



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월19일
(11) 등록번호 10-1839819
(24) 등록일자 2018년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/00 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
C25B 3/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 1/003 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0169262
(22) 출원일자 2016년12월13일
심사청구일자 2016년12월13일
(56) 선행기술조사문헌
Jin Hyun Kim등. Nano energy. 2015.05.02.,
vol. 15, pp.153~163
Hye Rim Kim등. Electrochimica Acta.
2015.12.17., 189, pp.252~258
KR1020140068671 A
W02014208026 A1

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강영수
서울특별시 양천구 목동중앙로 67, 101동 802호
(목동, 성원아파트)
김창우
서울특별시 서대문구 신촌로7안길 79, 104A호 (창
천동, 연세힐하우스)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

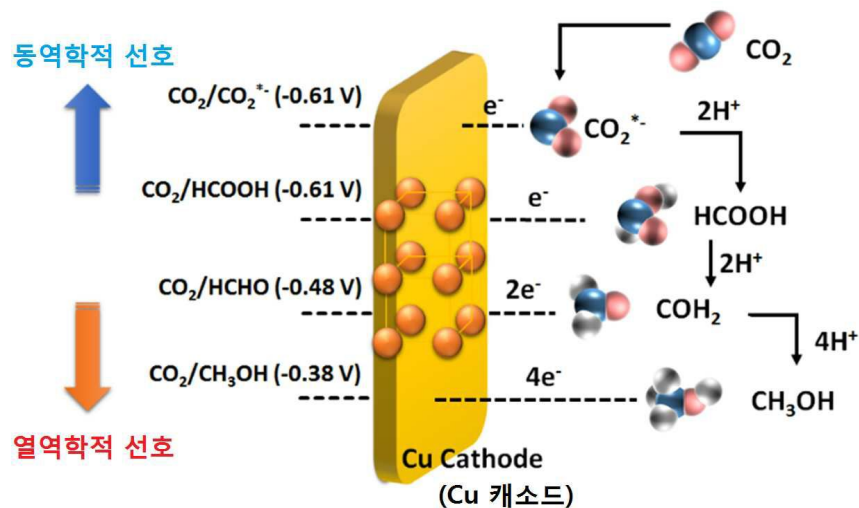
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 환원 장치

(57) 요약

BiVO₄를 함유하는 포토애노드 (photoanode); Cu-함유 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및, 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치로서, 상기 전해질 내로 이산화탄소를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도17



(52) CPC특허분류

C25B 11/0478 (2013.01)

C25B 3/04 (2013.01)

Y02E 60/368 (2013.01)

Y02P 20/135 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029893

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 Morphosynthesis를 이용한 광화학 및 광전기화학적 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345244058

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 BK21 플러스

연구과제명 에너지/정보전자 기반 창의 소재 인력 양성사업팀

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2020.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

