(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146961
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/051 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/053 (2021.01) *C25B 11/067* (2021.01)
C25B 11/087 (2021.01) *C25B 11/091* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/051 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0042206
(22) 출원일자 2023년03월30일
심사청구일자 2023년03월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강윤찬
서울특별시 강남구 도곡로 306, 104동 802호 (역삼동, 래미안그레이튼)
김태현
서울특별시 관악구 양녕로2길 29, 204호 (봉천동)
(74) 대리인
김종선, 이형석

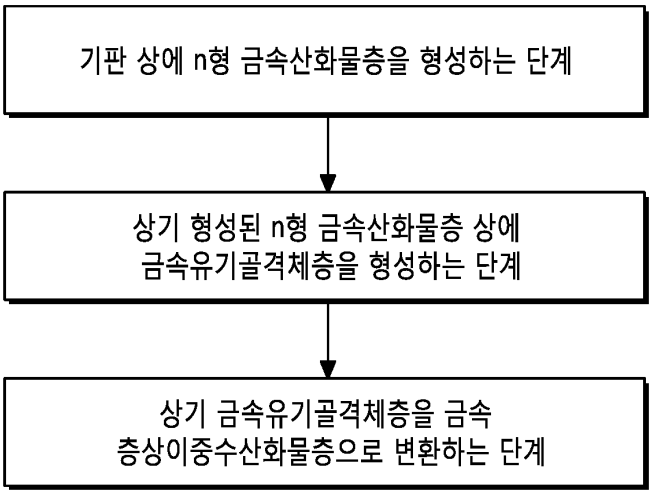
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **물분해용 광전극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기판; 상기 기판 상에 형성된 n형 반도체층; 및 상기 n형 반도체층 상에 형성된 금속 층상이중수산화물층;을 포함하는, 물분해용 광전극 및 이의 제조 방법에 대하여 개시한다. 본 발명의 물분해용 광전극은 고비표면적을 가짐에 따라 물 산화에 대한 높은 표면 반응성을 나타낼 수 있으며, 이종접합을 형성함에 따라 향상된 전기전도도 및 광전극 효율을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C25B 11/053 (2021.01)
C25B 11/067 (2022.01)
C25B 11/087 (2021.01)
C25B 11/091 (2021.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018631
과제번호	ARQ202001445003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	상하수도혁신기술개발사업
연구과제명	사물인터넷 기반 하수관망 복합 수질 및 수량 계측시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.05.22 ~ 2023.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 형성된 n형 반도체층; 및

상기 n형 반도체층 상에 형성된 금속 층상이중수산화물층;을 포함하는, 광전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 n형 반도체층은 티타늄옥사이드(TiO_2), 비스무스바나데이트($BiVO_4$), 인듐옥사이드(In_2O_3), 텅스텐옥사이드(WO_3), 스트론튬티나네이트($SrTiO_3$) 및 헤마타이트(Fe_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질인, 광전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물층은 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+} 및 Ni^{3+}으로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 금속을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물층은 금속유기골격체(Meta-Organic Framework)로부터 형성된 것인, 광전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물층은 CoNi-층상이중수산화물을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 n형 반도체층 및 상기 금속 층상이중수산화물층은 Type Ⅱ 이종접합된 것인, 광전극.

청구항 7

기판 상에 n형 반도체층을 형성하는 단계;

상기 형성된 n형 반도체층 상에 금속유기골격체층을 형성하는 단계; 및

상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계;를 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속유기골격체층은 양전하를 띠는 금속유기골격체를 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 n형 반도체층을 형성하는 단계는 물리적 증착법, 화학적 증착법, 전기증착법 및 라미네이션법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스프레이 코팅법 및 전기도금법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 40 내지 90 분 동안 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 금속유기골격체층은 5 내지 20 nm의 두께로 형성되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계는 용매열합성법, 수열합성법 실온합성법, 이온열합성법 및 초음파화학합성법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물분해용 광전극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 광전기화학식 물분해에 이용 가능한 물분해용 광전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업혁명 이후, 에너지 수요가 급등함에 따라 화석 연료의 사용량이 폭발적으로 증가하고 있는 추세이다. 이러한 화석 연료의 과도한 소비는 질소 산화물, 이산화황, 이산화탄소 및 일산화탄소 등과 같은 유해가스를 대기 중으로 방출시켜 환경오염 및 호흡기 질환 등의 원인이 되며, 이산화탄소의 배출로 인한 지구온난화 문제를 가속화시킨다. 따라서 화석 연료를 대체하기 위한 에너지로 태양광, 풍력, 수소에너지 및 연료전지와 같은 신재생 에너지의 개발이 필요하다. 특히, 수소에너지는 화석 연료에 비해 에너지 밀도(~120 MJ/kg)가 높고 독성이 없으며, 연소 반응에서 공해 물질이 생성되지 않는 친환경적인 청정 에너지 자원으로 분류된다. 수소는 물과 탄화수소에 포함되어 있으며 이 물질들은 지구에서 가장 풍부한 원자다. 따라서 수소에너지는 다양한 공급원에서 대규모로 연속적 생산 및 처리가 가능하여 지속가능한 에너지 자원으로 사용될 수 있다.

[0003] 수소 에너지는 천연 가스의 수증기 변성(steam reforming), 물의 열분해, 물의 전기분해, 광전기화학식 물분해 공정 등과 같은 다양한 방법으로 생산된다.

[0004] 광전기화학식 물분해는 물과 태양 에너지로부터 수소를 생산하기 위한 환경친화적인 접근법으로서, 환경오염 이슈가 증가함에 따라 온실가스 배출을 최소화할 수 있는 광전기화학식 물분해에 대한 관심이 높아지고 있다. 효과적인 물분해를 달성하기 위해 TiO_2, Fe_2O_3, WO_3, ZnO, $BiVO_4$ 등의 다양한 금속 산화물, 특히 n형 반도체가 광음극 소재로서 이용되고 있다.

[0005] 이 중 단사정계(monoclinic schelite) 물질인 $BiVO_4$는 적당한 밴드갭(2.4~2.5 eV)과 자체적인 산화반응이 없으면서 물 산화 반응에 대한 높은 화학적 안정성때문에 광전기화학식 물분해에 탁월한 광흡수체로서 이용되어 왔

다. 그러나, 물 산화에 대한 낮은 전기 전도도와 느린 정공 전달 속도는 전하 수송과 분리를 방해하여, $BiVO_4$의 광전기화학식 물분해 성능을 제한하는 요소로 지적되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, n형 반도체를 포함하는 광전극에서의 낮은 전기 전도도, 낮은 표면 반응성 및 전하 수송과 분리를 개선한 물분해용 광전극 및 이의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 형성된 n형 반도체층; 및 상기 n형 반도체층 상에 형성된 금속 층상이중수산화물층;을 포함하는, 광전극을 제공한다.

