, 에탄올, 및 증류수로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 용매에, 상기 전도성 기판을 담근 후 초음파를 조사하여 잔여 오염물질, 유기물 등을 세척할 수 있다.
- [0055] 전착 공정을 이용한 박막 형성은 80 ℃ 이하의 낮은 온도에서 진행될 수 있기 때문에 ITO, FTO, AZO 등이 코팅된 유리 기판을 사용할 수 있고, 공정시간이 다른 합성 및 증착 방식에 비해 짧다. 본 발명에 따른 전착 공정에 사용되는 전착 용액은 증류수, 황산구리, DL-소듐락테이트(DL-sodium lactate)를 혼합한 후 완전히 용해될 때까지 충분히 교반하여 얻을 수 있다. 상기 전착 용액의 pH는 수산화나트륨을 첨가하여 조절하고, pH 미터를 사용하여 측정할 수 있다. 전착 용액의 pH가 9 ~ 11 범위에서 전착을 진행할 수 있으며, pH 값이 높아짐에 따라 전류값이 높아지고, 이에 따라 전착되는 속도가 빨라진다.
- [0056] 한편, 전착 공정은 60 ~ 80 ℃의 전착 용액을 이용해 진행하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 60 ℃ 이하에서는 온도가 낮아서 전착 전류가 급격히 낮아져 전착이 진행되기 어렵고, 80 ℃ 이상에서는 용매의 증발로 인해 전착 과정 중 균일한 농도 유지가 보장되지 않기 때문이다.
- [0057] 또한, 전착 공정은 삼전극계를 이용하여 이루어질 수 있다. 일실시예로서, 기준전극으로 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하고, 이때 -0.27 V vs. SCE의 동일한 전압조건을 가하며 공정을 진행하는데, 이는 퍼텐쇼스탯을 이용하여 조절할 수 있다. 다른 실시예로서, 기준전극을 포화 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을 사용할 경우에는 전착전압을 -0.225 V vs. Ag/AgCl로 맞출 수 있으며, 타 기준전극과도 환산을 통해 다른 전압 조건을 적용할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 전착 공정에서는 후술하는 n형 산화구리층의 두께가 1 ~ 2 μm 가 되도록, 전착시간과 전착전압을 조절하여, 제1 p형 산화구리층을 형성할 수 있다.
- [0060] n형 산화구리층 전환 단계(S200)는, 상기 제1 p형 산화구리층을 n형 산화구리층으로 전환하는 공정이다. 여기서, 증류수에 황산구리(copper sulfate)가 용해된 황산구리 용액을 준비하고, 그 황산구리 용액에 제1 p형 산화구리층을 침지함으로써 구리 이온을 침투시켜 기존의 p형을 n형으로 전환할 수 있다. 이때, 황산구리 용액을 90 ~ 100 ℃로 가열한 다음에, 그 용액을 교반하면서, 전착된 제1 p형 산화구리층을 5 ~ 10분 동안 침지시킬 수 있다. 또한, 반응이 종료된 후에는 증류수를 이용하여 수차례 세척하는 공정을 수행할 수 있다.
- [0062] 제2 p형 산화구리층 형성 단계(S300)는, n형 산화구리층 상에 제2 p형 산화구리를 전착하는 공정으로서, 이에 의해 n형 산화구리층 상에 p형 산화구리층이 적층된다. 본 전착 공정은 상기 제1 p형 산화구리 전착 공정(S100)과 동일한 방식으로 진행된다. 이때, 본 전착 공정은 제2 p형 산화구리층이 500 nm ~ 1 μm 의 두께를 가지도록, 전착시간과 전착전압이 조절될 수 있다.
- [0064] 금속층 형성 단계(S400)는, 제2 p형 산화구리층 상에 금속을 증착하는 공정이다. 여기서, 금속 증착은 통상의 증착 방식을 이용하는데, 일례로 DC 스퍼터링을 이용해 금속을 증착할 수 있다. 이때 증착되는 금속은 금(Au),

은(Ag), 백금(Pt) 등을 사용할 수 있고, 그 종류에 특별한 제한은 없다.