투명전극 기재에 (040) 결정면 (crystal facet)을 포함하는 BiVO_4 플레이트가 형성된 포토애노드 (photoanode);
Cu-함유 캐소드 (cathode);
상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및,
상기 분리 멤브레인 양측에 위치된, NaCl을 함유하는 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치로서,
상기 전해질 내로 이산화탄소를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시켜 포름산, 포름알데히드, 및 메탄올을 포함하는 액상의 C_1 연료 물질을 선택적으로 생성하고, CH_4 와 CO의 가스 C_1 물질은 생성되지 않는 것인,
이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 전해질 내로 공급된 상기 이산화탄소가 상기 Cu-함유 캐소드에 흡착되고, 상기 광 조사된 상기 포토애노드에서 생성된 전자가 상기 Cu-함유 캐소드에 공급되어 상기 이산화탄소가 환원되는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 액상 C_1 연료 물질의 선택도 및 수율은 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜에 따라 조절되는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 BiVO_4 를 함유하는 포토애노드, 상기 Cu-함유 캐소드, 및 기준 전극을 포함하는 3-전극 시스템을 포함하는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 광은 태양광 또는 가시광을 포함하는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, BiVO_4 를 함유하는 포토애노드 (photoanode); Cu-함유 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및, 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치로서, 상기 전해질 내로 이산화탄소를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인공 광합성은 태양광을 이용하여 이산화탄소로부터 유용한 화학 연료들을 발생시키는 전환 과정이며 현재 혁신적인 연구 분야이다. 인공광합성과 관련하여, 예를 들어, 대한민국 등록특허 제1590535호 "태양광을 이용한 이산화탄소의 환원 장치 및 환원 방법" 등을 참조할 수 있다. 수소-발생 반응 (HER)과 함께, 천연 광합성을 모방하는 이산화탄소 환원 반응 (CO_2RR)은, $2e^-$, $4e^-$, $6e^-$, 및 $8e^-$ 환원 경로들의 다중 전자 셔틀 (multi electron shuttle)을 통해, 액체 연료들로서 포름산 (HCOOH), 포름알데히드 (HCHO), 메탄올 (CH_3OH), 및 에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)을 생성하고, 가스-상태의 생성물들로서 일산화탄소 (CO) 및 메탄 (CH_4)을 생성한다. 이러한 가스들은 온도 변화에 대한 이들의 포텐셜 기여도로 인해 바람직하지 않은 생성물들임에도 불구하고, CO_2RR 에 의해 생성되는 액체 생성물들은 이들의 높은 에너지 밀도 때문에 특히 매력적이고 고-부가가치를 가지는 화학 물질들이다. 대체로, 상기 CO_2RR 은 에너지 흡수성 반응이고 ($\Delta G^\circ > 0$), 광자 및 전자 생성을 위한 물-분해 반응 및 고-부가가치의 화학 연료들을 발생시키기 위한 자발적인 물질-전달 (mass-transfer) 반응들을 포함하는, 순차적으로 진행되는 연쇄 과정들을 수반한다. 본원에서는, 분자적/이종 광촉매를 이용하는 광화학적 (PC) 환원 반응, 전해질 셀에 의한 전기화학적 (EC) 환원, 및 반도체성 광전극에 의한 광전기화학적 (PEC) 환원에 기반한, 높은 선택도 및 수율을 가지는 CO_2RR 의 개발을 시도하였다. CO_2RR 에 대한 컴퓨터를 이용한 조사들 및 동역학적 분석들로부터 얻은 유용한 통찰은, 열역학적 측면에서 제안되고 재검토되어 왔다. 제 1-전자-전달 반응이 가장 높은 활성화 에너지 배리어를 보유하였으며, 선형 CO_2 분자를 구부러진 CO_2 라디칼 음이온으로 변환시켰다. 나아가, 생성물 선택도는 상기 반응의 각 단계의 CO_2 및 중간 물질들의 열역학적/동역학적 파라미터들에 의존적이다. 따라서, 인공 광합성을 위한 CO_2RR 의 바람직한 선택도 및 효율을 달성하기 위해 광촉매들 및 디바이스들을 개발하고 설계하는 것이 시급하게 요구된다.

[0003] 하기 방정식 (1) 내지 (5)에 나타내어진 상대적으로 낮은 산화-환원 포텐셜들 (pH 7에서 표준 수소 전극인 [NHE] 대비)을 고려할 때, CO_2RR 의 광자-보조 다중 전자 셔틀 과정 (즉, 원-포트 환원 과정)은 주로 더 높은 에너지를 선호한다:

[0004] (1) $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = -0.52 \text{ V}$

[0005] (2) $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH} \quad E^\circ = -0.61 \text{ V}$

[0006] (3) $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = -0.51 \text{ V}$

[0007] (4) $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = -0.38 \text{ V}$

[0008] (5) $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = -0.24 \text{ V}$