[0008] 여기서 상기 n형 반도체층은 티타늄옥사이드(TiO_2), 비스무스바나데이트($BiVO_4$), 인듐옥사이드(In_2O_3), 텅스텐옥사이드(WO_3), 스트론튬티나네이트($SrTiO_3$) 및 헤마타이트(Fe_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질일 수 있다.

[0009] 여기서 상기 금속 층상이중수산화물층은 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+} 및 Ni^{3+}로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0010] 여기서 상기 금속 층상이중수산화물층은 금속유기골격체(Metal-Organic Framework)로부터 형성된 것일 수 있다.

[0011] 여기서 상기 금속 층상이중수산화물층은 CoNi-층상이중수산화물을 포함할 수 있다.

[0012] 여기서 상기 n형 반도체층 및 상기 금속 층상이중수산화물층은 type Ⅱ 이종접합된 것일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상술한 과제를 달성하기 위한 수단으로, 기판 상에 n형 반도체층을 형성하는 단계; 상기 형성된 n형 반도체층 상에 금속유기골격체층을 형성하는 단계; 및 상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계;를 포함하는, 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 여기서 상기 금속유기골격체층은 양전하를 띠는 금속유기골격체를 포함할 수 있다.

[0015] 여기서 상기 n형 반도체층을 형성하는 단계는 물리적 증착법, 화학적 증착법, 전기증착법 및 라미네이션법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0016] 여기서 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 및 전기도금법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0017] 여기서 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 40 내지 90 분 동안 수행될 수 있다.

[0018] 여기서 상기 금속유기골격체층은 5 내지 20 nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0019] 여기서 상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계는 용매열합성법, 수열합성법, 실온합성법, 이온열합성법 및 초음파화학합성법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 물분해용 광전극은 고비표면적을 가짐에 따라 물 산화에 대한 높은 표면 반응성을 나타낼 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 물분해용 광전극은 이종접합을 형성함에 따라 향상된 전기전도도 및 광전극 효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 금속 층상이중수산화물층(예로, CoNi-층상이중수산화물)과 n형 반도체층(예로, $BiVO_4$) 계면의 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 2는 본 발명의 물분해용 광전극의 SEM 및 TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 물분해용 광전극의 제조과정을 나타내는 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 HRTEM 이미지 및 원소분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 XRD 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 TEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 전류밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 전류밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 EIS 분석의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 시간에 따른 전류밀도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 입사 광자-전자 변환 효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0026] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0027] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0029] **<물분해용 광전극>**

[0030] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 형성된 n형 반도체층; 및 상기 n형 반도체층 상에 형성된 금속 층상이중수산화물층;을 포함하는, 광전극을 제공한다.

[0031] 본 발명은 광전기화학(Photoelectrochemical, PEC) 물분해에 이용되는 광전극에 관한 것으로서, 상기 PEC 물분해의 기본 원리는 산화-환원 쌍을 포함하는 전해질에 담긴 광반응성을 갖는 전극에 태양광과 외부 바이어스를 가하여 전기화학반응을 일으키는 것이다. 광전극은 빛을 흡수하여 반응에 필요한 에너지를 생산할 수 있으며, 추가적인 에너지는 외부 바이어스를 통해 가해져 전체적인 물분해 반응이 일어나게 된다.

[0032] 상기 광전극이 n형 반도체일 경우, 광전극에서는 산화반응으로 산소가, 상대전극에서는 환원반응이 유발되어 수소가 발생하게 되며, 광전극이 p형 반도체일 경우, 그 반대의 반응이 일어난다. 외부로부터 인가전압을 가하지 않고 물의 광분해를 진행하기 위해서는 반도체 촉매의 밴드 폭이 물의 전해전압(이론값 1.23V)보다 커야 하고, 가전자대가 물로부터의 O_2 발생전위보다 양의 위치에, 전도대가 H_2 발생전위보다 음의 위치에 있어야 한다. 또한, 물분해 반응이 주로 강산 또는 강염기 용액에서 주로 일어나기 때문에 광촉매의 안정성이 보장되어야 한

다.

[0033] 상술한 조건을 만족하는 상기 n형 반도체층은 티타늄옥사이드(TiO_2), 비스무스바나데이트($BiVO_4$), 인듐옥사이드(In_2O_3), 텅스텐옥사이드(WO_3), 스트론튬티나네이트($SrTiO_3$) 및 헤마타이트(Fe_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 보다 바람직한 예시는 비스무스바나데이트($BiVO_4$)일 수 있다.

[0034] 이에 본 발명자들은 상기 n형 반도체층 상에 금속 층상이중수산화물층을 도입함으로써, 상기 n형 반도체층의 낮은 전기전도도, 낮은 표면 반응성 및 전하수송과 분리를 개선하고자 하였다.

[0035] 상기 층상이중수산화물(layered Double Hydroxides, LDH)은 두 층의 수산화기 사이에 2가 금속과 3가 금속이 포함되어 있어, 층간의 음이온을 교환할 수 있는 2중 층상구조의 물질을 말한다. 여기서 상기 금속 층상이중수산화물층은 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+} 및 Ni^{3+}로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0036] 여기서 상기 금속 층상이중수산화물층은 금속유기골격체(Metal-Organic Framework, MOF)로부터 형성된 것일 수 있다. 다시 말해, 본 발명의 물분해용 광전극은 기판 상에 형성된 n형 반도체층 상에 상기 금속유기골격체를 먼저 형성한 다음, 이를 금속 층상이중수산화물층으로 변환한 것일 수 있다.

[0037] 상기 금속유기골격체는 금속 이온이나 금속을 포함한 뭉치가 유기 리간드로 연결된 다공성 물질을 말하여, 배위고분자의 일종이다. 이러한 금속유기골격체는 큰 표면적, 제어 가능한 기공도 및 조성의 다양성과 같은 특성으로 인해 층상이중수산화물(Layered double hydroxide, LDH)에 적합한 템플릿으로 이용될 수 있다. 상기 층상이중수산화물은 매우 우수한 물산화 촉매일 뿐만 아니라, 상기 금속유기골격체 템플릿에서 기인한 고비표면적을 가지기 때문에, 상기 n형 반도체의 부족한 표면반응을 개선하여 물분해의 효율을 높일 수 있다.