[0066] 광촉매층 형성 단계(S500)는, 금속층 상에 나노구조의 촉매층을 형성하는 공정이다. 이때, 광촉매층은 광촉매 물질을 나노로드 형태로 성장시키는 방식으로 진행될 수 있다. 일실시예로, 금속층 상에 시드층을 형성하고, 그 시드층으로부터 광촉매 물질을 나노로드 형태로 성장시킨다. 이때, 광촉매 물질은 산화아연(ZnO)일 수 있는데, 이 경우 아연 아세테이트(zinc acetate)이 용해된 용액을 금속층 상에 코팅하여 시드층을 형성하고, 그 시드층으로부터 산화아연 나노로드를 성장시킨다. 여기서, 상기 공정은 수열합성 방식으로 진행되는데, 용매에 용해된 아연 아세테이트를 코팅한 후, 열처리를 진행할 때에 그 열처리는 110 ~ 150 °C 온도 범위에서 진행하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 150 °C를 초과하는 경우에 전착된 산화구리(I)층이 산화구리(II)로 산화될 수 있기 때문이다. 또한, 상기 공정에 있어서, 아연 아세테이트 코팅은 스핀코팅으로 진행될 수 있고, 코팅 다음에는 순수한 에탄올 등으로 세척한 후 질소가스 등으로 건조할 수 있으며, 상기 과정을 수차례 반복한 후에 열처리를 진행하여 시드층을 형성할 수 있다.

[0068] 이하에서는 구체적 실시예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0070] 실시예 1: p형 산화구리층 전착

[0071] FTO가 코팅된 유리 기판을 아세톤, 에탄올, 그리고 증류수에 순차적으로 담그고 각각 10분씩 초음파를 조사하여 세척하였다.

[0072] 황산구리(Copper sulfate) 2.55 g 및 DL-소듐락테이트(DL-sodium lactate) 13.4 ml (22.4 g)를 20 ml의 증류수를 넣고 균일한 용액이 될 때까지 교반하거나 초음파를 조사하였다. 상기 용액에 추가로 증류수와 수산화나트륨을 조금씩 넣어가며 총량이 40 ml, pH 9가 되도록 만들었다. 상기 제조된 용액을 50 ml 들이 비커에 넣고 핫플레이트 위에서 온도를 조절하여 전착 과정 중 용액 온도가 60 °C를 유지하도록 하였고, 교반자석을 이용하여 용액 전반의 농도 및 온도 균일성을 확보하였다. 전착은 삼전극계 방식을 이용하였고, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(SCE), 상대전극으로는 Pt 코일을 사용하였다. 전착전압은 -0.27 V vs. SCE으로 설정하였다. FTO 기판과 전착 물질인 산화구리의 전도성 차이로 인해 전착이 진행될수록 전착속도가 시간이 갈수록 느려졌다. 이에 전착되는 양 또는 생성된 박막 두께는 전착시간이 아닌 전하량에 비례한다는 가정을 두고, 총 전하량으로 두께를 조절하였다. 초기전착은 전착전하가 0.2 C가 되도록 하였다. 전착이 완료된 기판은 꺼내어 증류수를 이용해 수차례 세척하였다.

[0074] 실시예 2: n형 산화구리층으로 전환

[0075] 황산구리(Copper sulfate) 64 mg을 40 ml 증류수에 녹이고 용액의 온도가 95 °C가 되도록 가열하였다. 상기 용액을 교반하면서 실시예 1에서 전착된 산화구리층을 7분간 침지시켰다. 그 결과, 구리 이온이 침투하여 기존의 p형에서 n형으로 전환된다. 반응이 끝난 시편은 꺼내어 증류수를 이용하여 수차례 세척하였다.

[0077] 실시예 3: p형 산화구리층/n형 산화구리층 형성

[0078] 실시예 2의 n형 산화구리층 위에 실시예 1과 동일한 방식으로 전하량 0.1 C 만큼의 산화구리를 전착하였다. 이때, 페르미준위 차이를 극대화하기 위하여 본 실시예에서는 전착 용액을 pH 11로 실시예 1의 전착보다 높게 만들었다. 전착이 완료된 기판은 꺼내어 증류수를 이용하여 수차례 세척하였다.