[0009] 대기 조건들 하에서 속도-결정 단계에 대한 상대적으로 낮은 활성화 에너지 배리어를 구동하기 위하여 풍부한 전자 및 정공 쌍들을 이용하는 다중-양성자-보조 전자-전달 반응이 최근 제안되었음에도 불구하고, 상기 CO₂RR은 열역학적으로 및 동역학적으로 여전히 난점들이 있다. 상기 CO₂RR과 관련된 주된 관건들은 이들의 생성물들에서 요구되는 높은 선택도 및 패러데이 효율을 포함한다. 이러한 요구들을 충족시키는 것은, 촉매의 촉매적 활성화, 전극에 인가된 바이어스 포텐셜, 이온 종들의 유전 상수들, 전해질 용액 내의 국지적 pH 값, 및 반응기 내의 CO₂ 농도에 의존적이다. EC 시스템을 이용하여, Bocarsly 그룹은 제 1-전자-전달 반응의 활성화 에너지를 더 낮추기 위한 촉매로서 피리딘을 사용하는 메탄올-생성 반응을 위한 메커니즘을 제안하였다. 나아가, Jaramillo 그룹에 의해 EC 시스템에서 CO₂RR 생성물들 16 종이 확인되었다. EC/PEC 시스템들에서, 전극은 결과적인 선택도 및 효율을 결정하는데 있어 결정적인 역할을 수행한다. 실험 과정들에서 사용된 금속 전극들 중에서, 오직 구리 (Cu)만이 포름산, 포름알데히드류, 및 알코올류를 CO₂RR을 통한 주 생성물들로서 생성하는 활성화된 금속 전기촉매였다. 그러나, 안정적인 CO₂ 분자로의 직접적인 전하 전달을 달성하는 것이 높은 오버포텐셜을 위해 요구된다. 공정의 경쟁성 때문에, 수소 발생은 전체적으로 낮은 에너지-전환 효율의 결과를 초래한다. 따라서, 요구되는 높은 오버포텐셜 및 Cu 전극의 선택도를 조절하기 위해 결정적인 CO₂RR 반응의 파라미터들에 대한 이해 부족이 상기 시스템의 폭넓은 응용에 대한 큰 장애가 된다. Cu 캐소드들에서의 CO₂ 전기환원의 주 탄화수소 생성물들은 메탄 및 에틸렌이며, 메탄올 형성은 미미한 것으로 보고되어 왔다. 성공적인 집광 및 전하-분리 및 수송 반응들을 통해, PEC 디바이스들은 직접적인 반도체/액체 계면 및 태양 연료 생성을 위해 적합한 에너지론들을 제공한다. 구체적으로, 커플링된 포토애노드|포토캐소드 시스템은 0.14%의 태양 에너지-전환 효율을 보유하는 것으로 보고되었다. CO₂RR에 대한 이처럼 대단한 접근들에도 불구하고, 액체 상의-유용한 화학 연료들에 대한 선택도, 수율, 및 패러데이 효율은 아직 해결해야 할 과제들로서 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에, 본원은 이산화탄소를 광전기화학적으로 환원시켜 높은 선택도 및 높은 수율로 탄소-함유 연료 물질들을 생성하기 위한 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치를 제공하고자 한다.

[0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원의 제 1 측면은, BiVO₄를 함유하는 포토애노드 (photoanode); Cu-함유 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및, 상기 분리 멤브레인 양측에 위치한 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치로서, 상기 전해질 내로 이산화탄소를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 일 구현예에서는 상기 생성물들의 선택도 및 수율이 CO₂-환원 포텐셜의 크기 (magnitude)에 의존적이라는 것을 관찰하였다. 본원의 일 구현예에서는 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 환원 포텐셜을 조절함으로써 NaCl 전해질에서 CO₂RR을 구동하기 위한 040-BVO의 이용을 입증하였다. 본원의 일 구현예에서 조사된 환원 포텐셜 조절은 포름산 및 알코올류를 생성하기 위한 통합된 과정의 개발에 대한 과학적 의미를 암시한다. 본원의 일 구현예를 통해 확인되는 바에 따르면, 낮은 포텐셜들에서는 동역학적으로 우세한 생성물들이 우세할 수 있는 반면, 높은 포텐셜들에서는 열역학적으로 안정한 생성물들이 우세할 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 시스템은 태양 연료 생성물 선택도를 제공하며, 포름알데히드에 대해 높은 패러데이 효율을 달성하게 한다 (상기한 바이어스에서 패러데이 효율들은 포름산에 대해 62%, 포름알데히드에 대해 85%, 메탄올에 대해