[0038] 상기 금속유기골격체의 종류에 특별히 한정되는 것은 아니며, 상온에서 합성 가능하며, 양전하를 띠는 금속유기골격체라면 그 어떠한 것이어도 무방하다. 상기 금속유기골격체의 구체적인 예로는 Co-ZIF-L 등 일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 층상이중수산화물층은 예컨대, CoNi-층상이중수산화물일 수 있다.

[0040] 반도체에 있어서, 모체를 구성하는 원자가 서로 다른 반도체를 접합시키 구조를 헤테로접합, 다른 말로 이종접합이라 한다. 이종접합에서는 p, n 영역의 밴드 갭 에너지가 다르고 높은 장벽이 형성됨에 따라 캐리어 이동이 거의 일어나지 않으므로 외부에서 캐리어를 제어할 수 있다. 상기 이종접합의 유형은 접합물질 간의 에너지 상태에 따라 3개의 타입으로 나뉘며, 구체적으로 Type Ⅰ, Type Ⅱ 및 Type Ⅲ라 한다. 상기 Type Ⅰ은 넓은 금지대 속에 좁은 금지대가 위치한 경우를 말하며, Type Ⅱ는 밴드단의 한 곳이 상대 쪽 금지대 내에 위치한 경우(Staggered type)를 말하며, Type Ⅲ는 두 반도체의 금지대가 중첩되지 않은 경우(Broken-gap type)를 말한다. 본 발명에서 상기 n형 반도체층 및 상기 금속 층상이중수산화물층은 Type Ⅱ이종접합된 것일 수 있다.

[0041] 도 1은 본 발명에 따른 금속 층상이중수산화물(예로, CoNi-층상이중수산화물)과 n형 반도체(예로, $BiVO_4$) 계면의 에너지 밴드 다이어그램이다. 도 1을 참조하면, 상기 CoNi-층상이중수산화물의 밴드단(E_C)가 상기 $BiVO_4$의 금지대 내에 위치(Staggered type)하여 type Ⅱ 이종접합을 형성한 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 $BiVO_4$와 CoNi-층상이중수산화물은 접합(contact)됨에 따라 둘의 계면에서 내부 전기장이 형성되어, 정공과 전하가 분리됨을 확인할 수 있다.

[0042] 도 2는 본 발명의 물분해용 광전극의 SEM 및 TEM 이미지이다. 보다 구체적으로 도 2a는 본 발명의 물분해용 광전극의 SEM 이미지이고, 도 2b는 본 발명의 물분해용 광전극의 TEM 이미지이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 물분해용 광전극은 n형 반도체층 상에 금속 층상이중수산화물층이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 두께는 약 9.5 ± 3.5 nm로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0043] 상기 금속 층상이중수산화물층의 두께는 상기 금속유기골격체의 두께에 기인하며, 이는 상기 n형 반도체층상에 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계에 있어서, 상술한 단계를 수행하는 시간에 따라 상기 두께의 차이가 발생하게 된다. 상술한 금속 층상이중수산화물층(또는, 상기 금속유기골격체)의 두께에 관한 보다 구체적인 내용은 이하의 <물분해용 광전극의 제조 방법> 및 {실시예 및 평가} 단락에서 상세히 기술하도록 한다.

[0045] **<물분해용 광전극의 제조 방법>**

[0046] 또한, 본 발명은 상술한 과제를 달성하기 위한 수단으로, 물분해용 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0047] 도 3은 본 발명의 물분해용 광전극의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 물분해용 광전극의 제조 방법은 기판 상에 n형 반도체층을 형성하는 단계; 상기 형성된 n형 반도체층 상에 금속유기골격체층을 형성하는 단계; 및 상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0048] 여기서 상기 n형 반도체층을 형성하는 단계는 물리적 증착법, 화학적 증착법, 전기증착법 및 라미네이션법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 기판 상에 n형 반도체층이 형성될 때, 상기 기판 및 상기 n형 반도체층의 성능의 저하를 유발하지 않는 방법이라면, 그 어떠한 것이어도 무방하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 n형 반도체층은 상기 기판 상에 전기증착법을 통해 형성될 수 있다.

[0049] 상술한대로 상기 금속유기골격체층은 양전하를 띠는 금속유기골격체를 포함할 수 있다. 상기 금속유기골격체는 상온에서 합성 가능하며, 양전하를 띠고 있으면 그 어떠한 것이어도 무방하다. 상기 금속유기골격체층을 이루는 금속으로는 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+} 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 금속유기골격체의 구체적인 예시는 Co-ZIF-L일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 여기서 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 딥 코팅법, 스프레이 코팅법 및 전기도금법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속유기골격체층 형성 공정의 용이함 및 공정비용의 저감의 관점에서, 상기 금속유기골격체층은 딥 코팅법을 통해 상기 n형 반도체층 상에 형성될 수 있다.

[0051] 여기서 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 40 내지 90 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 50 내지 70 분, 보다 바람직하게는 55 내지 65 분 수행될 수 있다. 상기 금속유기골격체층을 형성하는 시간을 조절함으로써, 상기 형성되는 금속유기골격체층의 두께를 제어할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 단계를 수행하는 시간이 짧을수록 금속유기골격체층이 얇게 형성되고, 상기 단계를 수행하는 시간이 길수록 금속유기골격체층이 두껍게 형성된다. 따라서, 상기 시간이 40 분 미만으로 수행될 경우, 충분한 양의 금속유기골격체층이 도입되지 않아, 상기 n형 반도체층의 전기전도도, 물 산화에 대한 낮은 표면 반응성 및 전하 수송과 분리가 개선되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 시간이 90 분을 초과하는 경우, 상기 금속유기골격체층이 너무 두껍게 형성됨에 따라, 오히려 상기 n형 반도체층의 광반응 활성을 방해하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속유기골격체층을 형성하는 단계는 40 내지 90 분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0052] 여기서 상기 금속유기골격체층은 5 내지 20 nm의 두께로 형성될 수 있다. 바람직하게는 6 내지 15 nm, 보다 바람직하게는 7 내지 12 nm로 형성될 수 있다. 이러한 두께는 상술한 상기 금속유기골격체층을 형성하는 시간에 기인한 것이다. 상기 금속유기골격체층이 5 nm 미만으로 형성될 경우, 상기 n형 반도체층의 전기전도도, 물 산화에 대한 낮은 표면 반응성 및 전하 수송과 분리가 개선되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 반면에, 상기 금속유기골격체층이 20 nm를 초과하여 형성될 경우, 상기 n형 반도체층의 광반응 활성을 방해하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속유기골격체층은 5 내지 20 nm로 형성되는 것이 바람직하다.