[0080] 실시예 4: 광전극 제조

[0081] 실시예 3에서 형성된 p형 산화구리층/n형 산화구리층 위에 DC 스퍼터링을 통해 금(Au)층을 증착하였다.

[0082] 상기 금(Au)이 증착된 시편 위에, 아연 아세테이트(Zinc acetate)를 에탄올에 용해시킨 50 mM 용액을 방울단위로 30초간 스핀코팅을 진행하고, 순수한 에탄올로 세척한 뒤 질소가스로 건조시켰다. 상기 과정을 네 차례 반복

하고, 120 °C에서 20분간 열처리하였다. 이 과정에서 산화아연 성장을 위한 시드(seed)가 형성되는데, 이러한 시드 형성 과정을 한 차례 더 반복하였다. 이후 아연 나이트레이트 헥사하이드레이트(Zinc nitrate hexahydrate)와 헥사메틸렌테트라민(Hexamethylenetetramine)을 각각 25 mM이 되도록 증류수에 녹여 시드가 형성된 시편의 윗면이 아래 방향을 향하게 하여 전기로에 넣고 90 °C에서 4시간 동안 반응을 진행하여 산화아연 나노로드를 성장시켰다.

[0084] 비교예

[0085] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 FTO 코팅 유리 기판에 초음파를 조사하여 세척하였다.

[0086] 황산구리(Copper sulfate) 2.55 g 및 DL-소듐락테이트(DL-sodium lactate) 13.4 ml (22.4 g)를 20 ml의 증류수에 넣고 균일한 용액이 될 때까지 교반하거나 초음파를 조사하였다. 상기 용액에 추가로 증류수와 수산화나트륨을 조금씩 넣어가며 총량이 40 ml, pH 9인 용액이 되도록 만들었다. 삼전극계를 이용하여 전착을 하였고, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(SCE), 상대전극으로는 Pt 코일을 사용하였다. 전착 전압은 -0.27 V vs. SCE으로 설정하였다. 전착전하가 0.3 C가 되도록 하여 상기 p형 산화구리/n형 산화구리의 총 전하량인 0.3C와 동일하게 맞추었다. 전착이 완료된 기판은 꺼내어 증류수 이용하여 수차례 세척하였다.

[0087] 상기 p형 산화구리/n형 산화구리 박막 위에, 상기 실시예 4와 동일한 방식으로, 금(Au)층을 증착하고, 산화아연 나노로드를 성장시켰다.

[0089] 평가예 1: SEM 분석

[0090] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0091] FESEM(S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 SEM 분석을 실행하고, 그 SEM 이미지를 도 3에 나타냈다. 도 3의 (a)와 (b)는 각각 비교예의 옆면과 윗면을 나타낸 것으로, 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 3의 (c)와 (d)는 각각 실시예 3의 p형 산화구리/n형 산화구리의 옆면과 윗면을 나타내는데, 여기서 뚜렷한 경계면은 확인되지 않지만, 이는 같은 물질로 만들어진 계면이기 때문에 연속적인 층이 만들어진 것으로 분석된다.

[0093] 평가예 2: 적외선-가시광 영역 흡광 특성 분석

[0094] 도 4는 실시예에 따른 광전극의 흡광특성을 나타내는 그래프이다.

[0095] 자외선-가시광 영역 흡광기(V-530, JASCO, Japan)를 이용하여 적외선-가시광 영역 흡광 특성을 측정 및 분석하였다.

