



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0022142
(43) 공개일자 2023년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/50 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) C25B 11/077 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 9/50 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0098771
(22) 출원일자 2022년08월08일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020210104070 2021년08월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
(주)프로토라에너지
충청남도 예산군 대흥면 예당금모로 129-5
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6(평창동)
폰착도르즈 사르나이
서울특별시 마포구 독막로34길 31, 1층 B101호(신수동, 대호빌라)
아그니 라지 코이탈라
서울특별시 마포구 백범로17안길 21, 102호(염리동)
(74) 대리인
특허법인차

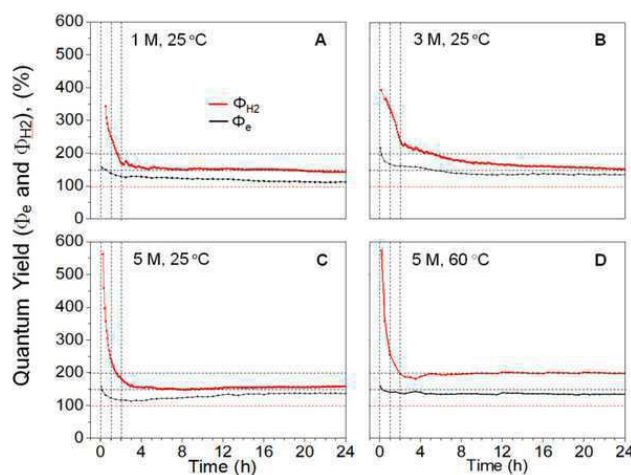
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 외부전력을 사용한 광전기물분해 장치를 활용하여 상온에너지를 활용한 물분해 방법

(57) 요약

현재 화석연료의 소비를 줄이기 위해 다양한 형태의 재생가능 에너지원이 널리 활용되고 있으며, 물을 분해하여 H_2 를 생산하는 데 사용되어 왔다. 그러나 유비쿼터스 및 매우 풍부한 주변(상온) 열을 재생가능한 에너지원 범주에 포함하는 것은 고려되지 않았다. 따라서 주변 열을 에너지원으로 활용하여 물을 분해하여 H_2 를 생성하는 방법은 개발되지 않았다. 바이어스된 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양 에너지와 인가된 전기 바이어스된 에너지를 H_2 화학 에너지로 전환하는 방법이다. 본원에서 주변 열을 H_2 로 효과적이고 연속적으로 전환하여 정상 상태(steady state)에서 25°C에서 150%, 60°C에서 195%의 광자-to- H_2 양자 효율을 획득하는 바이어스된 (biased) PEC 물 분해 시스템을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/077 (2021.01)

Y02E 60/36 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

바이어스된 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) 물 분해를 통해 주변 열(ambient heat)을 H_2 로 전환시키는 디바이스로서,
광애노드(photoanode),
상대 전극, 및
상기 두 개의 전극들 사이의 전해액
을 포함하는, 디바이스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 주변 열은 상기 디바이스의 작동 시 주변 온도로부터 기인되는 것으로서, 상기 주변 온도는 실온 내지 100 °C인 것인, 디바이스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 광애노드는 투명 전도성 기재 상에 코팅된 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 것인, 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 시스템에 의한 광전기화학적 물 분해 반응 동안 주변 열을 H_2 로 전환하여, 흡수된 광자-to- H_2 양자 효율(absorbed photon-to- H_2 quantum efficiencies)이 100% 초과인, 디바이스.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 시스템에 의한 광전기화학적 물 분해 반응이 상기 광애노드에 300 nm 내지 2000 nm의 광(light)의 조사(irradiation) 하에 진행되는 것인, 디바이스.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 디바이스에서 광전기화학적 물 분해 반응이 상기 광애노드에 태양광의 조사 하에 진행되는 것인, 디바이스.

청구항 7

제 3 항에 있어서,
상기 광애노드에서 광 조사에 의하여 물의 산화 반응이 진행됨에 따라 상기 광애노드에 포함된 상기 금속 산화물 결정의 표면에서 산소 원자의 결핍이 발생하여 상기 금속 산화물 결정의 상 전환이 발생하는 것인, 디바이스.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 광애노드에서 광 조사에 의하여 물의 산화 반응이 진행됨에 따라 1광자-to-다중 전자(one-photon-to-multiple-electrons) 유도 현상이 발생하는 것인, 디바이스.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 광애노드에서 상기 투명 전도성 기재 상에 코팅된 상기 금속 산화물은 상기 금속 산화물의 나노분말과 상기 금속 산화물의 수화물을 혼합하여 열처리하여 형성된 것인, 디바이스.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

상기 광애노드는 상기 투명 전도성 기재 상에 코팅된 상기 금속 산화물에 추가하여 양자점을 포함하는 것인, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 바이어스된(biased) 광전기화학적 물 분해(photoelectrochemical water splitting)를 통해 주변 열(ambient heat)을 H_2 로 전환하는 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 다양한 유형의 재생가능 에너지원이 화석 연료의 소비를 줄이거나 온실 가스 배출로 인해 진행 중인 대규모 기후 변화를 멈추거나 최소한 늦추기 위한 수단으로서 화석 연료를 완전히 대체하는 데 널리 사용되고 있다. 이와 관련하여 재생가능 에너지를 H_2 로 전환하는 것도 많은 연구와 투자의 초점이었다. 그러나 유비쿼터스(ubiquitous)하고 매우 풍부한 주변 열(ambient heat)을 재생가능한 에너지원 범주에 포함하는 것은 고려되지 않았다. 따라서 물을 분해하여 H_2 를 생성하기 위해 주변 열을 이용하는 방법은 개발되지 않았다. 본 발명자는 본원에서 2원 금속 산화물(binary metal) 기반 광전기화학적(photoelectrochemical, PEC) 물 분해 시스템이 PEC 반응 동안 주변 열을 H_2 로 매우 효과적이고 연속적으로 전환하여, 흡수된 광자-to- H_2 양자 효율(absorbed photon-to- H_2 quantum efficiencies)을 100%보다 훨씬 더 높게 하는 것을 보고한다.

[0003] PEC 물 분해는 현재 사용 가능한 2단계 간접적인 방법(13)인 태양 전지와 물 전해조의 조합보다 비용 효율적일 가능성이 있기 때문에, 태양 에너지를 H_2 화학 에너지로 전환하는 직접적인 방법으로서 PEC 물 분해가 광범위하게 연구되었다(1-12). PEC 물 분해용 재료로서, 높은 광전류 밀도(j_p)를 갖는 광전지가 내장된 광 흡수체 및 전하 분리기로서 사용되었다(1-12). 그러나, 상기 광전지는 광부식, 산성 또는 염기성 전해질 매질에서 열화 및 높은 가격으로 인한 문제가 있다. 이러한 문제를 피하기 위한 가능한 수단으로서 단순 금속 산화물 기반 광애노드(photoanode)와 Pt 상대 전극으로 구성된 PEC 전지(cell)가 연구되었다. 이러한 PEC 전지는 광애노드에 있는 광여기된 전자를 Pt 상대 전극으로 전달하기 위해 외부 전기 바이어스가 필요하다. 이러한 금속 산화물 PEC 전지는 외부 전기 바이어스에도 불구하고 광전 PEC 전지보다 훨씬 낮은 j_p 값(1-8, 14, 15)을 제공한다. WO_3 는 가장 광범위하게 연구된 광애노드 재료 중 하나이며 WO_3 PEC 전지는 작동 초기 30분 동안 35~75%까지 매우 빠른 j_p 감소의 추가적인 일반적인 현상을 보여주었다(16-26). 그러나 이 현상의 기원은 규명되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본 발명자는, WO_3 광애노드가 매우 높은 흡수된 광자 대 H_2 양자 수율(Φ_{H_2})을 제공하고 이것이 주변 열의 H_2 로의 동시 전환에 기원된다는 예상치 못한 놀라운 현상을 발견하여, 바이어스된(biased) 광전기화학적 물 분

해(photoelectrochemical water splitting)를 통해 주변 열(ambient heat)을 H_2 로 전환하는 디바이스를 제공한다.

[0005]

그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0006]

도 1. 바이어스된 WO_3/Pt PEC 전지의 거동. (A) 표시된 대로 $[H_2SO_4] = 0.2, 1, 3$ 및 $5M$ 에 대한 25시간 동안의 시간에 대한 j_p 의 플롯. (삽입도) 1시간 동안 해당 플롯. (B) $[H_2SO_4] = 1M$ 에 대한 60분 동안의 시간에 대한 j_p 의 플롯. (C) $[H_2SO_4] = 1M$ 에 대한 10초 동안의 시간에 대한 j_p 의 플롯. (D) $[H_2SO_4] = 1M$ 인 PEC 반응 동안 1초, 5분, 60분의 시간에서 300 내지 560 nm 파장 영역의 IPCE 스펙트럼. (삽입도) WO_3 광애노드(photoanode)의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼. (E) 1초(적색), 5분(청색) 및 60분(흑색)에서 (D)에 나타난 IPCE 스펙트럼으로부터 계산된, $300 \leq \lambda \leq 560$ nm에서 300 내지 1 사이의 파장 영역에서 적분 j_p 의 플롯. (F) 입사 광자의 수에 대하여 360 nm에서 IPCE의 플롯.

도 2. WO_3 의 구조적, 전자적 변화. (A-C) WO_3 의 반응 전(A), 반응 5분 후(B), 반응 1시간 후(C)의 TEM 현미경 사진. (D-G) b-축에서 본 WO_3 의 2차원 도면: 본래(original) (D), $E^{5-4} [W^{+5.5}O_{2.75}]$ 의 상(phase)의 혼입(E), $E^{5-6} [W^{+5.33}O_{2.66}]$ 의 혼입(F), 및 $E^{5-\infty} [W^{+5}O_{2.5}]$ 의 혼입(G). (H, I) 순수(pristine) WO_3 (H) 및 1시간 동안 바이어스된 PEC 반응 후에 형성된 WO_{3-x} (I)의 XPS 스펙트럼. (J) 상기 순수 전극에 대한 WO_3 전극의 W L-엣지의 *in situ* 변화(difference) 스펙트럼.

도 3. 생성된 전자와 H_2 에 대한 양자 수율. $[H_2SO_4] = x$ M 및 $y^\circ C$ 의 반응 온도 조건에서 24시간의 반응 시간에 대한 Φ_e (흑색) 및 Φ_{H_2} (적색) 플롯: 여기서 (x, y) 값은 1, 25 (A), 3, 25 (B), 5, 25 (C) 및 5, 60 (D).

도 4. WO_3 광애노드의 성능을 평가하기 위해 본원 실시예에서 사용된 PEEK 플라스틱-유리 반응기의 사진.

도 5. WO_3 필름에 의해 흡수된 광자의 수를 측정하는 순서.

도 6. 본원 실시예에서 사용된 태양광 시뮬레이터로부터 방출된 시뮬레이션된 태양광(적색 궤적) 및 본원 실시예에서 사용된 WO_3 광애노드에 의해 흡수된 상기 광(흑색 궤적)의 파장에 따른 광자 수의 플롯.

도 7. 각 패널에 표시된 파장 영역의 전력 및 적분 전력 (A), 전력 및 광자 수 (B), 및 광자 수 (C)의 측면에서 시뮬레이션된 태양광의 스펙트럼.

도 8. 순수 C-상(phase) WO_3 호스트에서 세 가지 유형의 E-공유 센터를 지정하는 과정.

도 9. 세 가지 다른 유형의 $E^{5-n}(n = 4, 6, \infty)$ 이 정상(regular) C^6 -도메인을 도미노 방식으로 이동(shifting)시켜 형성되는 과정. 이것은 또한 E^{5-n} 상이 C^6 -호스트 내에서 전파되는 방식을 보여준다.

도 10. $[H_2SO_4] = 0.2$ M 및 반응 온도 $25^\circ C$ 의 조건에서 24시간의 반응 시간에 대한 Φ_e (흑색) 및 Φ_{H_2} (적색)의 플롯.

도 11. WO_3 를 H_2 로 처리하여 WO_{3-x} 를 제조하고 H_2 를 생성하는 반응성 H^+ 이온을 직접 테스트하기 위해 본 실시예에서 사용된 유리 매니폴드.

도 12. H_2SO_4 용액(위) 및 H_2O (아래)와 접촉 시 WO_{3-x} 상의 색상 변화.

도 13. $5M$ H_2SO_4 용액(흑색 궤적) 및 증류수(적색 궤적)와 WO_{3-x} 상의 반응에서 생성된 H_2 의 적분량: y 축은 각각 ppm 단위 (A) 및 마이크로몰 단위 (B).

도 14. 본 실시예에서 사용한 나피온(Nafion) 멤브레인의 H_2 크로스오버(crossover) 테스트. HER 측의 Pt 전극

은 시간이 지남에 따라 급격히 증가하는 매우 많은 양의 H_2 생성을 나타낸 반면, OER 측의 Pt 전극은 반응 시간에 관계없이 H_2 를 나타내지 않았다. y축에서 알 수 있듯이, HER 측의 H_2 농도는 WO_3 광애노드와의 PEC-DT 반응 동안 관찰된 것보다 10배 이상 높다. 이 결과는 작동된 실험 조건에서 본 실시예에서 사용된 나피온 멤브레인을 통해 H_2 크로스오버가 발생되지 않음을 확인시켜준다.

도 15. 본 실시예에서 바이어스된 광전기화학적 물 분해를 통해 주변 열을 H_2 로 전환시키는 반응의 메카니즘.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0008] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0009] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0010] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0011] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0012] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0014] 본원의 제 1 측면은, 바이어스된 광전기화학적(PEC, photoelectrochemical) 물 분해를 통해 주변 열(ambient heat)을 H_2 로 전환시키는 디바이스로서, 광애노드(photoanode), 상대 전극, 및 상기 두 개의 전극들 사이의 전해액을 포함하는, 디바이스를 제공한다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대 전극은 Pt 전극으로서, 로드(rod) 형태 등 다양한 형태의 Pt 전극일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 주변 열은 상기 디바이스의 작동 시 주변 온도로부터 기인되는 것이나, 이에 제한되지 않는다. 상기 주변 온도는 실온 내지 100℃, 또는 실온 내지 90℃, 또는 실온 내지 80℃, 또는 실온 내지 70℃, 또는 실온 내지 60℃, 또는 실온 내지 50℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드는 투명 전도성 기재 상에 코팅된 1종 이상의 금속산화물을 포함하는 것이나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 1종 이상의 금속산화물은 금속산화물(MO_n , n은 화학양론적 상수)로서 표시될 수 있으며, 텅스텐 산화물, Ti 산화물, Zn 산화물, Zr 산화물 등 중 1종 이상의 금속산화물을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 금속산화물은 WO_3 및/또는 TiO_2 를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 투명 전도성 기재는, 예를 들면, 투명하면서도 전기전도성을 띠는 물질을 이용할 수도 있고, 투명한 소재 위에 전도성 물질을 코팅하여 이루어 질 수 있다. 투명하면서도 전기전도성을 띠는 물질은, 예를 들면, 전도성 폴리머 물질로서, 폴리아닐린계, 폴리아세틸렌계, 폴리피롤계, 또는 폴리티오펜계의 고분자 필름일 수 있다. 투명한 소재 위에 전도성 물질을 코팅하는 경우는, 예를 들면, 투명한 소재로서 석영, 유리와 같은 투명 무기 기판, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET: polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene

naphthalate), 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌 등의 투명한 폴리머 기재를 이용할 수 있다. 또한, 상기 투명한 소재 위에 코팅될 수 있는 전도성 물질로는 인듐 주석 산화물(ITO: indium tin oxide), 인듐 아연 산화물(IZO: indium zinc oxide), 불소 도핑된 주석 산화물(FTO: fluorine doped tin oxide), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 등이 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 시스템에 의한 광전기화학적 물 분해 반응 동안 주변 열을 H_2 로 전환하여, 흡수된 광자-to- H_2 양자 효율(absorbed photon-to- H_2 quantum efficiencies)이 100% 초과를 달성한다. 예를 들어, 본원의 구현예들에서 2원 금속 산화물(binary metal) 기반 광전기화학적(photoelectrochemical, PEC) 물 분해 시스템이 PEC 반응 동안 주변 열을 H_2 로 매우 효과적이고 연속적으로 전환하여, 흡수된 광자-to- H_2 양자 효율(absorbed photon-to- H_2 quantum efficiencies)을 100%보다 훨씬 더 높게 하는 것을 보고한다. 현재 화석 연료의 소비를 줄이기 위해 다양한 형태의 재생가능 에너지원이 널리 활용되고 있으며, 물을 분해하여 H_2 를 생산하는 데 사용되어 왔다. 그러나 유비쿼터스 및 매우 풍부한 주변(상온) 열을 재생가능한 에너지원 범주에 포함하는 것은 고려되지 않았다. 따라서 주변 열을 에너지원으로 활용하여 물을 분해하여 H_2 를 생성하는 방법은 개발되지 않았다. 본원의 구현예들에 따르면, 바이어스된 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양 에너지와 인가된 전기 바이어스된 에너지를 H_2 화학 에너지로 전환하는 방법이다. 본원에서 주변 열을 H_2 로 효과적이고 연속적으로 전환하여 정상 상태(steady state)에서 25°C에서 150%, 60°C에서 195%의 광자-to- H_2 양자 효율을 수득하는 바이어스된(biased) PEC 물 분해 시스템을 제공한다.