[0053] 여기서 상기 금속유기골격체층을 금속 층상이중수산화물층으로 변환하는 단계는 용매열합성법, 수열합성법, 실온합성법, 이온열합성법 및 초음파화학합성법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0056] **{실시예 및 평가}**

[0057] **<실시예>**

[0058] 실시예 1.

[0059] 기존의 전기증착법을 이용한 합성법을 이용하여 FTO/glass 기판 위에 다공성 $BiVO_4$ 박막을 형성하였다.

[0060] 다음으로 30 mL의 탈이온수에 8.0 mmol의 Co nitrate hexahydrate와 8.0 mmol의 2-메틸이미다졸을 혼합한 후 10분 동안 교반시켜 딥 코팅 용액을 준비하였다. 이후, 딥 코팅 방법을 이용하여 다공성 $BiVO_4$ 박막에 Co-ZIF-L를 코팅하였다. 이 때, 딥 코팅은 60분 동안 실시하였다.

[0061] 다음으로 50 mL의 에탄올에 0.5 mmol의 Ni nitrate hexahydrate를 용해시켰다. 위 용액을 고압 열수 오토 클레이브 반응기에 옮긴 후 Co-ZIF-L가 코팅된 다공성 $BiVO_4$를 배치하였다. 이 후 80 ° C에서 6시간 용매 열 반응을 통해 Co-ZIF-L를 CoNi-층상이중수산화물로 변환하여 CoNi-층상이중수산화물이 코팅된 $BiVO_4$ 전극을 제조하였다 (이하 "실시예 1"이라 함).

[0063] 실시예 2.

[0064] 상기 딥 코팅을 90 분 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 CoNi-층상이중수산화물이 코팅된 $BiVO_4$ 전극을 제조하였다 (이하 "실시예 2"라 함).

[0066] 비교예 1.

[0067] 기존의 전기증착법을 이용한 합성법을 이용하여 FTO/glass 기판 위에 다공성 $BiVO_4$ 박막을 형성하여 BiVO4 전극을 제조하였다 (이하 "비교예 1"이라 함).

[0069] 비교예 2.

[0070] 상기 딥 코팅을 3 분 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, CoNi-층상이중수산화물이 코팅된 $BiVO_4$ 전극을 제조하였다 (이하 "비교예 2"라 함).

[0072] 비교예 3.

[0073] 상기 딥 코팅을 30 분 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, CoNi-층상이중수산화물이 코팅된 $BiVO_4$ 전극을 제조하였다 (이하 "비교예 3"이라 함).

[0075] 비교예 4.

[0076] 기존의 전기증착법을 이용한 합성법을 이용하여 FTO/glass 기판 위에 다공성 $BiVO_4$ 박막을 형성하였다.

[0077] 다음으로 30 mL의 탈이온수에 8.0 mmol의 Co nitrate hexahydrate와 8.0 mmol의 2-메틸이미다졸을 혼합한 후 10분 동안 교반시켜 딥 코팅 용액을 준비하였다. 이후, 딥 코팅 방법을 이용하여 다공성 $BiVO_4$ 박막에 Co-ZIF-L를 코팅하였다. 이 때, 딥 코팅은 60분 동안 실시하여, Co-ZIF-L가 코팅된 $BiVO_4$ 전극을 제조하였다 (이하 "비교예 4"라 함).

[0079] 상기 실시예 및 비교예의 딥 코팅 시간, 형성된 층의 종류 및 두께를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0080]

구분	종류	딥 코팅 시간	두께(nm)
실시예 1	CoNi-층상이중수산화물	60 분	9.5 ± 3.5
실시예 2	CoNi-층상이중수산화물	90 분	19.8 ± 9.1
비교예 1	-	0 분	-
비교예 2	CoNi-층상이중수산화물	3 분	3.2 ± 1.5
비교예 3	CoNi-층상이중수산화물	30 분	5.1 ± 1.6
비교예 4	Co-ZIF-L	60 분	9.0 ± 1.1

[0082] **<평가>**

[0083] **1. 물리적 특성 평가**

[0084] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 HRTEM 이미지 및 원소분석 결과이다. 보다 구체적으로 도 4a는 실시예 1의 TEM 이미지이며, 도 4b 내지 도 4f는 실시예 1에 있어서, 각각 비스무스(Bi), 바나듐(V), 산소(O), 코발트(Co) 및 니켈(Ni)의 분포를 나타낸다. 또한, 흰 점선은 n형 반도체층($BiVO_4$)과 금속 층상이중수산화물층(CoNi-층상이중수산화물) 사이의 계면을 나타낸다. 도 4를 참조하면, Co와 Ni 성분은 대부분 $BiVO_4$의 외부 표면에 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 즉, 상기 금속 층상이중수산화물층이 상기 n형 반도체층 상에 균일하게 코팅되어 있는 것을 의미한다.

[0085] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 XRD 스펙트럼이다. 도 5를 참조하면, 실시예 1에서 CoNi-층상이중수산화물층의 (003) 평면에 해당하는 피크(2Θ = 11.1)가 나타난 것을 확인할 수 있다. 반면에 $BiVO_4$층 상에 Co-ZIF-L을 도입한 비교예 4에서는 상기와 같은 피크의 존재를 확인할 수 없었다. 이를 통하여 실시예 1에서 상기 CoNi-층상이중수산화물층이 딥 코팅을 통하여 결정구조 등의 변화없이 $BiVO_4$층 상에 잘 도입된 것을 확인할 수 있다.

[0086] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 TEM 이미지이다. 보다 구체적으로 도 6a는 비교예 1, 도 6b는 비교예 2, 도 6c는 실시예 1, 도 6d는 실시예 2이다. 도 6을 참조하면, 딥 코팅을 수행하는 시간에 따라 금속 층상이중수산화물의 두께에 차이가 있는 것을 확인할 수 있으며, 상기 딥 코팅 시간이 길수록 상기 금속 층상이중수산화물이 두껍게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0088] **2. 광전극 특성 평가**

[0089] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 전류밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다. 도 7을 참조하면, 비교예 1은 물의 전해전압(이론값 1.23 V)에서 0.77 mA/cm^2의 상대적으로 낮은 광전류 밀도를 보이는 것을 확인할 수 있고, 실시예 1(딥 코팅 시간 = 60 분)은 물의 전해전압에서 가장 높은 2.93 mA/cm^2의 광전류 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 실시예 1의 광전류 밀도값은 비교예 1 대비 약 4배 증가된 값이다. 나아가, 실시예 2(딥 코팅 시간 = 90 분)는 물의 전해전압에서 약 2.5 mA/cm^2의 준수한 광전류 밀도를 나타내긴 하나, 상기 실시예 1에 비해 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 즉, 딥 코팅 시간이 90분을 초과할 경우, 상기 금속 층상이중수산화물이 과도하게 두껍게 형성됨에 따라 n형 반도체층의 광반응 활성을 방해하여 PEC 성능이 감소한 것으로 유추할 수 있다.