8%, 에탄올에 대해 6%임). 본원에서 보고된 상기 결과들은 다른 접근법들에 비해 인공 광합성을 통한 CO₂RR 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되며, CO₂RR의 높은 선택도 및 효율에 대한 유용한 통찰을 제공한다. 본원의 실험 결과들은 인공 광합성을 통해 선택적 및 효율적으로 태양 연료들을 생성하기 위한 가장 실현 가능한 전략을 제시한다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1a 내지 도 1d는, 본원의 일 실시예에 따른 (040)-결정면 설계된 BiVO₄ 포토애노드의 개략도 및 현미경 관찰 이미지들로서, 도 1a는 개략도, 도 1b는 전형적인 SEM 이미지, 도 1c는 TEM 이미지, 도 1d는 SAED 패턴이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 XRD 패턴들을 나타낸 것으로서, (a)는 (040)-결정면 설계된 BiVO₄ 필름의 XRD 패턴이고, (a)의 삽도는 040-BVO의 전형적인 이미지를 나타낸 것이며, (b)는 BiVO₄ 시드 층의 XRD 패턴이고, (b)의 삽도는 시드 층의 전형적인 이미지를 나타낸 것이며, (c) FTO 기재의 XRD 패턴이다.

도 3a는, 본원의 일 구현예에 따라 040-BVO-구동되는 PEC CO₂ 환원의 개략도를 나타낸 것이고, 도 3b는, 본원의 일 구현예에 따른 화학적 연료들의 태양광-기반 생성을 위한 PEC CO₂-환원 반응기를 나타낸 것이다.

도 4a 내지 도 4d는, 본원의 일 실시예에 따른 CBM 및 VBM 계산의 근거가 되는 데이터들로서, 도 4a는 밴드갭 계산을 위해 참조된 자외선-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 4b는 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 4c 및 도 4d는 각각 UPS 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

도 5a는, 본원의 일 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템의 광반응 결과 수득된 I-V 곡선을 나타낸 것이고, 도 5b는, 본원의 일 실시예에 따라 CO₂-버블링된 전해질 내에서 0.75 V (RHE 대비, 흑색), 0.90 V (적색), 1.10 V (청색), 및 1.35 V (녹색)에서 수득된 I-t 곡선들을 나타낸 것이며, 도 5c는, 본원의 일 실시예에 따라 Cu 캐소드의 CV 곡선 (LSV, 적색; CO₂ 퍼지됨, 흑색; N₂ 퍼지됨)을 나타낸 것이고, 도 5d는 본원의 일 실시예에 따라 수득된 PEC CO₂RR의 생성물들의 시간-의존적 정량 분석 결과를 나타낸 것이다 (녹색; 0.90 V에서의 포름알데히드, 적색; 0.75 V에서의 포름산, 흑색; 1.35 V에서의 메탄올, 청색; 1.35 V에서의 에탄올).

도 6a 내지 도 6c는, 본원의 일 실시예에 따라 수득된 PEC CO₂RR의 생성물들의 ¹H NMR 스펙트럼들의 표준 검정 곡선들을 나타낸 것으로서, 도 6a는 메탄올에 관한 것이고, 도 6b는 에탄올에 관한 것이며, 도 6c는 포름산에 관한 것이다.

도 7a 내지 도 7d는, 본원의 일 실시예에 따른 GC 스펙트럼들의 표준 검정 곡선들을 나타낸 것으로서, 도 7a는 메탄올 (흑색), 에탄올 (청색), 포름알데히드 (적색)의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 7b 내지 도 7d는 각각, 메탄올, 에탄올, 및 포름알데히드의 GC 스펙트럼의 표준 검정 곡선을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.75 V (RHE 대비)에서 수득된 ¹H NMR 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N₂ 퍼지된 경우이고, (b) 5 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (c)는 7 시간 동안 CO₂RR한 경우이고, (d) 11 시간 동안 CO₂RR한 경우이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V (RHE 대비)에서 수득된 GC스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N₂ 퍼지된 경우이고, (b)는 4 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (c)는 5 시간 동안 CO₂RR한 경우이고, (d)는 9 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (e)는 11 시간 동안 CO₂RR한 경우이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V (RHE 대비)에서 9 시간 동안 전형적인 N₂ 퍼지 (흑색) 및 CO₂RR (적색)한 경우의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 1.35 V에서 수득된 GC스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N₂ 퍼지된 경우이고, (b)는 3 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (c)는 5 시간 동안 CO₂RR한 경우이고, (d) 11 시간 동안 CO₂RR한 경우이다.