[0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 시스템에 의한 광전기화학적 물 분해 반응이 상기 광애노드에 300 nm 내지 2000 nm, 또는 300 nm 내지 1500 nm, 또는 300 nm 내지 1000 nm, 또는 300 nm 내지 800 nm, 또는 300 nm 내지 700 nm, 또는 300 nm 내지 500 nm의 광(light)의 조사(irradiation) 하에 진행되는 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 디바이스에서 광전기화학적 물 분해 반응이 상기 광애노드에 태양광 또는 가시광의 조사 하에 진행되는 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드에서 광 조사에 의하여 물의 산화 반응이 진행됨에 따라 상기 광애노드에 포함된 금속산화물(MO_n) 결정의 표면에서 산소원자의 결핍이 일어나서 상기 금속 산화물의 상 전환이 발생

[0023] 예를 들어, 상기 금속산화물이 WO_3 을 포함하는 경우 WO_3 결정의 표면에서 산소원자의 결핍이 일어나서 WO_3 상(phase)에서 WO_{3-x} 마그넬리(Magneli) 상으로의 상 전환이 발생한다. 상기 광애노드에서 WO_3 결정의 모든 W^{6+} 이온이 W^{5+} 로 환원되면 화학식은 $\text{WO}_{2.5}$ 가 된다. $\text{WO}_{2.5}$ 의 W^{5+} 이온은 인접한 $\text{W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 단위와 엷지(E)를 공유함으로써 정정팔면체 환경에 여전히 존재한다. 결국, 엷지-공유 $\text{W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 단위는 C^6 호스트 상 내에서 $\text{E}^5\text{-W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 상(E^5 상) 또는 도메인(E^5 도메인)을 형성하며, 여기서 E^5 는 W 상의 5^+ 산화 상태를 이용한 인접 유닛과의 엷지 공유를 나타낸다. 따라서, 순수한 C^6 상이 부분적으로 환원되면, C^6 호스트 상 내에 작은 E^5 도메인이 형성된다. C^6 및 E^5 상과 혼합된 이 비화학량론적 상을 마그넬리(Magneli) 상(28-31)이라고 지칭하며, 이것은 WO_{3-x} 로 설명되며, 여기서 $0 < x < 0.5$ 이다. C^6 상(도 2, B 및 C)의 정상 격자 방향에 대해 비스듬히 뻗어있는 규칙적인 간격의 선형 프런티어는 E^5 상들에 대해 보고된 것(28-31)과 동일하다. 본원은 WO_{3-x} 광애노드로부터 세 가지 유형의 E^5 도메인을 확인했다(도 8). b 축에서 본 2차원 표현은 도 2의 D 내지 G에서 순수한 C^6 도메인의 표현과 비교된다. 이러한 E^5 도메인들은 각 E^5 도메인의 반복 단위에 존재하는 $\text{E}^5\text{-W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 그룹의 수에 기초하여 $\text{E}^5\text{-n}$ 으로 표시되며, 여기서 $n = 4, 6$ 및 ∞ 이다. 격자 축 방향에 대한 $\text{E}^5\text{-n}$ 전과 방향의 각도는 $n = 4, 6$ 및 ∞ 일 때 각각 63.5, 71.0, 및 90.0° 이다(도 9). 이 각도들은 세 가지 유형의 E^5 도메인을 식별하는 기준으로 사용되었으며 이들이 생성되는 방식은 도 9에 나타내었다. 식별된 세 가지 E^5 상의 화학식은 $\text{W}^{+5.5}\text{O}_{2.75}$, $\text{W}^{+5.33}\text{O}_{2.66}$, 및 $\text{W}^{+5}\text{O}_{2.5}$ 이다. 따

라서 $E^5-\infty$ 만이 완전히 형성된 $WO_{2.5}$ 도메인을 형성하고 나머지는 조기 중간체 도메인(premature intermediate domain)을 형성한다. 이제 본원은, WO_3 가 광애노드로서 사용될 때, WO_3 상에서 WO_{3-x} 마그네티 상으로의 상 전환이 PEC 반응 동안 WO_3 결정의 표면에서 주로 발생한다는 결론에 도달하였다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드에서 광 조사에 의하여 물의 산화 반응이 진행됨에 따라 1광자-to-다중 전자(one-photon-to-multiple-electrons) 유도 현상이 발생하는 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 주어진 조건, 상황 등에 따라, 산성, 중성 또는 알칼리성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질이 산 수용액을 포함하는 것이나, 이에 제한되지 않는다. 상기 산 수용액은 H_2SO_4 수용액을 포함할 수 있고, 이의 농도는 5 M 이하, 0.1 M 내지 4.5 M, 0.1 M 내지 4 M, 0.1 M 내지 3.5 M, 0.1 M 내지 3 M, 0.1 M 내지 2.5 M, 또는 0.1 M 내지 2 M 등 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드를 형성하기 위하여, 상기 투명 전도성 기재 상에 금속 산화물 나노분말과 상기 금속 산화물의 수화물을 코팅한 후 열처리하여 상기 금속 산화물을 형성하는 것을 포함하는 것이나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 광애노드를 형성하기 위하여, 상기 투명 전도성 기재 상에 코팅된 텅스텐 산화물은 WO_3 나노분말과 텅스텐산(WO_4H_2)을 혼합하여 열처리하여 형성되는 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광애노드는 상기 투명 전도성 기재 상에 코팅된 상기 금속 산화물에 추가하여 양자점을 포함하는 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 상기 양자점의 비제한적인 예는 M이 Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, Sb 또는 이들의 혼합물이고; E가 O, S, Se, Te, N, P, As 또는 이들의 혼합물인 화학식 $MxEy$ 의 재료를 포함할 수 있다. x 및 y는 독립적으로 0 내지 5의 십진수이며, 단 x 및 y는 동시에 0은 아니다. 상기 양자점의 비제한적인 예는 입자는 IV 족, IIIA-VA 족, IIA-VIA 족, IIIA-VIA 족, IA-IIIA-VIA 족, IIA-VA 족, IVA-VIA 족, VIB-VIA 족, VB-VIA 족, IVB-VIA 족 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 반도체 재료를 포함한다. 상기 양자점의 비제한적인 예는, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, HgO, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, GeS_2 , $GeSe_2$, SnS_2 , $SnSe_2$, $CuInS_2$, $CuInSe_2$, $AgInS_2$, $AgInSe_2$, CuS , Cu_2S , Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , FeS, FeS_2 , InP, Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , CdO, ZnO, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO, MgS, MgSe, MgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TiN, TiP, TiAs, TiSb, MoS_2 , PdS, Pd_4S , WS_2 , $CsPbCl_3$, $PbBr_3$, $CsPbBr_3$, $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CsPbI_3$, $FAPbBr_3$ (여기서 FA는 포름아미디늄을 나타냄), 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함한다.

[0029] 현재 화석연료의 소비를 줄이기 위해 다양한 형태의 재생가능 에너지원이 널리 활용되고 있으며, 물을 분해하여 H_2 를 생산하는 데 사용되어 왔다. 그러나 유비쿼터스 및 매우 풍부한 주변(상온) 열을 재생가능한 에너지원 범주에 포함하는 것은 고려되지 않았다. 따라서 주변 열을 에너지원으로 활용하여 물을 분해하여 H_2 를 생성하는 방법은 개발되지 않았다. 본원의 구현예들에 따르면, 바이어스된 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양 에너지와 인가된 전기 바이어스된 에너지를 H_2 화학 에너지로 전환하는 방법이다. 본원에서 주변 열을 H_2 로 효과적이고 연속적으로 전환하여 정상 상태(steady state)에서 25°C에서 ~150%, 60°C에서 ~195%의 광자-to- H_2 양자 효율을 획득하는 바이어스된 (biased) PEC 물 분해 시스템을 제공한다.

[0031] 이하, 본원 발명에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 재료 및 방법

[0034] **재료.** 텅스텐 산화물 나노분말(WO_3 , <100 nm), 텅스텐산(tungstic acid: TA, WO_4H_2 , 99%) 하이드록시프로필 셀룰로스(HPC, Mw ~80,000), 과산화수소(H_2O_2), 황산(H_2SO_4)은 Aldrich에서 구입하여 다음과 같이 사용했다. F-도핑된 산화주석 유리(FTO, F- SnO_2 , 8ohm/sq, 80-81.5% 가시성, TEC7, 250nm 두께)는 Pilkington에서 구입했다.

- [0035] **WO₃ 광애노드의 제조.** 텅스텐 산화물 나노분말(2 g)을 HPC 수용액(HPC 0.1 g 및 H₂O 2.5 g)과 혼합하였다. 이 현탁액을 초음파 처리기(Branson Sonifier 450)를 사용하여 5분 동안 초음파 처리하여 입자를 용액에 분산시킨 후 자기 교반기를 사용하여 격렬하게 교반하였다. 2.5 cm x 4.5 cm 크기의 FTO 유리 기판을 Mucosol 용액(5 vol%)에서 30분 동안 초음파 처리하여 세척하고 증류된 탈이온수로 세척했다. 세척된 FTO 기판을 TA- H₂O₂ 혼합 용액(30% H₂O₂ 용액에 160 mM의 TA)으로 3000 rpm에서 20초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0036] 중량비 0.1:2.0:2.5의 HPC, WO₃ 나노입자 및 물로 구성된 겔을 제조하고 TA-코팅된 FTO 유리판에 닥터 블레이딩으로 겔을 코팅하였다. 겔 코팅된 FTO 유리판은 4시간 동안 500℃에서 공기 하에서 하소되었다. 온도 상승 속도는 1.4 °C/min이었다. 상온으로 냉각한 후, 소성된 WO₃-TA가 코팅된 FTO 유리판에 TA 용액을 추가로 스핀 코팅 속도로 1,000 rpm으로 20초 동안 스핀 코팅하였다. 실온에서 건조시킨 후, TA-WO₃-TA코팅된 FTO 유리판을 표면 온도가 200℃인 핫 플레이트에 10분간 두었다. 이 TA 코팅 절차를 두 번 더 반복했다. 마지막으로 3회 TA 코팅된 WO₃-TA 코팅된 FTO 유리판[(TA)₃-WO₃-TA-FTO 유리판]을 500℃에서 4시간 동안 소성했다. 온도 상승 속도는 1.4 °C/min이었다. 실온으로 온도를 낮추는 데 약 30분이 소요되었다.
- [0037] **광전기화학적 물 분해.** WO₃/Pt PEC 전지의 성능은, WO₃/FTO 광전극이 1 Sun 광의 빔에 의해 조사될 수 있는 1 cm² 면적의 원형 개구 창이 구비된 특별히 설계된 PEEK(폴리에테르 에테르 케톤) 플라스틱-유리 반응기(도 4)를 사용하여 측정되었다. 상기 반응기는 내산성이 있으며 Ag/AgCl 기준 전극, Pt 로드 상대 전극 및 전지를 두 구획으로 분할하는 멤브레인을 삽입하여 준비되었다. WO₃ 광애노드의 성능은 멤브레인이 없는 원 포트 반응 모드에서 통상적으로 평가되었다. 필요에 따라 두 전극 사이에 Nafion 멤브레인(Nafion 117, 두께 = 180 μm)을 배치하여 두 구획 모드에서 WO₃ 광애노드의 성능을 평가했다.
- [0038] Potentiostat(Gamry Reference 600)을 사용하여 WO₃ 광애노드와 상대 전극인 Pt 로드 사이에 기준 전극인 Ag/AgCl(3M NaCl)에 대해 원하는 전위를 제공했다. 전해액으로는 H₂SO₄ 용액(0.2 내지 5 M)을 사용하였다. 측정된 전위 vs. Ag/AgCl은 Nernst 식을 사용하여 가역적 수소 전극(RHE) 스케일로 전환되었다:
- [0039]
$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 pH + E_{Ag/AgCl}^0$$
- [0040] 여기서 E_{RHE}는 전환된 전위 vs. RHE를 나타낸다.
- [0041] PEC 물 분해 반응은 상기 반응기를 온도 제어 오븐에 배치하여 25℃ 내지 60℃ 사이의 제어 온도에서 수행되었다. 고순도 헬륨(99.9999%)을 상기 반응기에 통과시켜 공기를 제거하였다. 상기 반응기에서 산소를 제거한 후 태양광 시뮬레이터(HAL-302 Asahi, Japan)를 사용하여 시뮬레이션된 태양광을 상기 광애노드에 조사하였다. 광도는 1 Sun checker(CS-20, Asahi Spectra Co., Ltd)를 사용하여 1 Sun(Air Mass 1.5)이 되도록 조정하였다. 상기 조사 면적은 1 cm² 였다. 상기 WO₃ 광애노드에서 H₂의 생성을 확인하기 위해 PEC 반응도 2구획 반응기에서 수행하였다. 나피온 멤브레인은 상기 반응 중에 생성되는 산소와 수소를 분리한다.
- [0042] **IPCE 측정.** 입사 광자-전류 전환 효율(IPCE) 데이터는 모노크로메이터(Corner Stone 130)와 Xe 램프(Max 303)를 사용하여 얻었다. IPCE는 다음 식을 사용하여 계산되었다:
- [0043]
$$IPCE(\%) = \frac{(1240 \text{ eV nm})(\text{photocurrent density } \mu A \text{ cm}^{-2})}{(\lambda \text{ nm})(\text{Incident photons } \mu W \text{ cm}^{-2})}$$
- [0044] 광자수는 spectroradiometer-SPR 03(Luzchem-Canada)을 이용하여 측정하였다.
- [0045] **입사 및 흡수 광자 수 측정.** 본 실시예에 사용된 태양광 시뮬레이터에서 방출되는 1cm² (sec⁻¹cm⁻²)당 초당 광자 수는 300 내지 460 nm 영역에서 분광 복사계에 시뮬레이션된 태양광을 직접 조사하여 측정했다. 도 5A. 데이터는 도 6(적색 트레이스)에 나와 있다.
- [0046] FTO 유리판에 흡수된 광자의 수는 분광복사계 앞에 FTO 유리판을 배치하여 측정되었다(도 5B). 마지막으로 WO₃ 필름에 의해 흡수된 광자의 수는 분광 복사계 앞에 WO₃/FTO 광애노드를 배치하여 측정되었다(도 5B). 300 내지

460 nm 사이의 각 파장에 대해 1cm^2 당 초당 WO_3 필름에 의해 흡수된 광자의 수는 설정 C와 설정 B의 차이로 설정 A의 분광 복사계에 의해 감지된 광자의 수를 빼서 계산되었다(식 1).