[0090] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 전류밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 8을 통하여 물분해 반응이 시작되는 전압값을 확인할 수 있는데, 상기 전압값이 낮은 값을 나타낼수록 촉매 특성이 좋은 것을 의미한다. 도 8을 참조하면, 상기 전압값은 실시예 1에서 가장 낮은 전압값을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 비교예 1에서 가장 큰 전압값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다시 말해, 가장 낮은 전압값을 나타내는 실시예 1에서 촉매 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0091] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 EIS 분석의 결과를 나타내는 그래프이다. 상기 EIS란, Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 임피던스 분광법)을 일컬으며, 교류전압(AC)를 인가

하여 저항값을 측정하는 것이다. EIS 분석의 경우 반원의 크기가 작을수록, 촉매특성이 좋은 것으로 판단할 수 있다. 도 9를 참조하면, 실시예 1에서 가장 작은 반원 크기를 나타내는 것을 확인할 수 있고, 비교예 1에서 가장 큰 반원 크기를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다시 말해, 가장 작은 반원 크기를 나타내는 실시예 1에서 촉매 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0092] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 시간에 따른 전류밀도 특성을 나타내는 그래프이다. 도 10을 참조하면, 실시예 1의 전류밀도는 시간이 지남에도 가장 높은 전류밀도값을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 비교예 1에서 가장 낮은 전류밀도값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 실시예 2 및 비교예 3의 전류밀도값을 비교해보면, 0 내지 200 sec 사이클에서는 두 값이 유사한 전류밀도값을 나타내는 것을 확인할 수 있으나, 사이클이 진행됨에 따라 비교예 3의 전류밀도값은 점진적으로 낮아지나, 실시예 2는 사이클이 진행되어도 약 2.25 mA/cm^2의 전류밀도값을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 물분해용 광전극의 입사 광자-전자 변환 효율을 나타내는 그래프이다. 입사 광자-전자 변환 효율(Incident Photon to electron Conversion Efficiency, IPCE) 스펙트럼은 1.23 V 대 RHE에서 400 nm에서 600 nm까지 평가하여 본 발명의 물분해용 광전극의 광 흡수 및 광활성을 조사하였다. 도 11을 참조하면, 실시예 1은 460 nm의 파장에서 55.9 %로 가장 높은 IPCE를 보였으며, 이는 비교예 1(14.0 %)보다 4배 높은 수치인 것을 확인할 수 있다. 또한 CoNi-층상이중수산화물층이 BiVO 상에 코팅됨에 따라 최대 IPCE(μmax)의 파장이 약 480 nm에서 약 460 nm로 짧은 파장으로 약간 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이는 밴드갭(~2.7 eV)이 큰 CoNi-층상이중수산화물층에서의 광흡수가 전극의 광반응에 기여한 것으로 유추할 수 있다.

[0095] 본 발명의 물분해용 광전극은 고비표면적을 가짐에 따라 물 산화에 대한 높은 표면 반응성을 나타낼 수 있다.

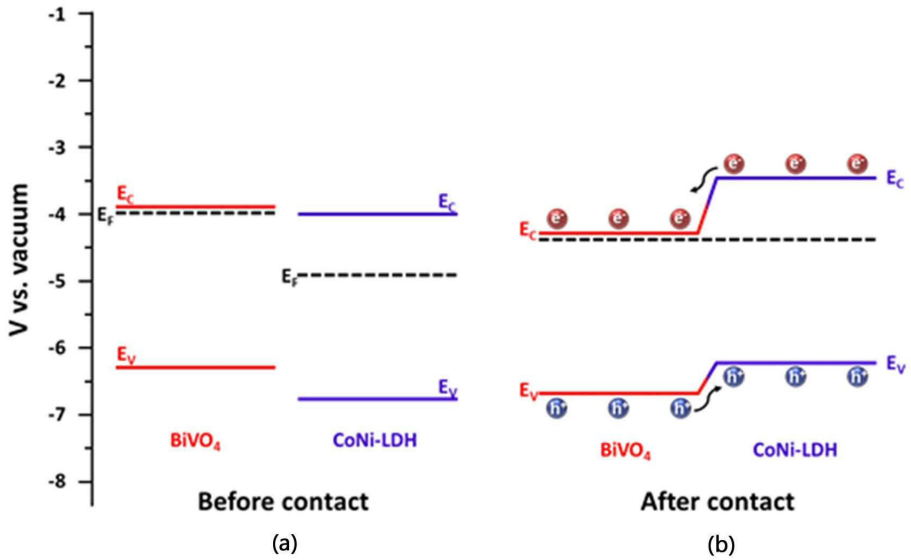
[0096] 또한, 본 발명의 물분해용 광전극은 이종접합을 형성함에 따라 향상된 전기전도도 및 광전극 효율을 나타낼 수 있다.

[0097] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

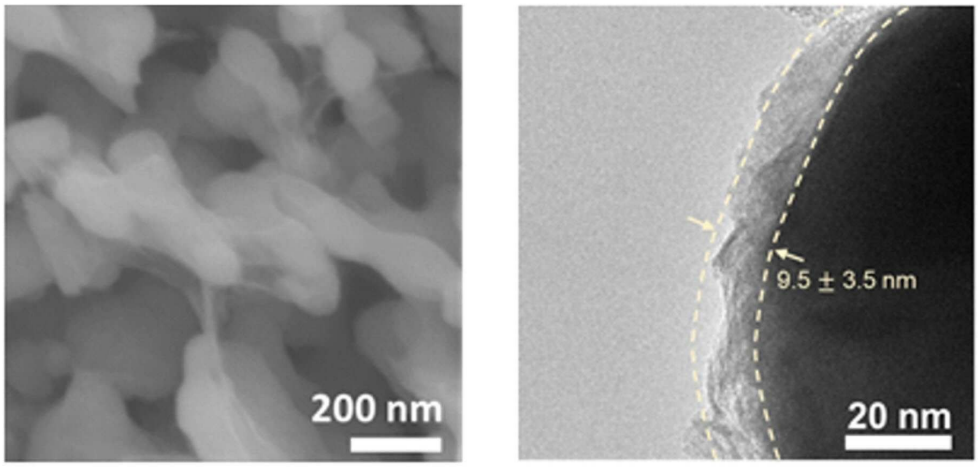
[0098] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