[0096] 도 4의 (a)와 (b)에 나타난 흡광 그래프에서, 실시예 2의 산화구리층이 가시광 영역을 흡수하고 있음을 확인하였고, 실시예 4의 광전극에 대한 흡광 그래프에서는 산화구리와 산화아연 나노로드에서 자외선 및 가시광의 흡광이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 또한, 도 4의 (a)에 도시된 흡광 그래프를 τ_{auc} 플롯으로 전환하여 직선구간에 대한 외삽으로 밴드갭을 확인한 결과, 전착된 산화구리가 2.2 eV의 밴드갭을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0098] 평가예 3: 광전기화학 특성 분석

[0099] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 모트-쇼트키 플롯을 나타내는 그래프이고, 도 6은 도 4로부터 계산된 광전극의 페르미 준위를 나타내는 도면이며, 도 7은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 광전기 화학 특성을 나타내는 그래프이고, 도 8은 실시예 및 비교예에 따른 광전극의 밴드 구조를 나타내는 도면이다.

[0100] 광전기화학 특성 분석은 퍼텐쇼스탯(Ivium-n-stat, Ivium Technologies, Netherland)을 사용하여 측정하였고, 기준전극으로 포화칼로멜 전극(SCE)을, 상대전극으로는 Pt 플레이트를 사용하였다.

[0101] 도 5의 (a) 및 (b)는 각각 전착용액이 pH 9일 때와 pH 11일 때, 전착된 산화구리에 대한 모트-쇼트키 플롯(Mott-Schottky plot)을 나타낸 것인데, 그래프의 기울기가 음수인 것으로부터 전착된 산화구리가 p형 반도체임을 알 수 있다.

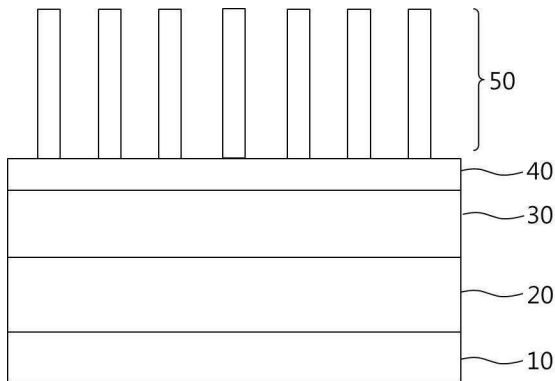
- [0102] 도 5의 (c)는 전착용액이 pH 9일 때 전착된 산화구리를 실시예 2와 같이 용액처리를 한 뒤의 모트-쇼트키 플롯을 나타낸 것으로, 그래프의 기울기가 양수이므로, p형 산화구리가 n형 산화구리로 바뀌었음을 확인하였다.
- [0103] 도 7의 (a) 및 (b)를 참고로, 실시예 4와 비교예의 광전극의 광전류는 전 전압대에 걸쳐 실시예 4의 광전류가 높게 측정되었고, 수치적으로는 0.2 V 기준(vs. SCE)으로 각각 0.087, 0.206 mA/cm²로 확인되었다. 이러한 광전류의 증가 이유는 도 7의 (c) 및 (d)에서 나타난 바와 같이 onset 포텐셜이 캐소딕 방향으로 이동한 것과 도 5의 모트-쇼트키로부터 계산이 되어 도식화한 도 6의 페르미 준위와 이를 이용하여 밴드 구조를 나타낸 도 8로 설명되어 질 수 있다. 비교예와 달리, 실시예 4의 광전극은 pn 구조의 산화구리가 형성되어 내부 포텐셜이 만들어지고, 이로 인해 추가적인 광전류가 생성되기 때문이다.
- [0105] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0106] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

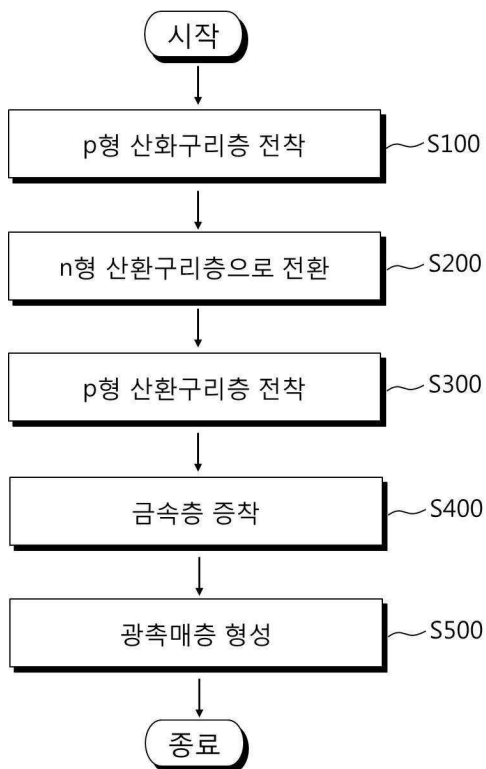
- [0108] 10: 전도성 기판 20: n형 반도체층
30: p형 반도체층 40: 금속층
50: 광촉매층