[0047] 여기서, $N_1(\text{SSL})$, $N_1(\text{FTO})$, $N_1(\text{WO}_3/\text{FTO})$ 은 각각, 각 파장 λ 에 대해 본 실시예에서 사용된 시뮬레이션된 태양광에 의해 방출된 광자 수, FTO 유리에 의해 흡수된 광자 수, 및 WO_3/FTO 광애노드에 의해 흡수된 광자 수를 나타낸다.

[0048] 각 파장에 대해 1cm^2 당 초당 본 실시예에 사용된 WO_3 필름에 의해 흡수된 광자 수에 대한 플롯이 도 6(흑색 선)에 나와 있다.

[0049] **양자 수율(F_e 및 F_{H_2}) 측정.** F_e 및 F_{H_2} 는 식 2 및 식 3에 따라 측정되었다:

$$F_e = N_e/N_{\text{in}} \quad (2)$$

$$F_{H_2} = N_{H_2}/2N_{\text{in}} \quad (3).$$

[0052] 위의 식에서 N_e , $N_{h\nu}$, N_{H_2} 는 각각 주어진 시간 동안 상대전극에 수집된 전자의 수, WO_3 막에 흡수된 광자 수, 주어진 시간 동안 기체 크로마토그래프(GC)에 의해 검출된 H_2 의 수를 나타낸다.

[0053] 기기. 생성된 H_2 및 O_2 가스는, 산소, 수소 및 질소의 분리를 위해 HP Molesieve(Agilent j&w) 컬럼 (길이 = 30 m, OD = 0.535 mm, ID = 25.00 mm)이 장착된 온라인 가스 크로마토그래피(Younglin, YL 6000GC)로 분석되었다. 상기 GC에는 펄스 방전 검출기(PDD, pulsed discharge detector)가 장착되어 있다. 오븐, 인젝터 및 PDD 검출기의 온도는 각각 40, 120 및 200°C 였다. O_2 (N_2 밸런스에서 1,000 ppm) 및 H_2 (N_2 밸런스에서 각각 1,000 및 10,000 ppm)의 표준 혼합 가스를 상기 두 가스에 대한 가스 크로마토그래프 보정에 사용했다. 2구획 반응기의 경우 각 전극 측의 생성물은 2개의 독립적인 가스 크로마토그래프를 사용하여 독립적으로 측정되었다.

[0054] 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM-7600F, Hitachi S-4300)과 투과전자현미경(TEM) JEOL-2100F를 이용하여 시료들의 형태를 조사하였다. X-선 회절(XRD) 측정은 Bragg-Brentano 기하에서 X-선 회절계(분말 샘플의 경우 DMax 2500H, Rigaku, 및 필름 샘플의 경우 Ultima IV)를 사용하여 수행되었다. UV-Vis 분광 측정은 고체 샘플에 대해 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계(Varian)에서 수행되었다. XANES 및 EXAFS 스펙트럼은 3.0 GeV에서 250mA의 링 전류 (ring current)로 포항 광원(PLS-II)의 BL10C(다극-위글러) 빔라인을 사용하여 기록되었다. 모든 데이터는 형광 구성 및 PIPS 형광 검출기를 사용하여 수집되었다. 프리-에지(pre-edge) 영역은 5 eV 단계로, 에지 영역은 0.25 eV 단계로, 포스트-에지(post-edge) 영역은 0.05 k(k-공간)의 단계 크기로 측정되었다. 데이터 분석에는 Athena 버전 8.061 및 Artemis 8.014가 사용되었다. X-선 광전자 분광분석법(XPS)은 단색 Al K α X-선 소스(150W)가 장착된 Kratos Axis Ultra DLD 분광계에서 수행되었다. 시료들은 양면 접착 테이프를 사용하여 장착되었다. 결합 에너지는 286.4 eV로 간주되는 외래 탄소의 C(1s) 결합 에너지를 기준으로 사용했다. 광전자 피크의 스캔은 80 eV의 패스(pass) 에너지에서 수행되었다.

[0055] **본 발명의 반응 메커니즘에서 P6 단계의 유효성을 증명하기 위해 도 11에 표시된 유리 매니폴드를 사용하여 WO_{3-x} 상과 H^+ 이온 사이의 반응을 연구하는 과정.**

[0056] WO_{3-x} 의 인-시츄 생성은 그리스가 없는 스톱콕 1(GS1)을 통해 챔버 I에 0.5g의 WO_3 나노 분말을 배치하여 수행되었다. 독립적으로 5 M H_2SO_4 5 mL를 GS4를 통해 챔버 II에 도입했다. 챔버 I과 챔버 II를 별도로 진공 탈기시켜 고순도 Ar로 여러 번 플러싱하여 두 챔버에서 O_2 를 제거했다. GS2와 GS4를 닫아 챔버 II를 Ar 분위기로 유지하면서 챔버 I은 GS3과 GS1을 열어 비우고 챔버 I을 Ar로 채웠다. GS1을 닫음으로써 GS1과 기밀 격막 사이의 공간이 Ar로 채워졌다. GS3를 연 후 챔버 I은 다시 진공 탈기시켜 계속해서 챔버 I에 2 bar의 H_2 를 채웠다. GS1, GS2 및 GS3는 닫힌 상태로 유지하면서 챔버 I은 2 bar의 H_2 하에서 실온에서 30분 동안 유지되었다. 이어서, 온도 조절 관형 히터를 사용하여 챔버 I의 온도를 3시간 동안 300°C 로 증가시켰다. 그 후, 원래 노란색 WO_3 분말의 색상이 짙은 녹색으로 변하여 WO_3 상 중 일부가 WO_{3-x} 마그네틱 상으로 바뀌었음을 나타낸다. 챔버 I에서 관형 히터를 제거한 후 GS3를 개방하고 챔버 I에 H_2 가스를 새로 공급하면서 챔버 I의 온도를 자체적으로 실온으로

냉각시켰다. 이 기간 동안 WO_{3-x} 의 색상은 청록색으로 바뀌었고, 이는 WO_3 의 더 많은 부분이 WO_{3-x} 상으로 바뀌었음을 나타낸다.

[0057] 이어서, GS3 및 GS1을 개방하고 챔버 I을 10분 동안 배기시켜 미반응 H_2 가스를 제거하였다. 이어서, 챔버 I 및 GS1과 기밀 격벽 사이의 공간에 신선한 Ar을 채우고 기밀 격막으로 둘러싸인 공간 내부의 가스를 평형화시켰다. 이 절차를 두 번 더 반복했다. 마지막으로, 기밀 주사기를 사용하여 50 μL 의 가스를 채취하고 GC가 장착된 PDD 검출기로 가스를 분석했다. 공간 내에 H_2 가 존재하지 않는 것을 확인한 후, GS2를 개방하고 5 M H_2SO_4 용액 5 mL를 챔버 I에 도입하여 WO_{3-x} 상과 H^+ 이온 사이의 반응을 허용하였다. 50 μL 의 가스를 공간에서 매 5분마다 채취하고 50 μL 분취량의 H_2 양을 GC로 분석했다.

[0058] 5M H_2SO_4 용액 대신 H_2O 를 반응물로서 사용하여 상기 절차를 반복하였다.

[0059] WO_3 광애노드, Ag/AgCl 기준 전극, 및 상대 전극으로서 Pt 로드(rod) (*? ϕ = 2 mm, L = 5 cm)로 구성된 원-포트 PEC 전지가 제조되었다 (도 4). 상기 광애노드는 F-도핑된 $SnO_2(FTO)$ 유리 플레이트(면적: $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$, 보충 재료, 재료 및 방법) 상에 10- μm 두께의 다공성 WO_3 시트(기하학적 영역 = 1 cm^2)를 코팅하여 제조했다. 0.2, 1, 3, 5 M 농도의 황산 수용액을 전해질로 사용하였다. j_p 값은 FTO 측에서 AM 1.5 시뮬레이션된 태양광(1 Sun)을 이용하여 상기 광애노드를 조사하면서 1.23 V(vs. RHE)의 외부 바이어스 하에서 측정되었다. $[H_2SO_4] = 0.2, 1, 3$ 및 5 M에 대한 시간에 대한 j_p 의 플롯이 도 1A에 나와 있다. 실제, j_p 는 초기 10분 동안 급격히 감소하고 이후에는 점차 감소했다(도 1A, 삽입도). 예를 들어, 1 M H_2SO_4 용액(도 1B)에서, 1초에서 초기 j_p 는 4.5 mA cm^{-2} 였으며, 이는 10초 동안 3.8 mA cm^{-2} 로, 1시간 동안 2.5 mA cm^{-2} 로 감소했다(도 1C). 따라서 10-mm 두께의 WO_3 광애노드는 j_p 에서 초기 급격한 감소를 나타내었다.

[0060] 1초에서 초기 j_p 값은 0.2, 1, 3, 5 M의 $[H_2SO_4]$ 각각에 대해 3.4, 4.5, 5.5, 4.3 mA cm^{-1} 였다(도 1A, 삽입도). 사실, 금속 산화물 광애노드의 j_p 의 이론적인 한계는, E_g 를 초과하는 에너지를 가진 입사 광자만이 광애노드에 의해 흡수되어 결과적으로 j_p 에 기여하기 때문에 상기 금속 산화물(27)의 E_g 에 의해 결정된다. 따라서, 2.6 eV보다 높은 에너지를 갖는 입사 광자에 대해 100% 외부 양자 효율의 이상적인 조건에서 WO_3 광애노드($E_g = 2.6 \text{ eV}$)로부터 예측되는 가장 높은 이론적 j_p 는 4.0 mA cm^{-2} 이다 (27). 그러나 상기 관찰된 초기 j_p 값(4.3 내지 5.5 mA cm^{-1})은 이론적 한계인 4.0 mA cm^{-1} 보다 높다. 따라서, 본원의 10-mm 두께 WO_3 광애노드는 초기 급격한 j_p 감소의 잘 알려진 현상을 입증했을 뿐만 아니라, j_p 가 초기 ~10초 기간 동안 이론적 한계(4.0 mA cm^{-2})를 재현 가능하게 초과하는 놀라운 현상을 보여주었다. 후자는 초기 입사 광자-to-전류 전환 효율(IPCE, incident photon-to-current-conversion efficiency) 값이 일부 파장에서 100%보다 높다는 것을 의미한다.

[0061] $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$ 에서 1초, 5분, 1시간에 WO_3 광애노드의 측정된 IPCE 스펙트럼이 도 1D에 나와 있다. 그들은 순수 WO_3 광애노드(삽입도)의 확산 반사 스펙트럼과 매우 유사하다. IPCE 스펙트럼의 각 데이터 포인트는 새로 제조된 WO_3 광애노드를 사용함으로써 개별적으로 수득했다. 실제, 1초에서 300 내지 430 nm 영역의 IPCE는 100%를 크게 초과한다. 특히 300 nm에서 상기 IPCE는 250%에 도달하여 300-nm 광자를 이용하여 1광자로부터 다중 전자(one-photon-to-multiple-electrons) 유도 현상이 발생함을 나타낸다. 5분 후에도 IPCE는 300 내지 410 nm 영역에서 여전히 100%를 초과한다. 1시간 후에도 300 nm의 IPCE는 100%보다 높게 유지되고 320 내지 420 nm 사이의 IPCE는 ~100%로 유지되었다. 상기 데이터는 초기 5분 동안 300 내지 410 nm 영역에서 IPCE가 100%를 초과함을 확인한다. j_p 의 적분에 의해 상기 IPCE 스펙트럼으로부터 계산된 총 j_p 값은 1초, 5분 및 1시간에서 4.4, 2.9, 및 2.5 mA cm^{-2} 였으며(도 1E), 상기 값들(4.5, 3.0, 및 2.5 mA cm^{-2})은 각각의 시점에서 j_p -시간 플롯(도 1C)에 나타난다.

[0062] 사실, 상기 시뮬레이션된 태양광의 300 nm 광자의 수는 매우 적다($\sim 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 도 7). 입사 광자의 수

가 광 흡수체에 의해 흡수될 수 있는 광자의 수를 초과함에 따라 IPCE는 감소하기 때문에, 본 발명자는 처음에는 300 nm에서 250% IPCE의 이유가 매우 적은 수의 입사 광자에서 발생할 수 있다고 의심했다. 이 가설을 테스트하기 위해 360 nm에서 모델 입사 광선을 사용하여 광자 플럭스를 60.0×10^{12} 에서 $3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 로 점진적으로 감소시켜 IPCE 값을 측정했다. 360 nm에서 시뮬레이션된 태양광에 의해 방출되는 광자의 수는 1 Sun에서 $61.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 이다. 상기 광자 플럭스가 $3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 로 감소함에 따라 초기 IPCE는 1,100%로 증가한다(도 1F). 이것은 전혀 예측이 불가능한 놀라운 현상이다.

[0063] 이 놀라운 초기 IPCE 거동의 구조적 기원을 조사하기 위해 본 발명자는 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 다양한 조건에서 WO_3 를 이미징화했다. 순수 WO_3 샘플은 결정 전체에 걸쳐 매우 규칙적인 격자 프린지(fringe)를 보여주었다(도 2A). 그러나, 5분 동안 WO_3 샘플을 조사한 후에, TEM 현미경 사진은 규칙적인 격자 방향에 대해 비스듬히 뺀(run oblique) 추가 선형 프린지를 보여주었다(도 2B). 이 새로운 프린지는 대부분 WO_3 결정의 엣지 근처에 위치한다. 1시간 후, 상기 프린지는 결정 내부로 더 깊숙이 연장되었고 프린지 수 밀도는 결정 엣지 근처에서 증가했다(도 2C).

[0064] 실온 및 1 bar에서 WO_3 는 단사정계(monoclinic)($\text{P}2_1/n$) 대칭으로 존재하며 각 W^{6+} 이온은 6개의 격자 O 원자(O_L)로 둘러싸여 변형된(distorted) $\text{W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 정 정팔면체를 형성한다. 각 $\text{W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 단위는 각 코너(corner)에 배치된 O_L 원자를 공유함으로써 인접한 6개 단위에 연결된다. 따라서, 순수한 $\text{W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 정팔면체는 코너-공유 $\text{W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 또는 단순히 $\text{C}^6\text{-W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 으로서 표시되며, 여기서 C^6 은 인접 단위와 W 이온의 산화 상태 사이의 코너-공유 결합을 나타내고 6+이다. $\text{C}^6\text{-W}^{6+}(\text{O}_L)_6$ 단위로 구성된 영역 또는 도메인은 C^6 상 또는 C^6 도메인이라고도 한다.

[0065] WO_3 결정의 모든 W^{6+} 이온이 W^{5+} 로 환원되면 화학식은 $\text{WO}_{2.5}$ 가 된다. $\text{WO}_{2.5}$ 의 W^{5+} 이온은 인접한 $\text{W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 단위와 엣지(E)를 공유함으로써 정 정팔면체 환경에 여전히 존재한다. 결국, 엣지-공유 $\text{W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 단위는 C^6 호스트 상 내에서 $\text{E}^5\text{-W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 상(E^5 상) 또는 도메인(E^5 도메인)을 형성하며, 여기서 E^5 는 W 상의 5^+ 산화 상태를 이용한 인접 유닛과의 엣지 공유를 나타낸다. 따라서, 순수한 C^6 상이 부분적으로 환원되면, C^6 호스트 상 내에 작은 E^5 도메인이 형성된다. C^6 및 E^5 상과 혼합된 이 비화학량론적 상을 마그넬리(Magneli) 상(28-31)이라고 지칭하며, 이것은 WO_{3-x} 로 설명되며, 여기서 $0 < x < 0.5$ 이다.