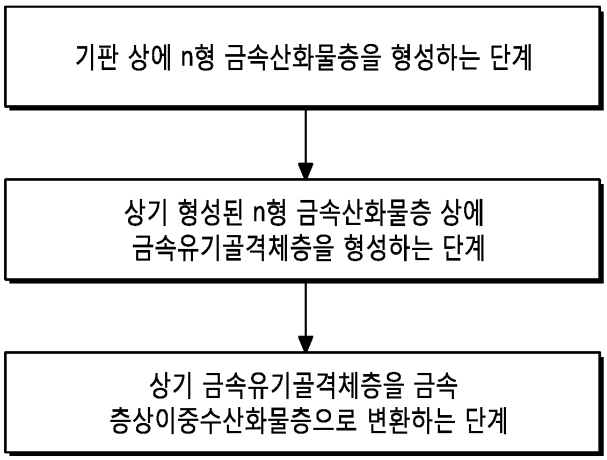
도면1


-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
V vs. vacuum
E_C
E_F
E_V
$BiVO_4$
CoNi-LDH
Before contact
(a)
e^-
h^+
After contact
(b)

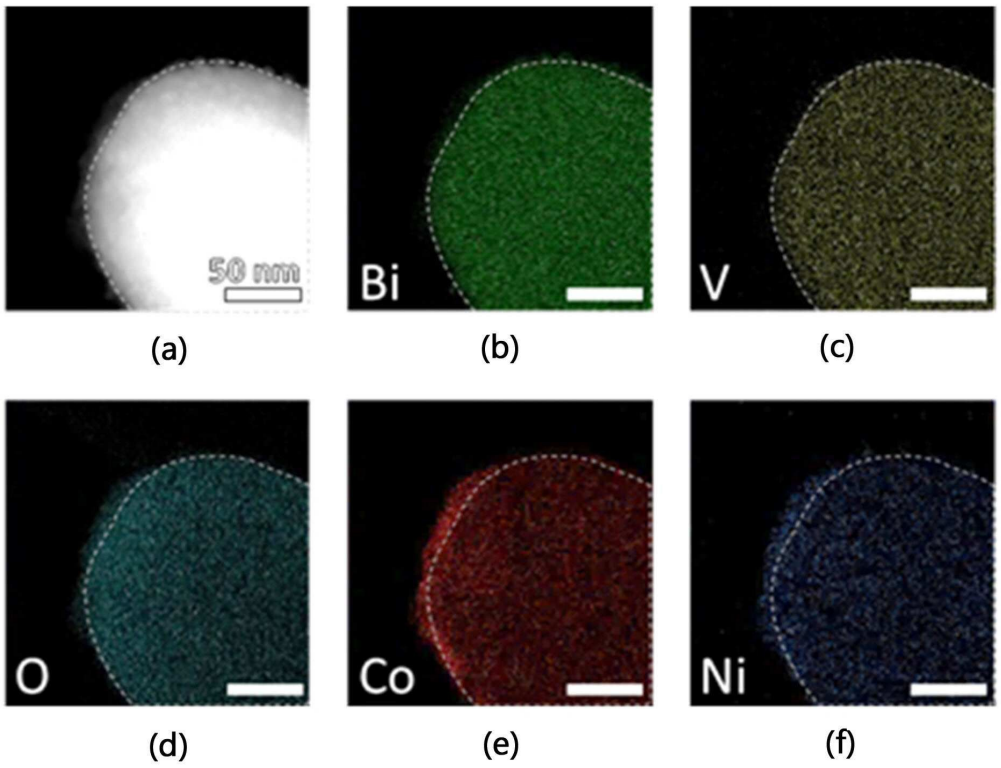
도면2


200 nm
9.5 ± 3.5 nm
20 nm
(a)
(b)

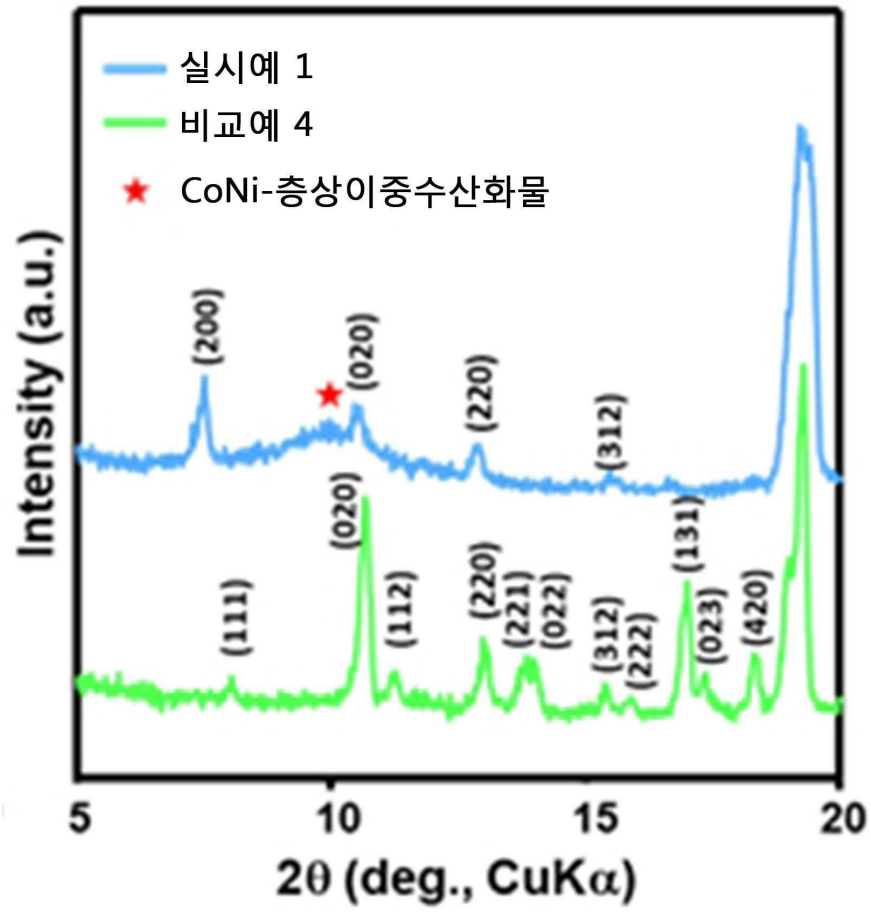
도면3


기판 상에 n형 금속산화물층을 형성하는 단계
상기 형성된 n형 금속산화물층 상에
금속유기골격체층을 형성하는 단계
상기 금속유기골격체층을 금속
층상이중수산화물층으로 변환하는 단계