도면

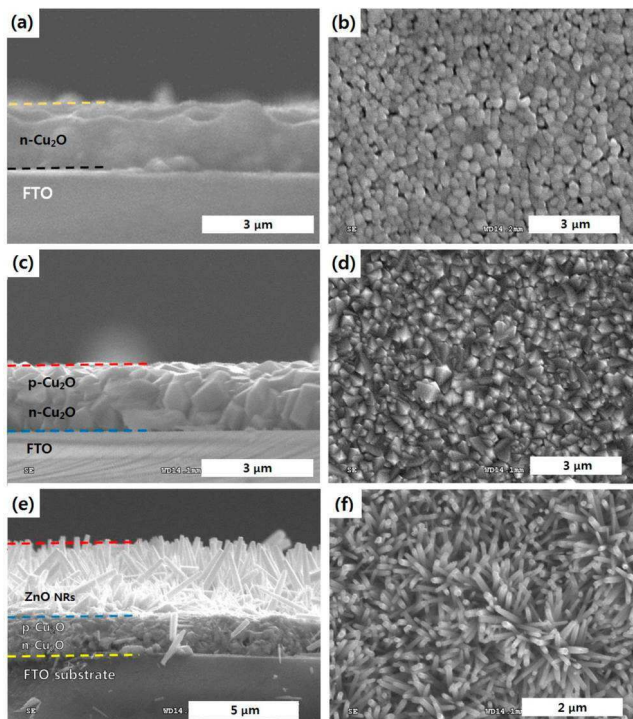
도면1



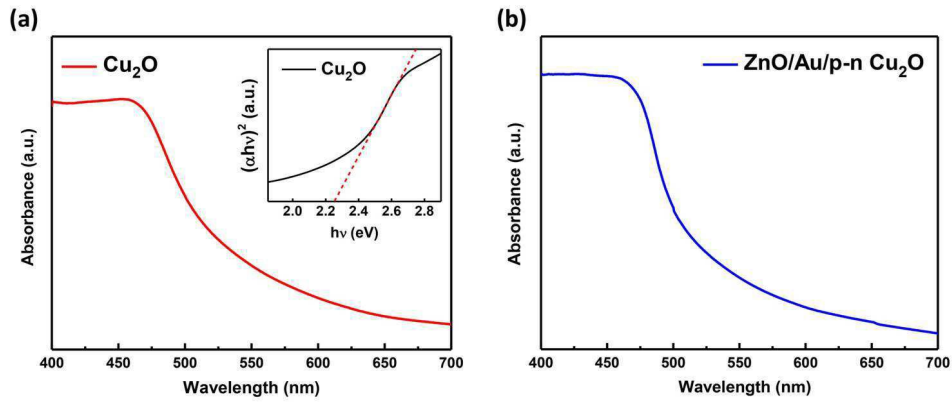
도면2



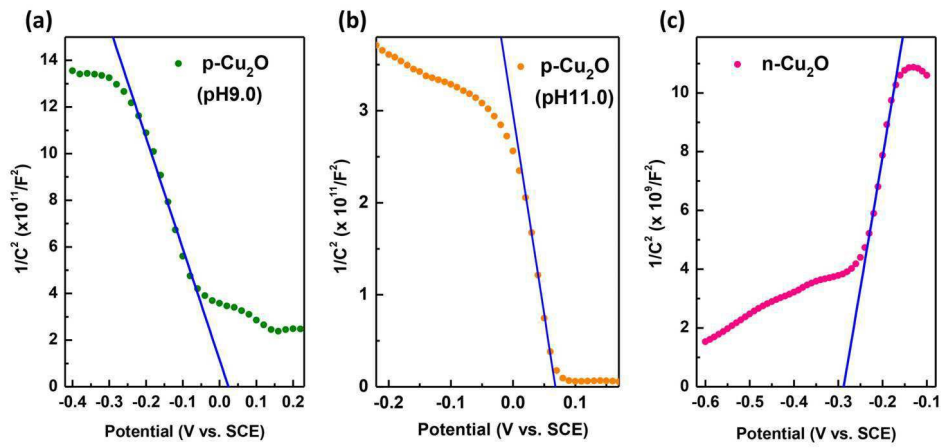