[0066] C^6 상(도 2, B 및 C)의 정상 격자 방향에 대해 비스듬히 뺀에 있는 규칙적인 간격의 선형 프린지는 E^5 상들에 대해 보고된 것(28-31)과 동일하다. 본원은 WO_{3-x} 광애노드로부터 세 가지 유형의 E^5 도메인을 확인했다(도 8). b 축에서 본 2차원 표현은 도 2의 D 내지 G에서 순수한 C^6 도메인의 표현과 비교된다. 이러한 E^5 도메인들은 각 E^5 도메인의 반복 단위에 존재하는 $\text{E}^5\text{-W}^{5+}(\text{O}_L)_6$ 그룹의 수에 기초하여 $\text{E}^5\text{-n}$ 으로 표시되며, 여기서 $n = 4, 6$ 및 ∞ 이다. 격자 축 방향에 대한 $\text{E}^5\text{-n}$ 전파 방향의 각도는 $n = 4, 6$ 및 ∞ 일 때 각각 $63.5^\circ, 71.0^\circ$, 및 90.0° 이다(도 9). 이 각도들은 세 가지 유형의 E^5 도메인을 식별하는 기준으로 사용되었으며 이들이 생성되는 방식은 도 9에 나타내었다. 식별된 세 가지 E^5 상의 화학식은 $\text{W}^{+5.5}\text{O}_{2.75}$, $\text{W}^{+5.33}\text{O}_{2.66}$, 및 $\text{W}^{+5}\text{O}_{2.5}$ 이다. 따라서 $\text{E}^5\text{-}\infty$ 만이 완전히 형성된 $\text{WO}_{2.5}$ 도메인을 형성하고 나머지는 조기 중간체 도메인(premature intermediate domain)을 형성한다. 이제 본원은, WO_3 가 광애노드로서 사용될 때, WO_3 상에서 WO_{3-x} 마그넬리 상으로의 상 전환이 PEC 반응 동안 WO_3 결정의 표면에서 주로 발생한다는 결론에 도달하였다.

[0067] 본 발명자는 X-선 광전자 분광분석법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)을 사용하여 PEC 반응 동안 WO_3 의 $\text{C}^6\text{-to-E}^5$ 상 전환 특성을 추가로 조사했다. 순수 WO_3 광애노드는 35.65 및 37.85 eV에서 W^{6+} 의 두 가지 특징적인 피크만 나타내었다(도 2H). 그러나, 1시간 조사된 WO_3 광애노드는 34.25 및 36.59 eV에서 추가로 W^{5+} 피크를 나

타내었다(도 2I). W^{5+} 피크의 상대적 강도는 W^{6+} 피크의 상대적 강도의 2% 였다. 이 결과는 WO_3 입자의 표면 근처에서만 E^5 도메인을 나타내는 TEM 이미지와 잘 일치한다. 본 발명자는 또한 PEC 반응 동안 이 상 전환을 추가로 설명하기 위해 인시츄(*in situ*) X-선 흡수 근거리 엣지 구조(XANES, X-ray absorption near edge structure) 분광분석법을 사용했다. 상기 반응이 진행됨에 따라, 순수 전극에 대한 상기 전극의 W L-엣지의 인시츄 차이 스펙트럼은 W^{5+} 강도의 점진적인 증가와 동시에 W^{6+} 강도의 감소를 나타내었다(도 2J). 상기 결과는 W^{5+} 이온이 반응 동안, 특히 표면 근처에서 실제 발생되어 쉽게 상호 연결되어 E^5 도메인을 형성하고, PEC 반응이 중지된 후에도 안정적인 종으로 남아 있음을 입증한다.

[0068] 도 3은 각 도면에서 나타내는 조건 하에서 24시간 동안 진행한 반응으로부터 수득한 시간에 따른 Φ_e 와 Φ_{H_2} 의 플롯을 나타낸다. 관찰된 H_2 와 O_2 의 몰비는 모든 경우에 2:1이었다. 25℃에서 $[H_2SO_4] = 0.2$ M의 조건으로부터 수득한 Φ_e 및 Φ_{H_2} 의 플롯도 도 10에 나타내었다. 이 낮은 $[H_2SO_4]$ 조건 하에서, 정상 상태(steady state) Φ_e 및 Φ_{H_2} 는 각각 66 및 68% 였다. 그러나, $[H_2SO_4]$ 를 1 M으로 증가시키면, Φ_e 와 Φ_{H_2} 는 각각 116%와 145%로 증가하였다(도 3A). 계산된 Φ_{H_2}/Φ_e 비율은 1.25이며, 이는 상대 전극에 수집된 전자 수보다 25% 더 많은 H 원자가 H_2 형태로 생성됨을 나타낸다. 이것은 전혀 예상하지 못한 놀라운 현상이다. 이것은 j_p 의 측정만으로는 WO_3 PEC 물 분해 반응의 사실 성능을 정확하게 평가할 수 없음을 나타낸다. $[H_2SO_4]$ 를 3 M으로 증가시키면, Φ_e 및 Φ_{H_2} 는 각각 138%와 163%로 증가했다. $[H_2SO_4]$ 를 5 M으로 추가 증가시키면, Φ_e 및 Φ_{H_2} 는 각각 128% 및 156%로 약간 감소했다(도 3의 B, C). 3 M에서 5 M로 갈 때 Φ_e 및 Φ_{H_2} 의 감소는 전해질 용액의 점도 증가로 인해 전극 근처의 활성 종의 이동성을 감소시키기 때문에 발생할 수 있다.

[0069] 최근, 여름 동안 에티오피아 사막과 모하비 사막과 같은 사막에서 주변 온도가 종종 60℃까지 상승한다. 온도가 60℃ 미만인 지역에서도 온실 내부에 열을 가두어 60℃를 쉽게 얻을 수 있다. 이를 기반으로, 주변 온도의 상한선으로서 60℃도 포함한다. 따라서, $[H_2SO_4]$ 를 5 M로 유지하면서 온도를 60℃로 증가시켰다. 이 경우 Φ_e 와 Φ_{H_2} 는 각각 132%와 195%로 증가했다(도 3D). 따라서, Φ_{H_2} 가 60℃에서 거의 200%에 도달하는 동안, Φ_e 는 비례적으로 증가하지 않았다. 결과적으로, Φ_{H_2}/Φ_e 비는 1.48이 되었고, 이것은 상대 전극에 수집된 전자의 수보다 약 50% 더 많은 H_2 가 생성되었음을 의미한다. 전반적으로, $[H_2SO_4]$ 가 1 M일 때, 상기 정상 상태 Φ_e 및 Φ_{H_2} 는 100%보다 크게 높아지고 Φ_{H_2} 는 항상 Φ_e 보다 높다(식 1):

[0070] $\Phi_{H_2} > \Phi_e > 100\%$ (1).

[0071] 상기 데이터는 WO_3 광에너지가 25℃에서 150%, 60℃에서 ~200%의 흡수된 광자-to- H_2 양자 효율 Φ_{H_2} 를 이용하여 H_2 를 생성할 수 있다는 놀라운 발견을 나타낸다. 놀랍게도, 초기 Φ_{H_2} 값은 25℃에서 $[H_2SO_4] = 1, 3, 5$ M인 조건 하에서 350%, 400%, 및 570% 였으며(도 3의 A 내지 C), WO_3 의 이례적인 특성이 초기 기간 동안 더 큰 규모로 발현함을 나타낸다.

[0072] 제안된 메커니즘을 도 2에 나타내었다. 이것은 광 사이클(photo cycle)(오른쪽 박스)과 열적 사이클(thermal cycle)(왼쪽 박스)의 두 부분으로 구성된다. 열적 사이클은 기본적으로 '도미노-개시(Domino-Initiation)'라는 개시 과정으로 연결된 광 사이클의 복제이다. 이 메커니즘에서 본 발명자는, 두개의 물 분자의 4 e-산화 수행하기 위해 4개의 WO_3 단위가 필요하기 때문에, WO_3 사랑체 $[WO_3]_4$ 를 기본 단위로 보았다. 본 발명자는 또한 $[WO_3]_4$ 가 E^5 도메인의 성장을 위한 최소 단위라는 사실에 기초하여 고분자 화학의 개념을 채택하여 $[WO_3]_4$ 를 '단량체'로 보았다(도 2E). 필요한 경우, $[WO_3]_4$ 는 W(6+)의 산화 상태 및 인접한 WO_3 또는 $[W^{6+}(O_L)_6]^{6-}$ 정팔면체 단위 사이의 코너-공유를 나타내기 위해 더 구체적으로 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 로도 표시된다.

[0073] 예를 들어, 상기 광 사이클 하단에 나타난 두 개의 인접한 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 단위는 8개의 광자(8 $h\nu$)를 흡수함으로써 광유도된 O^{2-} to- W^{6+} 리간드-to-금속 전하 이동(p-LMCT)이 진행되어 (P1 단계), $C^5-[W^{5+}(O^{2-})_2(O^-)_1]_4-p$ (간단

히 $C^5-[O^-]_4-p$ 로 표시)의 두 개의 근접 단위의 형성을 증가시킨다. 여기서 C^5 는 C 환경에서 W에 대한 5+의 산화 상태를 나타낸다. $C^5-[O^-]_4-p$ 에서 W^{5+} 이온이 C 환경을 유지하는 이유는 Franck-Condon 원리에 따라 전자 이동 속도가 구조적 재배열보다 훨씬 빠르기 때문이다. 상기 화학식의 끝의 표기 p 는 광화학 과정으로부터 유래했음을 나타낸다. p -LMCT를 상기 과정으로 지정하는 것은 W^{6+} 이온의 비어있는 d 오비탈이 전도대에 있는 반면에 채워진 $O\ 2p$ 오비탈이 WO_3 의 가전자대(valence band)에 있기 때문에 합리적이다 (32, 33).

[0074]

정상적인 조건 하에서, $C^5-[O^-]_4-p$ 의 두 개의 인접한 단위는 인가된 양의 전기적 바이어스에 의해 8 e⁻ 산화 (P_2 단계)를 거쳐 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_2(O^-)_1]_4-p$ 의 두 개의 인접한 단위를 생성하고 (간단히 $C^6-[O^-]_4-p$ 로 표시됨), 이것은 이후 4 개의 물 분자를 산화시켜 (P_3 단계) 2개의 O_2 분자와 8개의 H^+ 이온을 생성한다. 그러나, 이러한 순수한 전기화학적 메커니즘은 식 1의 현상을 설명할 수 없다. 따라서, $C^5-[O^-]_4-p$ 의 두 단위 중 하나의 단위만이 정상적인 전기화학적 단계 (P_2 및 P_3)를 수행하여 하나의 O_2 분자와 4개의 H^+ 이온을 생성하고, 출발 사량체인 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 로 돌아간다. 나머지 단위는 아직 밝혀지지 않은 보다 생산적인 단계를 취해야 한다. 단계 P_1 내지 P_3 은 광전기화학 루프 또는 루프-1p로서 표시되는 루프를 형성한다. P_2 단계 후에 생성된 중간체 종인 $C^6-[O^-]_4-p$ 는 원자가 밴드에 4개의 정공($4h^+$)이 포함된 WO_3 결정에 비유되며, 이것은 두 개의 물 분자를 산화시킬 수 있다. 낮은 위치의 $(O^-)_4$ 의 4개의 e-공공(vacancy) 또는 WO_3 의 가전자대의 4 h^+ 는 4개-전자 산화 위치로서 작용한다.

[0075]

PEC 반응이 진행됨에 따라 선형 E^5 도메인인 $E^5-[WO_{2.5}]_n$ ($n = 8, 12, 16$ 등)의 수가 급격히 증가한다(도 2B). 이러한 사실은 상기 메커니즘이 $C^6-[WO_3]_4$ 에서 $E^5-[WO_{2.5}]_4$ 및 O_2 로의 전환을 설명하기 위해 O_2 제거 단계를 포함해야 함을 나타낸다. 따라서, 본원은 $E^5-[W^{5+}(O^{2-})_{2.5}]_4-p$ ($E^5-[O_{2.5}]_4-p$ 로 표시)를 생성하는 P_4 단계를 제안한다. 이 전환에는 조사(irradiation)와 외부 바이어스가 둘 다 필요하기 때문에, 본원은 P_4 단계가 인접한 e⁻-결핍 사량체 홀(hole) 중심 $C^6-[O^-]_4-p$ 에 의해 유발된다고 제안하며, 이것은 광 조사(photo irradiation) 및 전기 바이어스 둘 다에 의해 형성된 유일한 중간체이기 때문이다. $C^6-[O^-]_4-p$ 가 P_4 단계를 발동시키는 원동력은 인접한 e⁻ 풍부(rich) $E^5-[WO_{2.5}]_4$ 중심과 e-부족(poor) 홀 중심인 $C^6-[O^-]_4-p$ 사이의 전자 공여체-수용체 상호 작용을 허용하기 위해 제안된다. 생성된 $E^5-[WO_{2.5}]_4$ 단위는 축적 단계 (P_5 단계)를 거쳐 더 큰 $WO_{2.5}$ 도메인, $E^5-[W^{5+}(O^{2-})_{2.5}]_n$ ($n = 8, 12, 16$, 등)을 형성한다. 그러나, 상기 P_5 단계는 비생산적이므로 속도가 매우 느릴 것으로 제안된다. 그렇지 않으면, Φ_e 와 Φ_{H_2} 는 100% 아래로 떨어질 것이다.

[0076]

초기 IPCE와 정상 상태 Φ_e 가 100%보다 훨씬 높다는 관찰된 사실(도 1의 C, E 및 도 3)도 열적 사이클에서 전기화학적 루프의 존재를 나타낸다. 따라서 본 발명자는 '전기화학적 루프' 또는 Loop-1t를 제안한다. 이 루프는 $E^5-[O_{2.5}]_4-p$ 옆에 있는 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 의 두 단위에서 발생할 수 있는 열적 LMCT(t -LMCT, T_1 단계)에 의해 시작된다. 따라서 $E^5-[WO_{2.5}]_4-p$ 는 일단 형성되면 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 의 인접한 두 단위가 t -LMCT를 진행하도록 강제하거나 트리거한다. 이 트리거링을 '도미노 개시(Domino Initiation)'라고 한다(도 4). 결과적으로 두 개의 $C^5-[O^-]_4-t$ 단위가 형성된다. 한 유닛(유닛 1)은 T_4 단계를 거쳐 $E^5-[O_{2.5}]_4-t$ 가 되고 다른 유닛(유닛 2)은 루프 1t의 단계를 수행한다. 새로 형성된 $E^5-[O_{2.5}]_4-t$ 는 또한 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ 의 다음 인접한 두 단위가 t -LMCT를 겪도록 트리거할 수 있다. 이 트리거링을 '도미노 전파(Domino Propagation)'라고 한다. T_1 , T_4 및 도미노 전파 단계는 '도미노

루프'라는 이름의 루프를 형성한다. Loop-1t를 따라 진행하는 Unit 2는 Φ_e 의 증가에 기여한다. Loop-1t를 두 번 진행하면 전체 Φ_e 는 150%에 이른다. 도미노 루프 및 T₅의 자체 순환은 $E^5-[W^{5+}O_{2.5}]_n$ (n = 8, 12, 16 등)의 체인 길이를 증가시킨다. 이로써 WO₃는 마그넬리상(Magneli phase) WO_{3-x}가 된다. $E^5-[W^{5+}O_{2.5}]_n$ 의 체인 길이 n이 매우 낮거나 심지어 0일 때 초기 기간 동안 360 nm 빔에서 관찰된 1,100%의 IPCE 값의 발생과 광자 플럭스($3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)도 매우 낮다는 것은 본원에서 Loop-1t와 Domino Loop의 능동적인 동시 동작을 통해 n이 급격히 증가하는 현상으로 설명될 수 있다. 5분 동안의 반응 후에도 WO₃ 광애노드에서 많은 수의 선형 E^5 도메인이 형성된다는 것(도 2B)이 이러한 설명을 뒷받침한다.

[0077] 본 발명자는 도미노 프로세스, 개시 및 전파의 공통 구동력이 $C^6-[WO_3]_4$ 호스트 상에서 $E^5-[O^{2.5}]_{4-x}$ 단위의 구조적으로 매우 다른 $E^5-[O^{2.5}]_{4-x}$ 단위 (x = p 또는 t)의 존재에 의해 유발되는 구조적 스트레인의 완화이다. 따라서, WO₃ 호스트 내에서 한 방향으로 빠르게 전파하는 고유한 강한 경향을 가지고 있다.