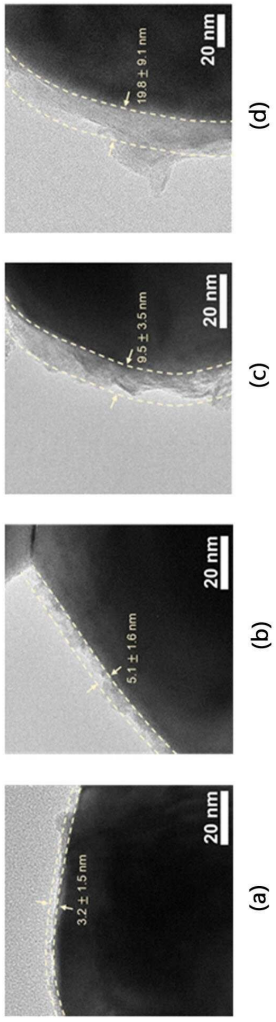
도면4


50 nm
Bi
V
(a)
(b)
(c)
O
Co
Ni
(d)
(e)
(f)

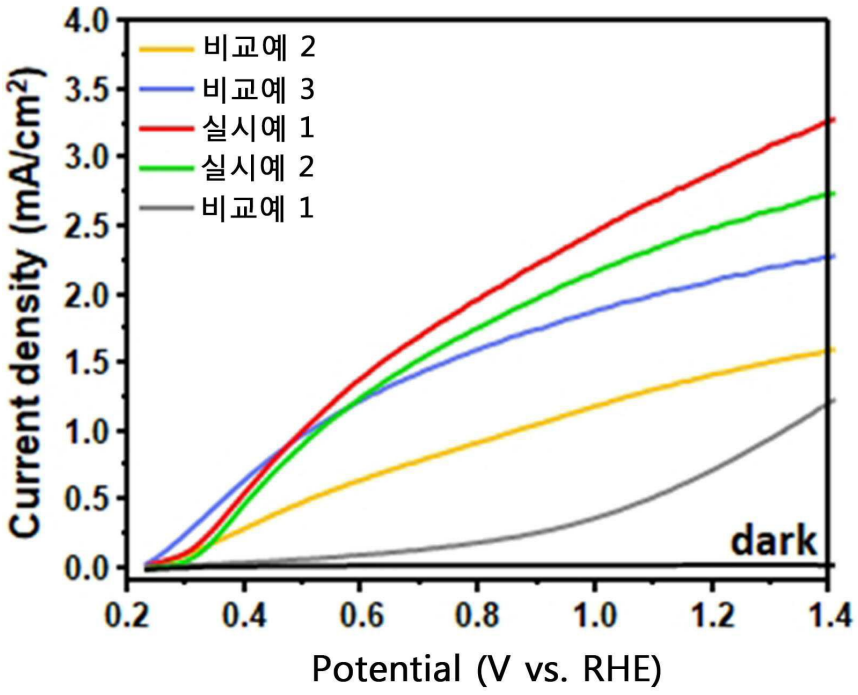
도면5


실시예 1
비교예 4
CoNi-층상이중수산화물
Intensity (a.u.)
(200)
(020)
(220)
(312)
(020)
(111)
(112)
(220)
(221)
(022)
(312)
(222)
(131)
(023)
(420)
5
10
15
20
2θ (deg., CuKα)