도면3



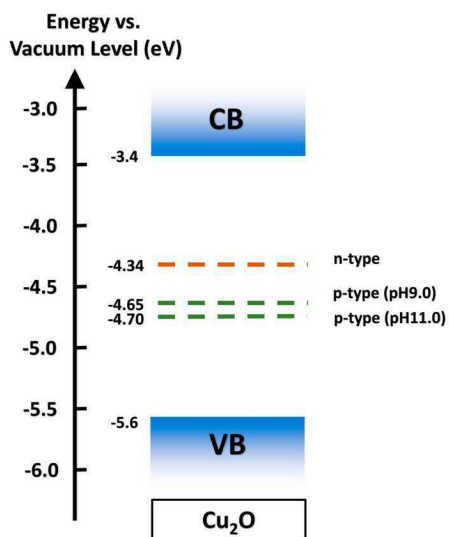
도면4



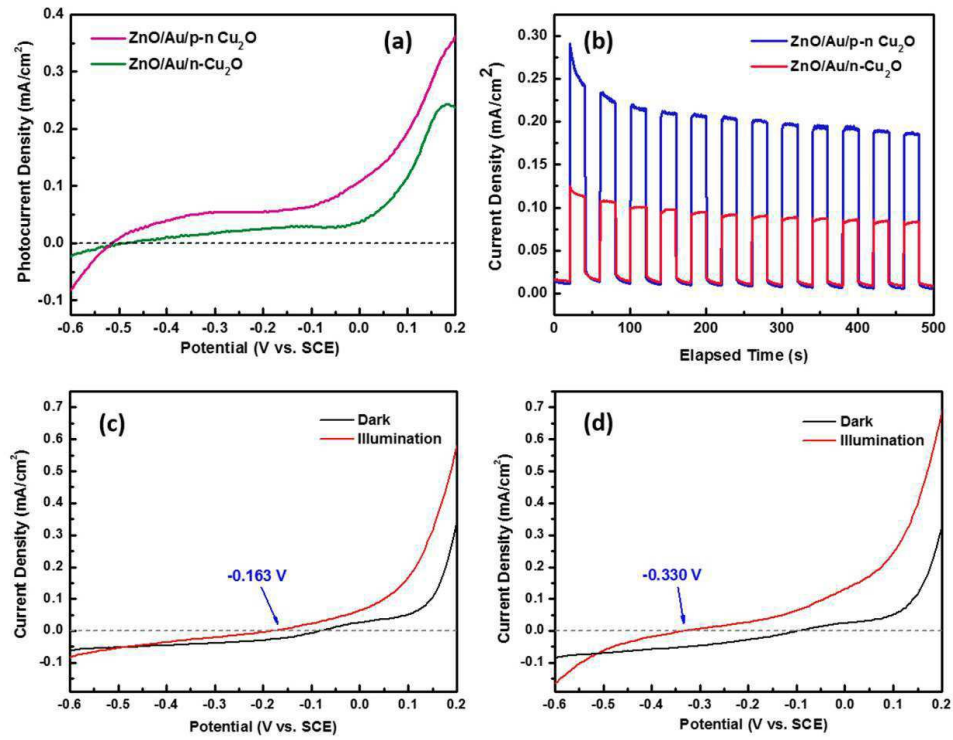
도면5



도면6



도면7



도면8