[0078] IPCE와 Φ_e 가 100%보다 높은 현상은 Loop-1p, P₄, Loop-1t, T₄, Domino Loop의 조합으로 잘 설명되었다. 그러나 그들은 여전히 다음 4가지 현상을 설명하지 않는다. 처음 1시간 동안 $250 < \Phi_{H_2} < 550\%$, 25°C에서 $\Phi_{H_2} = 156\%$ (도 3C), Φ_{H_2} 는 60°C에서 ~200%로 증가하고 (도 3D), Φ_{H_2} 는 Φ_e 보다 항상 크다 ($\Phi_{H_2} > \Phi_e$) (식 1). 이러한 현상은 광 사이클의 P₆ 및 P₇ 단계와 열적 사이클의 해당 T₆ 및 T₇ 단계의 존재를 나타낸다. P₆ 단계를 증명하기 위한 셋업(도 11)을 제조하고 300°C에서 WO₃ 분말을 H₂로 열환원하여 짙은 청록색 WO_{3-x} 마그넬리 상을 독립적으로 생성했다(도 12). 상기 청록색 WO_{3-x} 분말(0.5 g)을 실온에서 5 M H₂SO₄ 용액(5 mL)에 담그면 상기 녹색이 사라지면서 25분 동안 상기 용액에서 H₂ 가스가 천천히 생성된다(도 13). H₂는 중성 물에서도 생성되었지만 느린 속도로 생성되었다. 위의 결과는 P₆ 단계를 명확하게 확인했다. E^5 도메인이 무한정 증가하지 않고 정상 상태에서 WO₃ 입자의 표면에만 소량(~2%)만 존재한다는 실체부터 P₇ 단계의 존재는 명백하다. 이것은 두 개의 물 분자를 산화시켜 E^5 도메인의 일부가 계속해서 시작 C^6 상으로 되돌아간다는 것을 의미한다(P₇ 단계). 상기 구동력은 $(W^{6+})_4$ 사량체(tetramer)가 전하 중성을 위해 12개의 O^{2-} 이온을 필요로 한다는 사실에 기인한다. 그러나 $E^6-[W^{6+}O_{2.5}]_{4-p}$ (P₆ 단계 이후에 형성됨)의 $(W^{6+})_4$ 사량체는 10개의 O^{2-} 이온만 가지고 있다. 따라서 전하 중성을 위한 두 개의 O^{2-} 이온이 부족하다. 따라서 $E^6-[W^{6+}O_{2.5}]_{4-p}$ 는 2개의 물 분자에서 2개의 O^{2-} 이온을 제거해야 출발 물질 $C^6-[W^{6+}(O^{2-})_3]_4$ C^6 (P₇ 단계)으로 돌아갈 수 있다. 이것은 또한 4개의 H⁺ 이온을 생성하여 P₆ 단계에서 소모된 4개의 H⁺ 이온을 보충한다. 이제 P₁, P₄, P₆ 및 P₇ 단계는 광열화학 루프 또는 루프-2p라는 루프를 형성한다.

[0079] 상기 메커니즘을 추가로 확인하기 위해 반응기의 챔버가 양이온 교환 멤브레인에 의해 WO₃ 광애노드와 Pt 상대 전극 측으로 분할된 반응기에서 실온에서 PEC 반응을 수행했다. 두 챔버 모두 5 M H₂SO₄로 채워졌다(도 4). 도 4의 메커니즘이 정확하면 H₂와 O₂가 WO₃ 광애노드 측에서 생성되어야 한다. 실제, WO₃ 전극은 또한 11%의 Φ_{H_2} 로 H₂를 생성했다(도 5A). 본 발명자는 독립적으로 H₂ 크로스오버가 Pt 상대 전극으로부터 WO₃ 작업 전극으로 상기 멤브레인을 통해 발생하지 않음을 확인했다(도 14). 따라서 위의 결과는 Loop-2p의 존재를 확인시켜준다.

[0080] Pt 상대 전극은 또한 114.2%의 Φ_{H_2} 로 H₂를 생성했다(도 5B). 이것은 P₄, Domino-Initiation, T₄ 및 Loop-1t의 존재를 다시 한 번 확인한다. 결과적으로 T_n 단계(n = 1, 4, 6, 7) 또는 암(dark) 열화학적 루프 또는 Loop-2t도 존재한다. 그러나 이 구획된 반응기의 전체 Φ_{H_2} 는 125%에 불과했으며, 이는 멤브레인이 없는 반응기에서 관찰된 것보다 낮다(도 3C, $\Phi_{H_2} = 156\%$). PEC 반응이 멤브레인 없이 동일한 반응기에서 수행되었을 때 전체 Φ_{H_2} 는 157%로 되돌아갔다. '멤브레인이 없는' 경우(157%)에서 '멤브레인이 있는' 경우(125%)로 갈수록 Φ_{H_2} 의 감소는 상기 멤브레인 에 의한 시스템 저항의 증가에 기인한다.

[0081] 도 4에서 선형 중합체 $E^5-[W^{5+}O_{2.5}]_n$ ($n = 8, 12, 16$ 등)은 또한 4개의 양성자의 환원(T_8 단계)을 거쳐 $E^5-[W^{5+}O_{2.5}]_{(n-4)}$ 및 $E^6-[W^{6+}O_{2.5}]_4-t$ 를 제공할 수 있다. 후자는 또한 2개의 물 분자로부터 2개의 O^{2-} 를 선택하여 4개의 H^+ 이온을 생성할 수 있다(T_7 단계). 그러나 T_8 단계는 $E^5-[W^{5+}O_{2.5}]_n$ 이 고분자이기 때문에 T_6 및 P_6 보다 느릴 것으로 예상된다.

[0082] 실제 Loop-2p와 Loop-2t는 모두 열 에너지가 필요한 다중 결합 파괴 및 결합 형성을 포함하는 구조적 재구성이 필요하다. 따라서 도 7의 메커니즘을 지원하려면 반응 온도가 증가할 때 물 분해 속도가 증가해야 한다. 반응 온도를 25℃에서 60℃로 증가시키면서 Φ_{H_2} 가 156%에서 195%로 급격히 증가한 것(도 3D)은 앞서 언급한 프로세스가 실제 열적 프로세스임을 강력하게 뒷받침한다. Φ_e 는 거의 일정하게 유지되는 반면 Φ_{H_2} 는 온도가 증가함에 따라 급격히 증가한다는 사실은 두 개의 열화학적 루프(Loop-2p 및 Loop-2t)가 실제 열에 민감하게 영향을 받지만 두 개의 전기화학적 루프(Loop-1p 및 Loop-1t)는 그렇지 않음을 나타낸다.

[0083] 본원은 WO_3 에 의한 상기 전례 없는 촉매 물 분해 방식을 광전기화학적-도미노열적(PEC-DT) 물 분해라고 명명한다. 여기서 수득한 $H_2(E_{H_2})$ 화학 에너지는 Φ_e 와 Φ_{H_2} 사이의 관계를 이용한 식 1에 의해 주어진 흡수된 빛 에너지(E_{hv}^{abs}), 전기 에너지(E_E), 및 열 에너지(E_T)(식 2)의 합이다:

[0084]
$$E_{H_2} = E_{hv}^{abs} + E_E + E_T \quad (2).$$

[0085] PEC-DT는 또한 WO_3 광애노드가 표면에 E^5 중심을 갖지 않을 때 물 분해의 초기 기간 동안 j_p (도 1의 A, B), IPCE 및 Φ_{H_2} 가 급격히 감소하는 이유를 잘 설명한다. 핵심적인 이유는 C^6 에서 E^5 로의 전환율이 시간이 지남에 따라 감소하는 표면의 C^6 상의 농도에 의존하기 때문이다. 또한, 생성된 E^5 센터는 도미노 루프와 T_5 단계를 통해 C^6 에서 E^5 로의 전환을 자체 촉매화하여 표면에서 C^6 상의 고갈을 가속화한다. 정상 상태에서 T_8 과 T_7 의 결합 속도는 T_5 의 속도와 같아지며 P_1 , P_4 , Domino 개시, T_1 , T_4 및 Domino 전파 속도에 의해 결정된다.

[0086] PbX($X = S, Se$ 및 Te) 양자점(QDs)(34-42) 및 양자 로드(43-44)는 잘 알려진 낮은 밴드갭($E_g < 1$ eV) 나노물질이다. 그들은 E_g 보다 2배 이상($E_{hv} > 2 E_g$)(34-44) 더 높은 에너지(E_{hv})를 가진 광자를 흡수할 때 다중 여기 생성(MEG, multiple exciton generation)의 흥미로운 특성을 보여주었다(34-44). 이러한 특성을 활용하기 위해 PbX 양자점은 태양전지(34,38,44), 광검출기(39,41), 광전도체(39)의 핵심 재료로 사용되어 왔다. 이와 관련하여 광애노드 증감제(sensitizer)로서 PbS 양자점을 사용함으로써 PEC 전지는 E_{hv}/E_g 비가 3.1을 초과하는 파장에서 $\Phi_{H_2} > 100\%$ 현상을 성공적으로 입증했다(42). 펜타센은 단일항 여기 분열(SEF, singlet exciton fission)의 관련 현상을 두 개의 삼중항(triplet)(45-47)으로 보여준다. 이 현상은 Φ_e 가 160%인 유기 태양 전지(45)와 Φ_e 가 170%인 PbS QD/펜타센 하이브리드 전지(46)를 시연하는 데 사용되었다.

[0087] MEG와 SEF는 고에너지 전자 상태가 2개의 반-에너지(half-energy) 또는 2개의 반-에너지 미만 상태로 전환된다는 점에서 '2달러 지폐를 두 개의 1달러 지폐로 분해하는 것'에 비유할 수 있다. 이와 관련하여, 흡수된 고에너지 광자로 인해 Φ_e 가 100%보다 높아지지만 MEG 및 SEF는 광흡수체에 추가 에너지를 추가하지 않는다. 즉, 광흡수체에 의해 흡수된 총 광자 에너지는 MEG 및 SEF가 발생한 후에도 동일하게 유지되거나 더 작아진다.

[0088] 대조적으로, PEC-DT 물 분해는, 일단 E^5 센터가 흡수된 광자에 의해 생성되면, 고에너지 상태(E^5)의 수에 DT 프로세스를 곱한다는 의미에서 '1달러 지폐를 복수의 1달러 지폐로 증식(multiplying)하는 것'에 비유할 수 있다. 다시 말해, DT 프로세스는 고에너지 상태의 자가-촉매적 자가-증식으로서, 정상적인 PEC 반응에서 생성되는 것보다 더 많은 에너지를 생성한다. 이것을 증명하기 위해 본 발명자는 1시간의 정상 상태 기간 동안 실험적으로 관찰된 H_2 의 양에 대해 광자 및 전기-to- H_2 에너지 전환 효율 η [PETH]를 계산했다(η [PETH]_(obs), 식 3, 표 1).

[0090] [표 1] 정상 상태에서 시간 동안, 광자 및 전기-to-H₂ 에너지 전환 효율, η [PETH]

유입 광자 에너지 (E_{hv} , J)	흡수된 광자의 수 ($\times 10^{18}$)	흡수/ 유입 광자 비율 (%)	Φ_e/Φ_{H_2}	적분된 전하 (쿨롱)	관찰 또는 이론적 정상상태 j_p (mA/cm ²)	인가 포텐셜 (V)	전기 유입 에너지 E_E (J)	총 유입 에너지 (J)	H ₂ 축적량 (mmol)	² H ₂ 에너지 (J)	효율 (%)
20.354	42.5	60	132/195	8.5	2.37	1.23	10.48	30.81	0.06768	16.05	52.10
20.354 ^{*2}	42.5 ^{*2}	60 ^{*2}	100/100 ^{*2}	6.81	1.89 ^{*2}	1.23 ^{*2}	8.38	28.73	0.03530	8.36	29.11 ^{*2}
34.020 ^{*2}	70.5 ^{*2}	100 ^{*2}	100/100 ^{*2}	14.40	4.00 ^{*2}	1.23 ^{*2}	17.71	51.74	0.07459	17.69	34.19 ^{*2}

^{*1}H₂의 Gibbs 자유 에너지 = 237 KJ/cal. ^{*2}이론적 케이스(imagined cases).

[0091]

[0092]

상기에서, 광자 에너지는 광애노드에 의해 흡수된 에너지(E_{hv}^{abs})를 나타내고 전기 에너지(EE)는 $V_{cell} \times j_p \times h$ 로 계산된다. 여기서 V_{cell} 은 작동 전극과 상대 전극 사이에서 측정된 전지 전위(1.23 V)를 나타낸다. 실험 조건에서 $E_{hv} \geq 2.6$ eV인 총 입사 광자 중 60%가 WO₃ 광애노드에 흡수되었다(도 6). 이와 관련하여 WO₃ 광애노드의 E_{hv}^{abs} 는 더 정확하게 E_{60IP}^{abs} 로 표시된다. 위의 내용과 비교하기 위해 (1) 본원의 WO₃ 광애노드로서 E_{hv}^{abs} 가 $E_{hv} \geq 2.6$ eV에 대해 E_{60IP}^{abs} 인 가상의 DT-free(ODT) PEC 광애노드에 대한 이론적 η [PETH] 값도 계산했지만 Φ_e 및 Φ_e 는 기존 최대 100%(100 Φ) [식 4, η [PETH]_(ODT-60IP-100F)로 표시](표 1) 및 (2) 모든 입사 광자를 흡수하는 가상의 광애노드 (E_{100IP}^{abs}) $E_{hv} \geq 2.6$ eV 및 $\Phi_e = \Phi_{H_2} = 100\%(100\Phi)$ 에 제한된다 [식 5, η [PETH]_(ODT-100IP-100 Φ)로 표시됨](표 1):

[0093]

$$\eta[PETH]_{(obs)} = [E_{H_2(obs)} / (E_{60IP}^{abs} + E_E)] \times 100 = 52.1\% \quad (3)$$

[0094]

$$\eta[PETH]_{(ODT-60IP-100\Phi)} = [E_{H_2(ODT-60IP-100\Phi)} / \{E_{60IP}^{abs} + E_{E(ODT-60IP-100\Phi)}\}] \times 100 = 29.1\% \quad (4)$$

[0095]

$$\eta[PETH]_{(ODT-100IP-100\Phi)} = [E_{H_2(ODT-free-EQmax)} / \{E_{100IP}^{abs} + E_{E(ODT-100IP-100\Phi)}\}] \times 100 = 34.2\% \quad (5).$$

[0096]

위의 결과는 수반되는 DT 프로세스(식 3)가 DT가 없는 PEC 반응(식 4)보다 PEC 반응이 79% 이상 H₂ 에너지를 생성하도록 허용한다는 것을 분명히 보여준다. DT의 존재는 또한 $E_g = 2.6$ eV인 PEC 디바이스에 대한 이론적인 최대 H₂ 에너지보다 52.4% 더 많은 에너지를 생산하게 한다. 이 에너지는 1 Sun(AM 1.5) 태양 에너지(식 5)에서 생산할 수 있다.

[0097]

놀라운 DT 프로세스의 구동력은 C⁶-호스트 내에 E⁵-센터의 존재로 인한 국부 구조적 스트레인의 완화이다. 새로 추가된 양의 H₂ 에너지는 분명히 주변 열 에너지에서 비롯된 것이다. 고에너지 E⁵ 상태를 곱하면 결합이 끊어지고 새로운 결합이 형성되는 데 열 에너지가 필요하기 때문이다. 실제, 60°C에서 수행된 실험 결과가 이를 뒷받침한다. DT 프로세스는 기존 결합을 끊고 새로운 결합을 형성하여 주변 열 에너지를 결합 에너지 또는 화학 에너지의 형태로 광애노드에 저장하는 프로세스로 간주될 수 있다. 이 저장된 에너지는 물을 H₂와 O₂로 효과적으로 분해하며, 이는 산에 의해 가속화된다. 이 두 단계는 물을 분해하여 주변 열을 H₂ 에너지로 쉽게 전환한다.