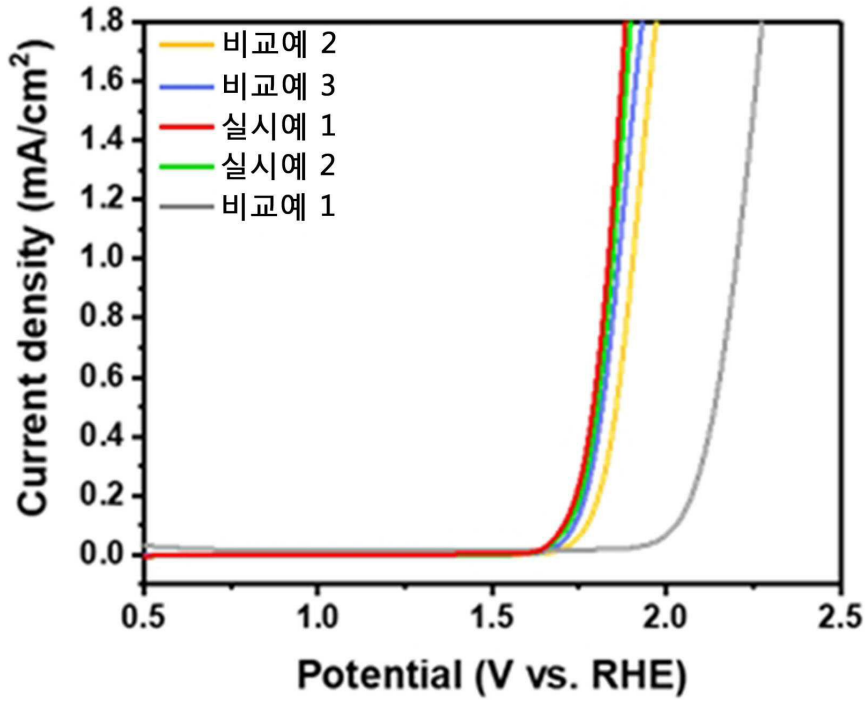
도면6



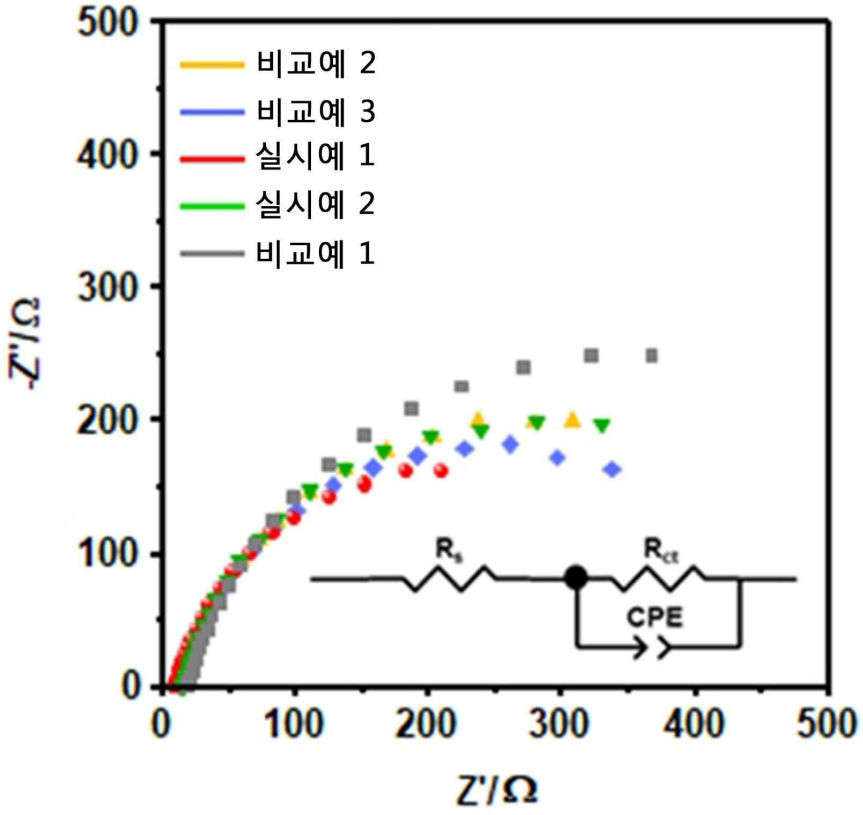
도면7


비교예 2
비교예 3
실시예 1
실시예 2
비교예 1
dark
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4

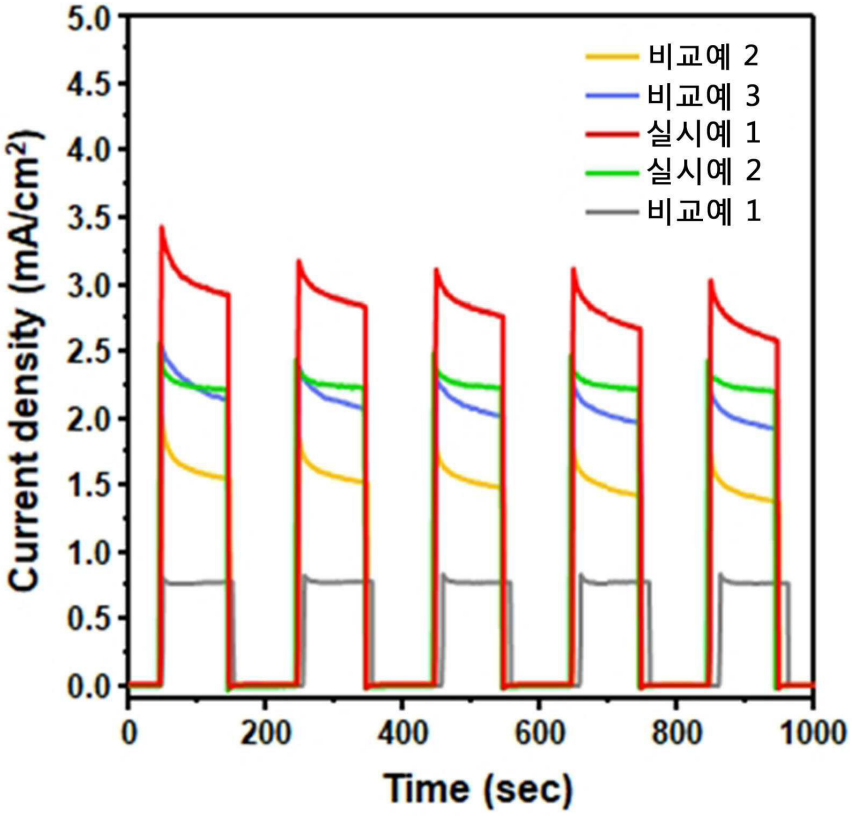
도면8


비교예 2
비교예 3
실시예 1
실시예 2
비교예 1
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

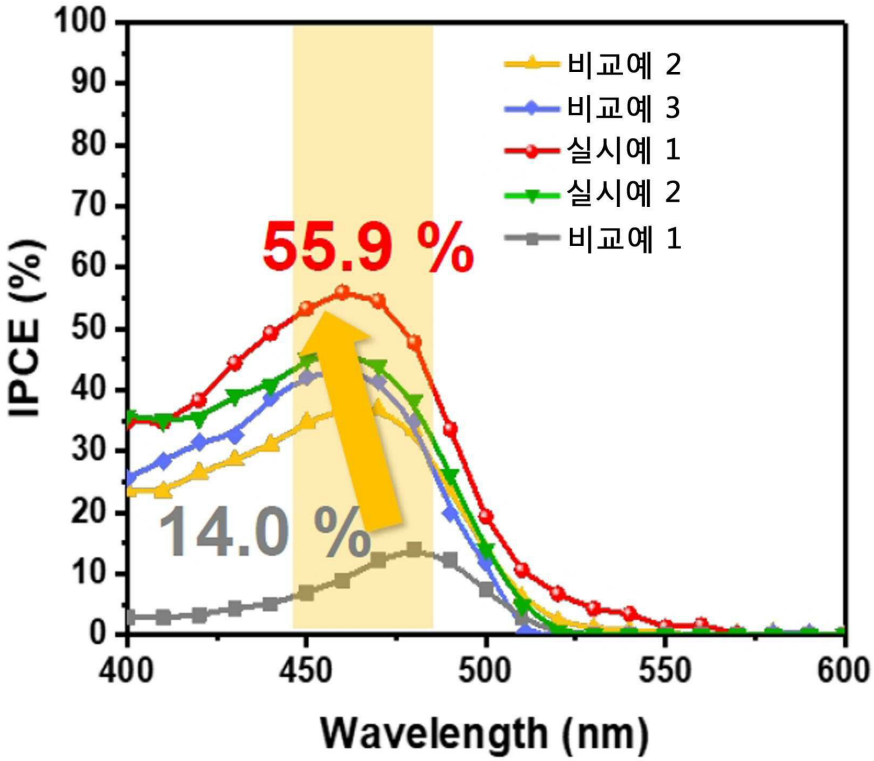
도면9


비교예 2
비교예 3
실시예 1
실시예 2
비교예 1
Z'/Ω
Z'/Ω
R_s
R_{ct}
CPE
0
100
200
300
400
500

도면10


비교예 2
비교예 3
실시예 1
실시예 2
비교예 1
Current density (mA/cm²)
Time (sec)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
0
200
400
600
800
1000

도면11


비교예 2
비교예 3
실시예 1
실시예 2
비교예 1
55.9 %
14.0 %
IPCE (%)
Wavelength (nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600