[0098]

PEC-DT와 MEG/SEF의 다른 차이점은 다음과 같다. $E_{hv}/E_g \gg 2$ 의 조건은 MEG에 필수적이지만 PEC-DT에는 필요하지 않다. 예를 들어, PEC-DT의 경우 측정된 IPCE는 $E_{hv}/E_g = 1.14$ 일 때에도 150%였고(도 1C), $E_{hv}/E_g = 1.32$ 일 때 측정된 IPCE는 1,100%였다(도 1E). MEG 및 SEF는 순전히 전자적 전이(transition)이므로 결합 끊기 및 결합

형성을 포함하지 않는다. MEG와 SEF는 높은 Φ_e 를 얻기 위해 태양 전지에 적합하지만 PEC-DT는 그렇지 않다. 대신 PEC-DT는 물 분해에 대해 매우 유망한 반면 MEG/SEF는 PbX QD, QR 및 펜타센이 광 부식에 매우 취약하기 때문에 그렇지 않다. 이것은 왜 Na_2S 가 앞서 언급한 PbS QD-sensitized PEC 전지에서 희생 공여체로 사용되었는지를 설명한다(42). 따라서 PEC-DT는 바이어스된 PEC 반응 동안 주변 열 에너지를 H_2 로 DT 전환하여 식 1($\Phi_{\text{H}_2} > \Phi_e > 100\%$)을 달성하는 전례 없는 새로운 클래스의 방법이다. 실제 풍부한 주변 열은 활용 방법론이 부족하여 그 잠재력이 무궁무진하기 때문에 재생가능 에너지원으로 간주되지 않았다. 이제 본원은 주변 열의 큰 잠재력을 증명하고 바이어스된 PEC-DT 반응을 통해 주변 열을 H_2 에너지로 전환하는 전례 없는 방법을 보여준다.

[0099] 요약하면, ~200%의 Φ_{H_2} 및 150%의 Φ_e 으로 물에서 생성되는 H_2 는 1 Sun 조명 조건 하에서 60°C에서 WO_3 코팅된 FTO 유리, Pt 로드 및 5M H_2SO_4 수용액으로 구성된 바이어스된 PEC 반응기를 사용하여 입증되었다. 바이어스된 PEC 물 분해 동안 암(dark) 조건 하에서 진행되는 DT 수소 생성은 이러한 놀라운 현상을 일으킨다. 본원은 신규하고 유망한 매우 풍부한 재생 에너지원으로서 주변 열의 중요성을 일깨우고 바이어스된 PEC 물 분해를 통해 주변 열을 H_2 로 전환하는 매우 효율적인 방법을 제공한다. PEC-DT 물 분해는 주변 열을 H_2 로 전환하여 빠르게 진행되는 기후 변화를 개선하거나 완화하는 데 도움이 되는 유망한 방법이 될 것으로 예상된다.

[0101] 참고문헌

- [0102] 1. N. S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science*, **351**, 353-365 (2016).
- [0103] 2. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446-6473 (2010).
- [0104] 3. C. Ros, T. Andreu, J. R. Morante, Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxide to protected thin film solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 10625-10669 (2020).
- [0105] 4. O. Khaselev, J. A. Turner, A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Via Water Splitting. *Science* **280**, 425-427 (1998).
- [0106] 5. S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. *Science* **334**, 645-648 (2011).
- [0107] 6. D. G. Nocera, The Artificial Leaf, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 767-776 (2012).
- [0108] 7. M. T. McDowell, M. F. Lichterman, A. I. Carim, R. Liu, S. Hu, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis, The Influence of Structure and Processing on the Behavior of TiO_2 Protective Layers for Stabilization of n-Si/ TiO_2 /Ni Photoanodes for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15189-15199 (2015).
- [0109] 8. S. Wang, G. Liu, L. Wang, Crystal Facet Engineering of Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Rev.* **119**, 5192-5247 (2019).
- [0110] 9. I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* **1**, 0003 (2017).
- [0111] 10. M. R. Nellist, F. A. L. Laskowski, F. Lin, T. J. Mills, S. W. Boettcher, Semiconductor-Electrocatalyst Interfaces: Theory, Experiment, and Applications in Photoelectrochemical Water Splitting. *Acc. Chem. Res.*, **49**, 733-740 (2016).
- [0112] 11. J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, S. Ardo, Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2811-2824 (2015).
- [0113] 12. D. Bae, B. Seger, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, Strategies for stable water

splitting via protected photoelectrodes. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1933-1954 (2017).

- [0114] 13. J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris, T. F. Jaramillo, Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nat. Commun.* **7**, 13237 (2016).
- [0115] 14. P. Dias, T. Lopes, L. Meda, L. Andradea, A. Mendes, Photoelectrochemical water splitting using WO₃ photoanodes: the substrate and temperature roles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5232-5243 (2016).
- [0116] 15. A. Eftekhari, V. J. Babu, S. Ramakrishna, Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrog. Energy.* **42**, 11078-11109 (2017).
- [0117] 16. X. Liu, F. Wang, Q. Wang, Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7894-7911 (2012).
- [0118] 17. J. C. Hill, K. S. Choi, Effect of Electrolytes on the Selectivity and Stability of n-type WO₃ Photoelectrodes for Use in Solar Water Oxidation. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 7612-7620 (2012).
- [0119] 18. J. Y. Zheng, Z. Haider, T. K. Van, A. U. Pawar, M. J. Kang, C. W. Kim, Y. S. Kang, Tuning of the crystal engineering and photoelectrochemical properties of crystalline tungsten oxide for optoelectronic device applications. *Cryst.Eng.Comm.* **17**, 6070-6093 (2015).
- [0120] 19. C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 936-940 (2001).
- [0121] 20. D. D. Qin, C. L. Tao, S. A. Friesen, T. H. Wang, O. K. Varghese, N. Z. Bao, Z. Y. Yang, T. E. Mallouk, C. A. Grimes, Dense layers of vertically oriented WO₃ crystals as anodes for photoelectrochemical water oxidation. *Chem. Commun.* **48**, 729-731 (2012).
- [0122] 21. M. Park, J. H. Seo, H. Song, K. M. Nam, Enhanced Visible Light Activity of Single-Crystalline WO₃ Microplates for Photoelectrochemical Water Oxidation. *J. Phys. Chem. C.* **120**, 9192-9199 (2016).
- [0123] 22. R. A. Pala, A. J. Leenheer, M. Lichterman, H. A. Atwater, N. S. Lewis, Measurement of minority-carrier diffusion lengths using wedge-shaped semiconductor photoelectrodes. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3424-3430 (2014).
- [0124] 23. P. Chakthranont, L. C. Seitz, T. F. Jaramillo, Mapping Photoelectrochemical Current Distribution at Nanoscale Dimensions on Morphologically Controlled BiVO₄. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3702-3707 (2015).
- [0125] 24. S. Zhuiykov, E. Kats, B. Carey, S. Balendhran, Proton intercalated two-dimensional WO₃ nano-flakes with enhanced charge-carrier mobility at room temperature. *Nanoscale.* **6**, 15029-15036 (2014).
- [0126] 25. W. Li, J. Li, X. Wang, J. Ma, Q. Chen, Photoelectrochemical and physical properties of WO₃ films obtained by the polymeric precursor method. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 13137-13145 (2010).
- [0127] 26. M. Yagia, S. Maruyama, K. Sone, K. Nagai, T. Norimatsu, Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured WO₃ platelet film. *J. of Solid Stat. Chem.* **181**, 175-182 (2008).
- [0128] 27. C. Liu, N. P. Dasgupta, P. Yang, Semiconductor Nanowires for Artificial Photosynthesis. *Chem. Mater.* **26**, 415-422 (2014).
- [0129] 28. G. Hågg and A. Magneli, Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 19A, No. 2 (1944).
- [0130] 29. E. Gebert, R. J. Ackermann, Substoichiometry of Tungsten Trioxide; the Crystal Systems of WO_{3.00}, WO_{2.98}, and WO_{2.96}. *Inorg. Chem.* **1**, 136-142 (1966).
- [0131] 30. F. Kaiser, P. Simon, U. Burkhardt, B. Kieback, Y. Grin, I. Veremchuk, Spark Plasma Sintering of

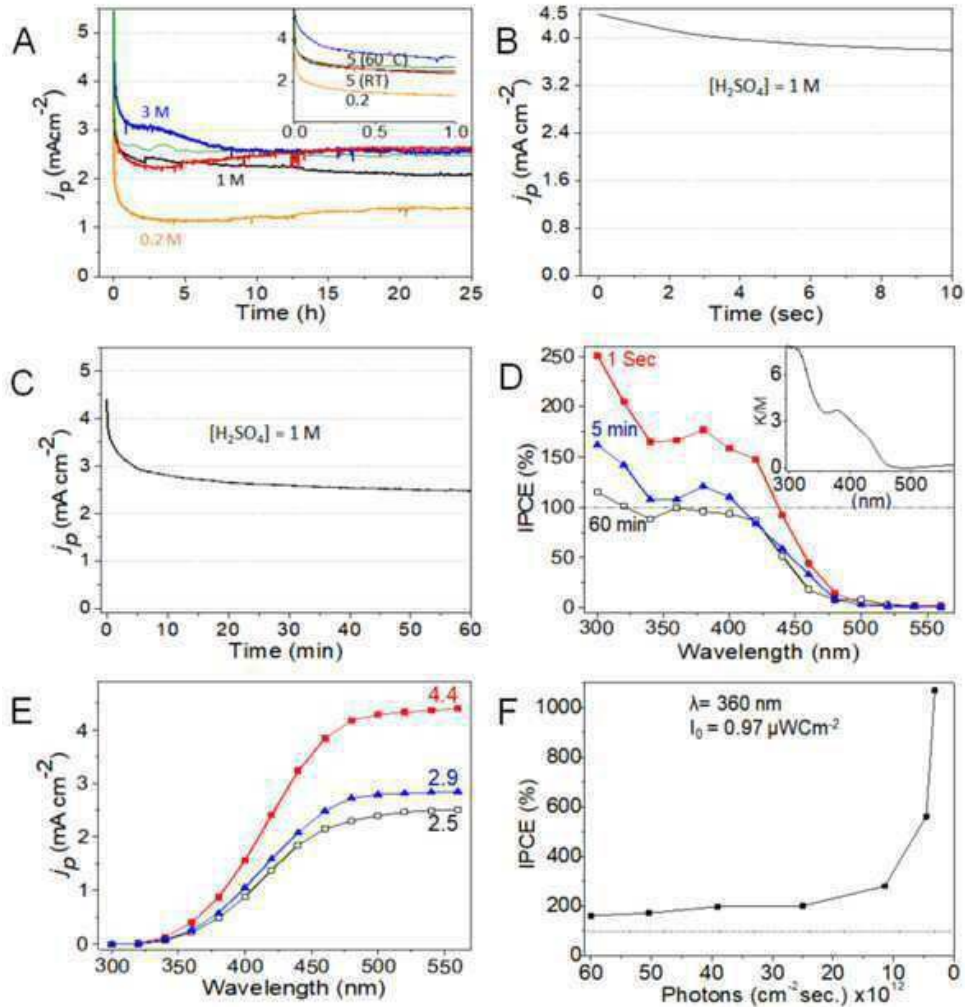
Tungsten Oxides WO_x ($2.50 \text{ \AA} < x \leq 3$): Phase Analysis and Thermoelectric Properties. *Crystals*. **7**, 271(2017).

- [0132] 31. Y. H. Li, P. F. Liu, L. F. Pan, H. F. Wang, Z. Z. Yang, L. R. Zheng, P. Hu, H. J. Zhao, L. Gu, H. G. Yang, Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic water. *Nat Commun*. **6**, 8064 (2015).
- [0133] 32. R. Zhang, F. Ning, S. Xu, L. Zhou, M. Shao, M. Wei, Oxygen vacancy engineering of WO_3 toward largely enhanced photoelectrochemical water splitting. *Electrochimica Acta*. **274**, 217-223 (2018).
- [0134] 33. M. Mansouri, T. Mahmoodi, Ab Initio Investigation on the Effect of Transition Metals Doping and Vacancies in WO_3 . *Acta Physica Polonica Series a*. **129**, 8-14 (2016).
- [0135] 34. A. J. Nozik, Quantum dot solar cells. *Physica E*. **14**, 115-120 (2002).
- [0136] 35. R. D. Schaller, V. I. Klimov, High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601-4 (2004).
- [0137] 36. G. Nair, S. M. Geyer, L. Y. Chang, M. G. Bawendi, Carrier multiplication yields in PbS and PbSe nanocrystals measured by transient photoluminescence. *Physical Review B*. **78**, 125325-10 (2008).
- [0138] 37. J. A. McGuire, M. Sykora, J. Joo, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, Apparent Versus True Carrier Multiplication Yields in Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.*, **10**, 2049-2057 (2010).
- [0139] 38. O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell. *Science* **334**, 1530-1533 (2011).
- [0140] 39. V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent, Colloidal Quantum-Dot Photodetectors Exploiting Multiexciton Generation. *Science*. **324**, 1542-1544 (2009).
- [0141] 40. I. Ka, V. L. Borgne, K. Fujisawa, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, D. Ma, M. A. E. Khakani, Multiple exciton generation induced enhancement of the photoresponse of pulsed-laser ablation synthesized single-wall carbon-nanotube/PbS-quantum dots nanohybrids. *Sci. Rep.* **6**, 20083 (2016).
- [0142] 41. D. K. Hwang, Y. T. Lee, H. S. Lee, Y. J. Lee, S. H. Shokouh, J. Kyhm, J. Lee, H. H. Kim, T. H. Yoo, S. H. Nam, D. I. Son, B. K. Ju, M. C. Park, J. D. Song, W. K. Choi, S. Im, Ultrasensitive PbS quantum-dot-sensitized InGaZnO hybrid photoinverter for near-infrared detection and imaging with high photogain. *NPG Asia Mat.* **8**, e233 (2016).
- [0143] 42. Y. Yan, R. W. Crisp, J. Gu, B. D. Chernomordik, G. F. Pach, A. R. Marshall, J. A. Turner, M. C. Beard, Multiple exciton generation for photoelectrochemical hydrogen evolution reactions with quantum yields exceeding 100%. *Nat. Energy*. **2**, 17052 (2017).
- [0144] 43. L. A. Padilha, J. T. Stewart, R. L. Sandberg, W. K. Bae, W. K. Koh, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, Aspect Ratio Dependence of Auger Recombination and Carrier Multiplication in PbSe Nanorods. *Nano Lett.* **13**, 1092-1099 (2013).
- [0145] 44. N. J. L. K. Davis, M. L. Böhmer, M. Tabachnyk, F. W. R. Rivarola, T. C. Jellicoe, C. Ducati, B. Ehrler, N. C. Greenham, Multiple-exciton generation in lead selenide nanorod solar cells with external quantum efficiencies exceeding 120%. *Nat. Commun.* **6**, 8259 (2015).
- [0146] 45. D. N. Congreve, J. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reusswig, M. E. Bahlke, Sebastian Reineke, Troy Van Voorhis, Marc A. Baldo, External Quantum Efficiency Above 100% in a Singlet-Exciton-Fission-Based Organic Photovoltaic Cell. *Science* **340**, 334-337 (2013).
- [0147] 46. L. Yang, M. Tabachnyk, S. L. Bayliss, M. L. Böhmer, K. Broch, N. C. Greenham, R. H. Friend, B. Ehrler, Solution-Processable Singlet Fission Photovoltaic Devices. *Nano Lett.* **15**, 354-358 (2015).

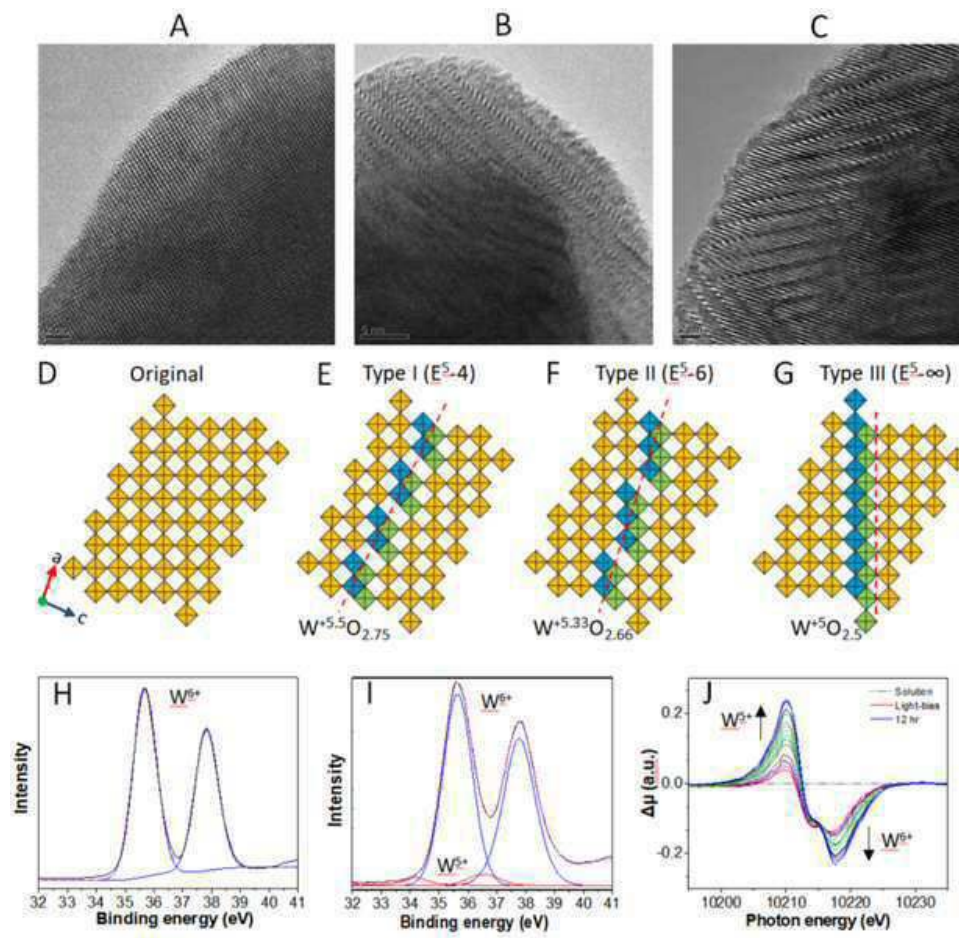
- [0148] 47. L. M. Pazos-Outo[†], J. M. Lee, M. H. Futscher, A. Kirch, M. Tabachnyk, R. H. Friend, B. Ehrler, A SiliconSinglet Fission Tandem Solar Cell Exceeding 100% External Quantum Efficiency with High Spectral Stability. *ACS Energy Lett.* **2**, 476-480 (2017).

도면

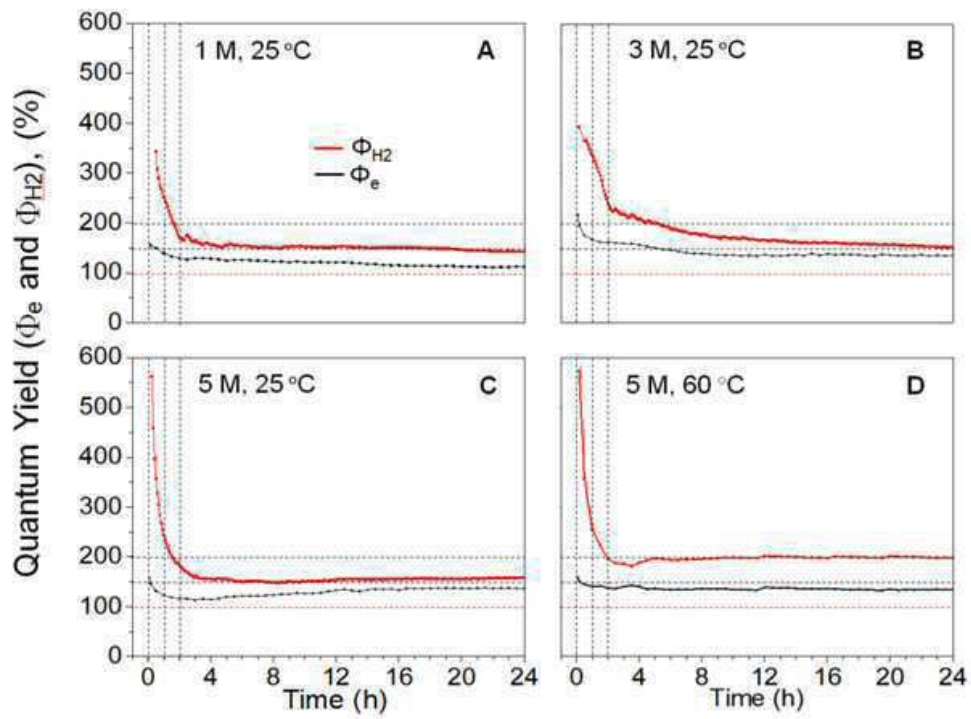
도면1



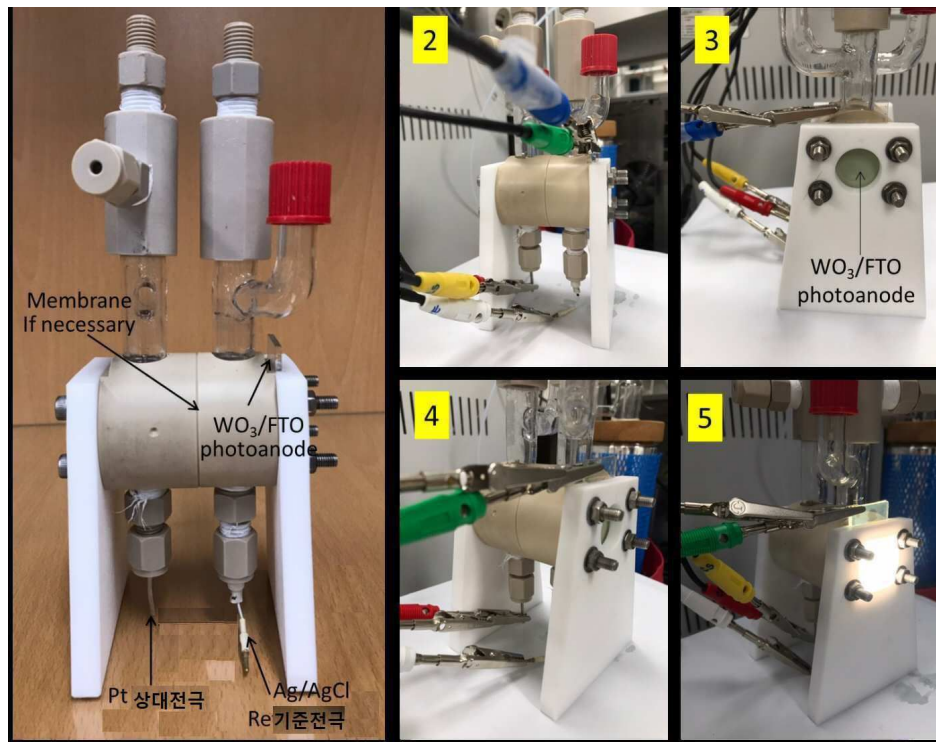
도면2



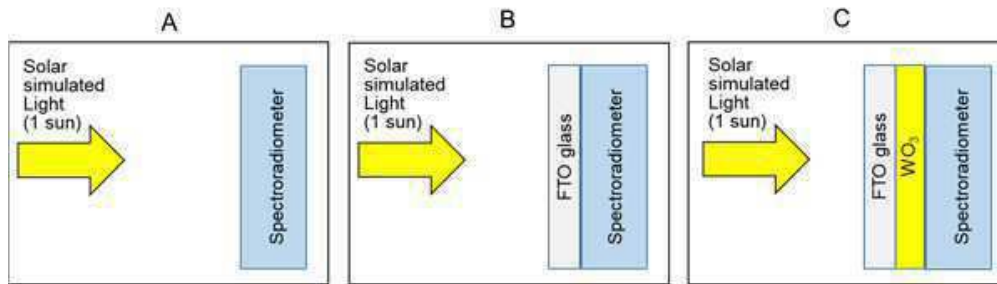
도면3



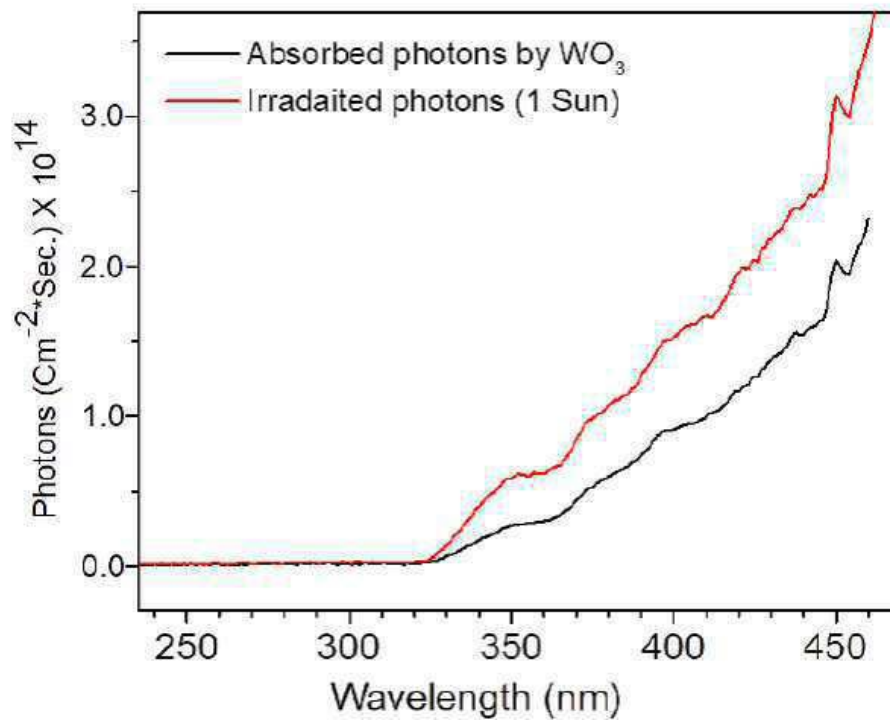
도면4



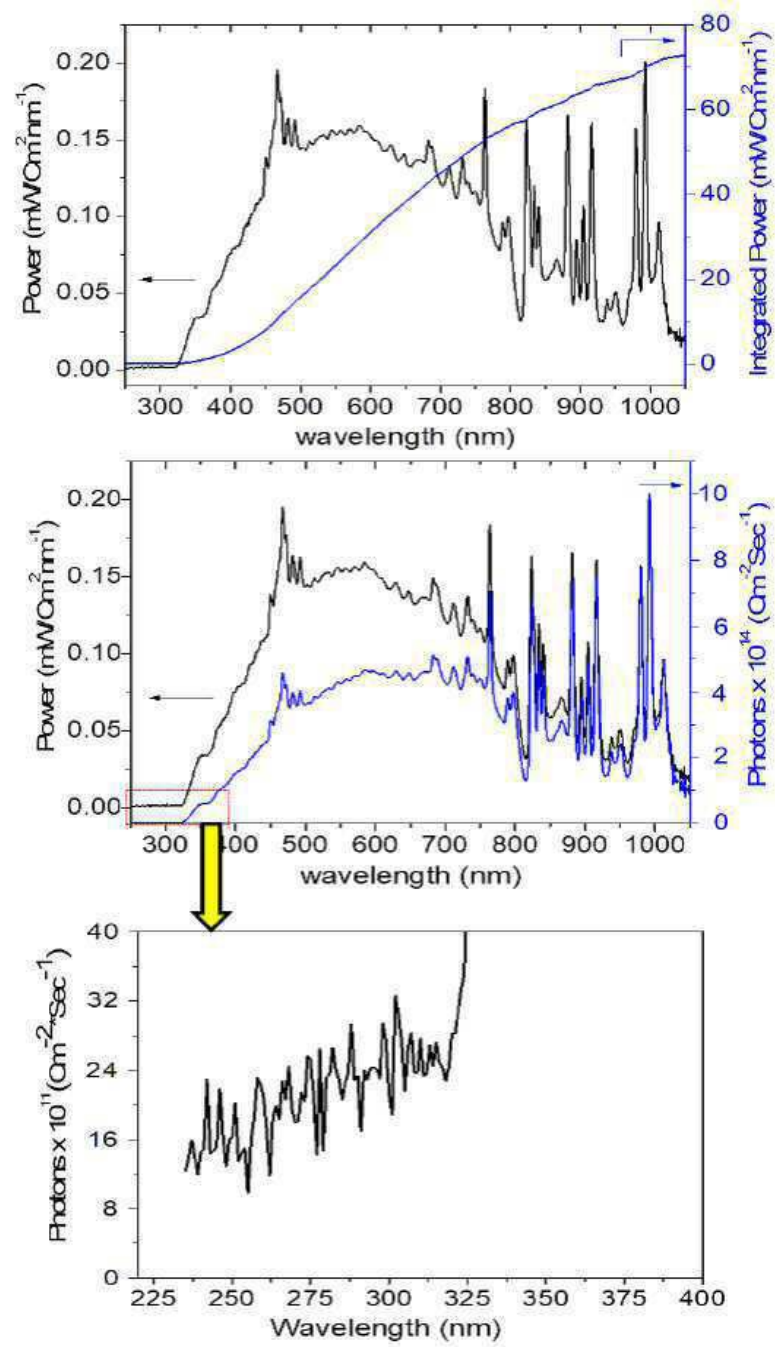
도면5



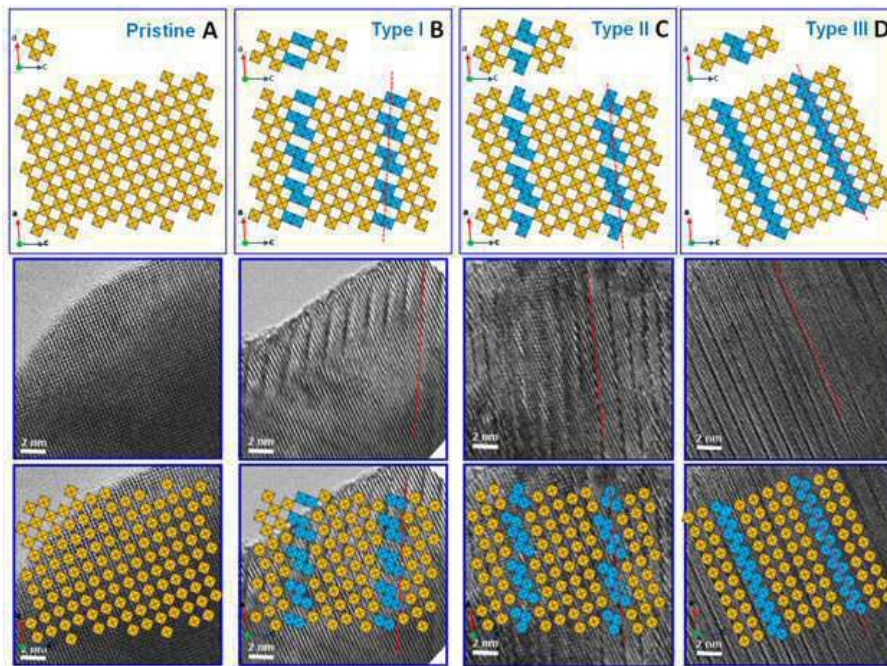
도면6



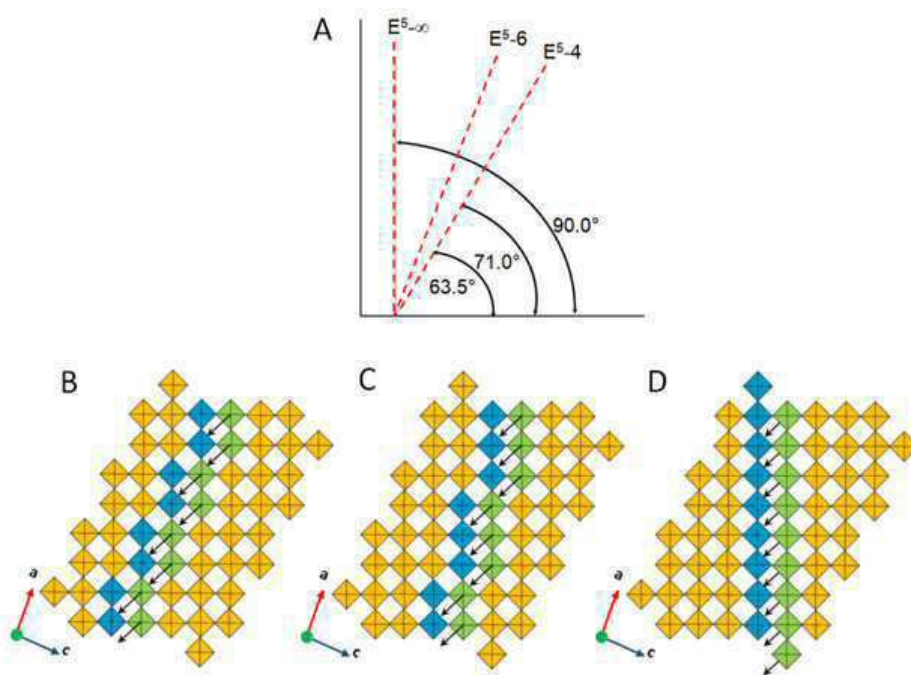
도면7



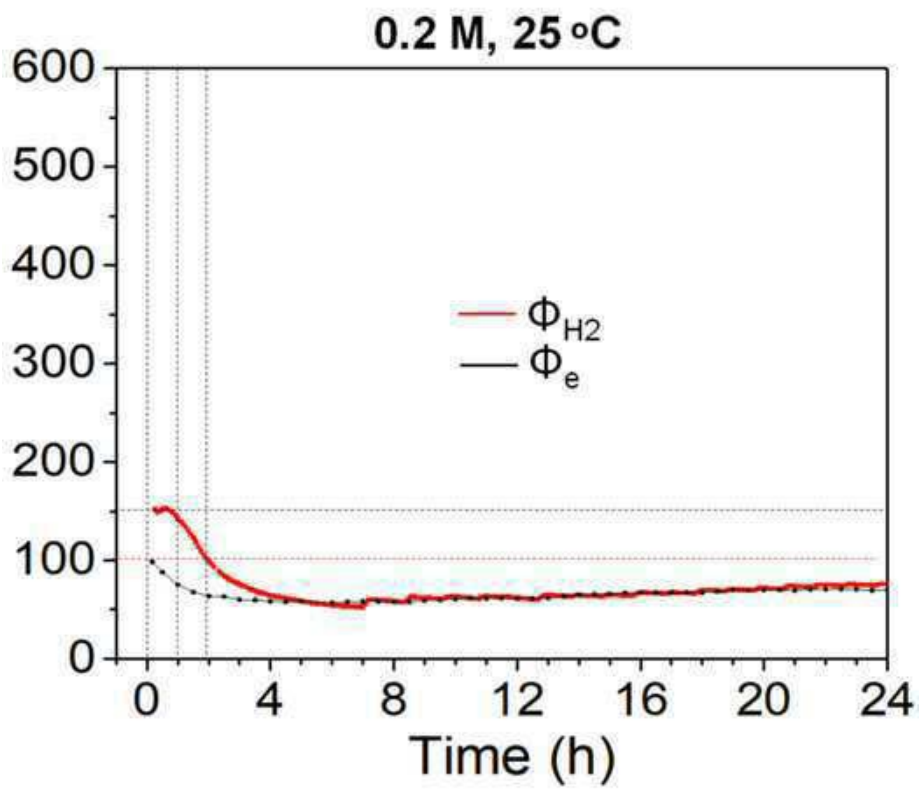
도면8



도면9

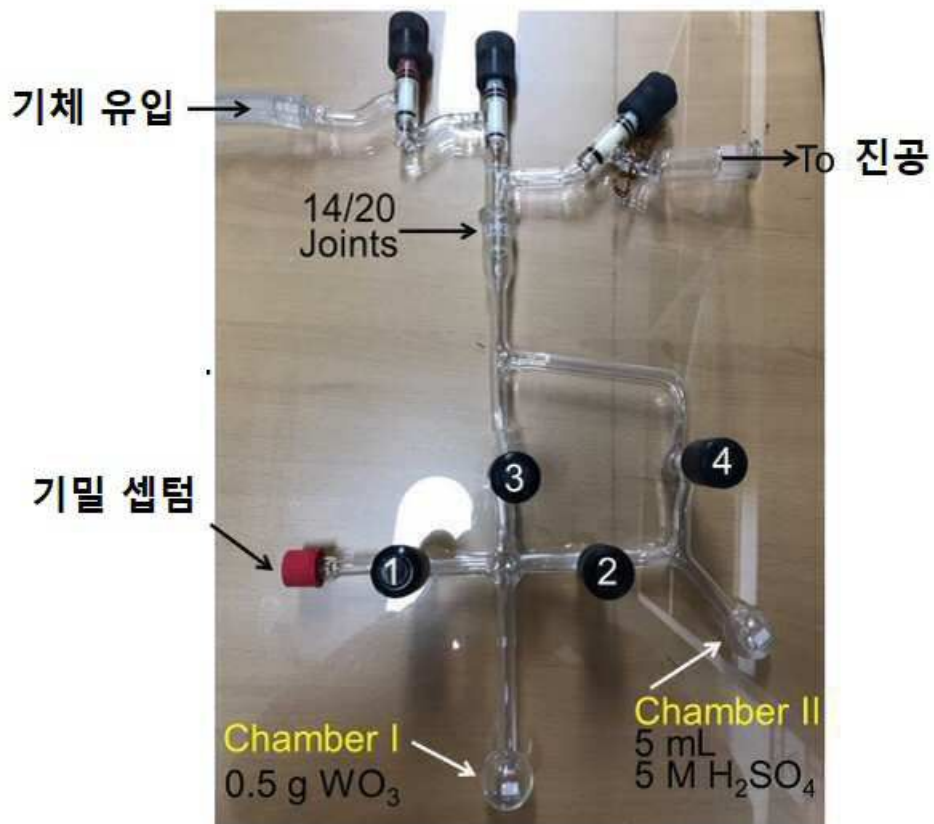


도면10

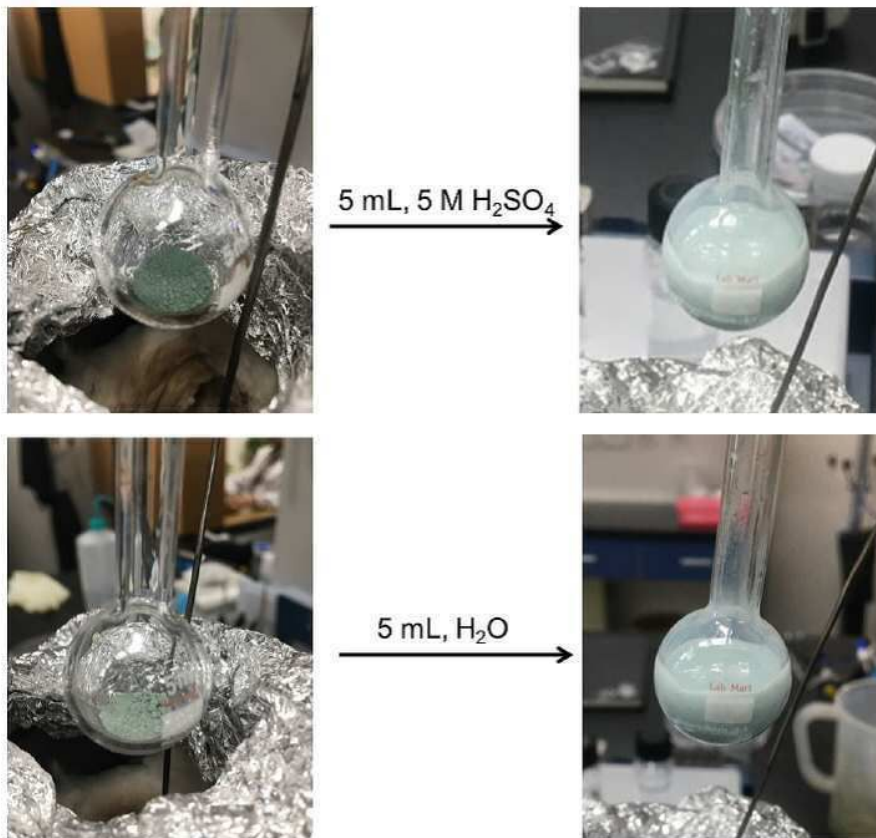


도면11

H_2 로 WO_3 의 환원에 의한 WO_{3-x} 의 인시츄 제조

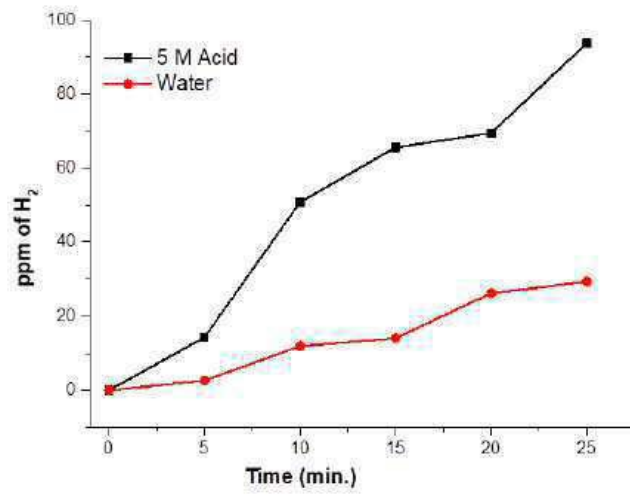


도면12

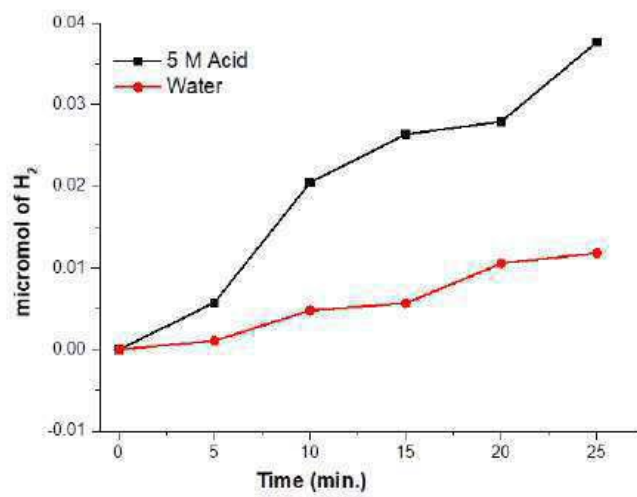


도면13

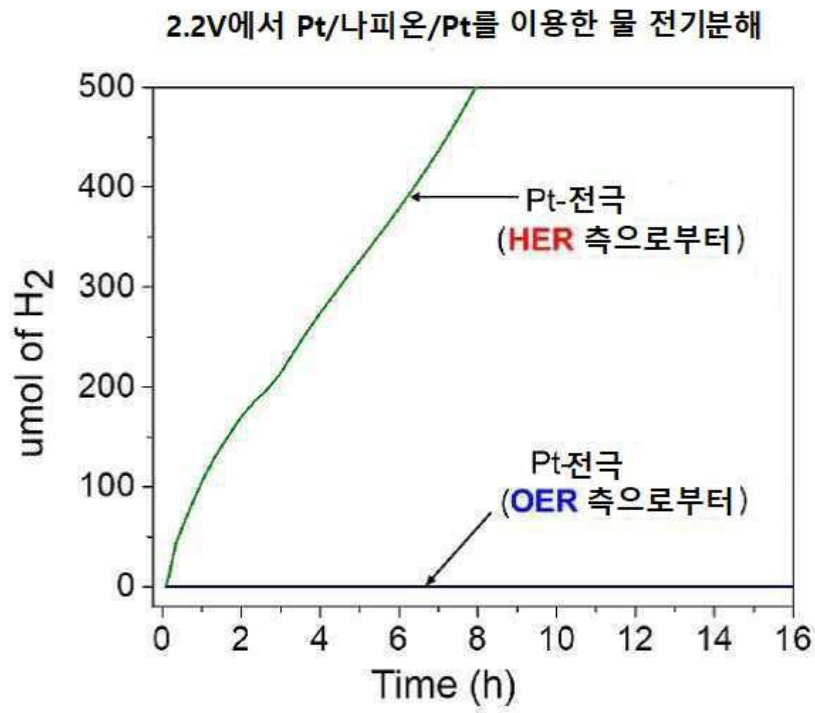
A. In ppm



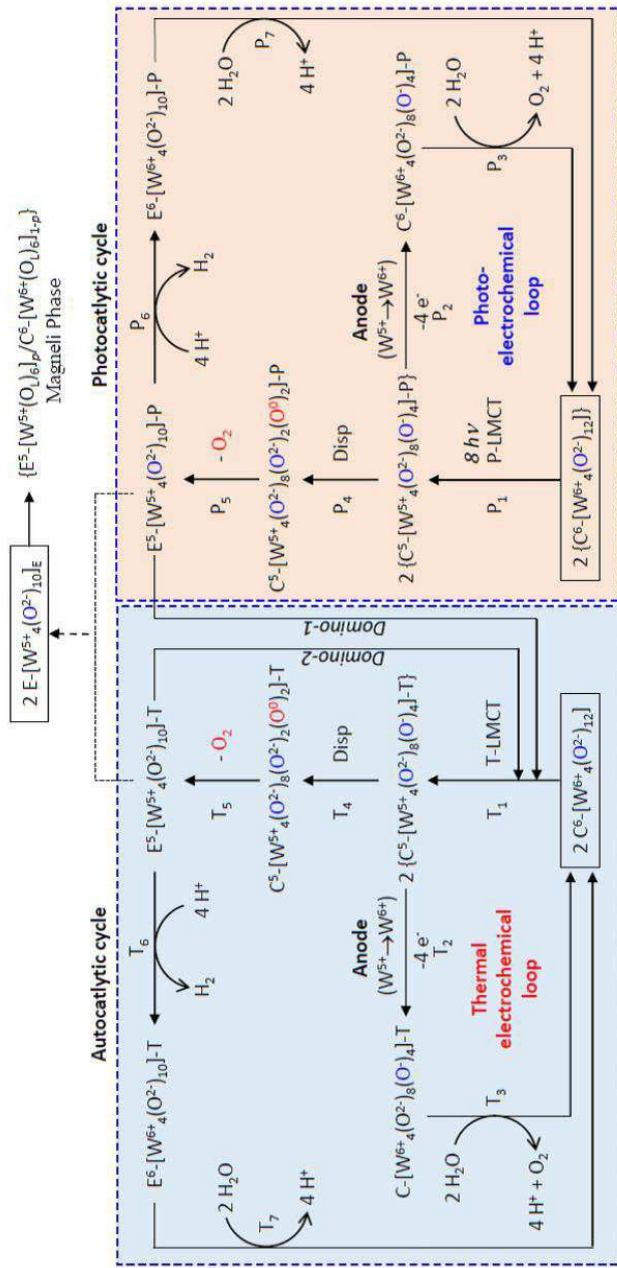
B. In micromole



도면14



도면15



Number of $C^6-[W^{6+}_4(O^{2-})_{12}]$ 의 수는 시간에 따라 일정 수준까지 감소함.

상기 WO₃를 이용한 광전기화학적 물 산화에 대하여 제안된 메커니즘은 C-상 WO₃에서 C+E 혼합상 WO_{3-x}으로의 자발적 구조적 변환을 나타냄.