도 12a 내지 도 12d는, 본원의 일 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 포텐셜에 대해 플롯팅된 정규화된 패러데이 효율을 나타낸 것으로서, 도 12a 내지 도 12d는 각각, CO₂ 환원 반응 동안의 포름산, 포름알데히드, 메탄올, 및 에탄올에 관한 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 1.35 V (RHE 대비)에서 11 시간 동안 전형적인 N_2 퍼지 (흑색) 및 CO₂RR (적색)한 경우의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 수소의 포텐셜에 대해 플롯팅된 정규화된 패러데이 효율을 나타낸 것이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 측정된 XAFS 스펙트럼들로서, (a)는 0.65 V인 경우이고, (b)는 0.75 V인 경우이며, (c)는 0.90 V인 경우이고, (d)는 1.35 V인 경우이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 측정된 XAFS 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N_2 -퍼지된 조건들 하에서 Cu 캐소드의 XAFS 스펙트럼이고, (b)는 시뮬레이션된 Cu-C 결합의 XAFS 스펙트럼이며, (c)는 시뮬레이션된 Cu-Cu 결합의 XAFS 스펙트럼이다.

도 17은, 본원의 일 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 Cu 표면으로부터 발생된 생성물들을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 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.
- [0016] 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.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, BiVO₄를 함유하는 포토애노드 (photoanode); Cu-함유 캐소드 (cathode); 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 분리 멤브레인; 및, 상기 분리 멤브레인 양측에 위치된 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치로서, 상기 전해질 내로 이산화탄소를 공급하면서 상기 포토애노드에 광 (light)을 조사함으로써 상기 이산화탄소를 환원시키는 것인, 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치를 제공한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포토애노드에 포함된 상기 BiVO₄는 (040) 결정면 (crystal facet)을 포함하는 BiVO₄ 플레이트를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 내로 공급된 상기 이산화탄소가 상기 Cu-함유 캐소드에 흡착되고, 상기 광 조사된 상기 포토애노드에서 생성된 전자가 상기 Cu-함유 캐소드에 공급되어 상기 이산화탄소가 환원되는

것일 수 있다.

- [0029] 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 나피온 멤브레인을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 분리 멤브레인은 양성자 이동을 방해하지 않고 상기 포토애노드의 구획 및 상기 캐소드의 구획을 분리하기 위해 사용된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 NaCl, KHCO_3 , NaHCO_3 , 또는 Na_2SO_4 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 전자-풍부 조건 및 양성자-풍부 조건을 요구하는 것일 수 있으며, 이에 따라 NaCl을 함유하는 해수가 이의 전도도로 인하여 유용한 전해질이 될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 NaCl 전해질 용액 내의 염소 이온들의 존재는 이중층 전기 용량 (double-layer capacitance)을 감소시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질은 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치가 요구하는 전자-풍부 조건 및 양성자-풍부 조건을 충족시키는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치가 상기 (040) 결정면을 포함하는 BiVO_4 플레이트를 상기 포토애노드로서 포함하고, 상기 NaCl-함유 전해질을 포함하고, 상기 Cu-함유 캐소드를 포함하는 경우, "040-BVO|NaCl|Cu 시스템"으로서 약칭될 수 있고, 후술된 본원의 실시예에서는 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에 관하여 상세히 기술되었으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 전해질 내로 상기 이산화탄소가 퍼지되는 등의 방법으로 상기 이산화탄소가 공급되어 상기 캐소드에 상기 이산화탄소가 흡착되고, 상기 광 조사된 상기 포토애노드에서 생성된 전자가 상기 캐소드에 공급되어 상기 이산화탄소가 환원될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드는 상기 이산화탄소 흡착을 위한 기어 부위들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 이산화탄소를 환원시켜 탄소-함유 연료 물질을 생성하는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-함유 연료 물질은 C_1 연료 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 C_1 연료 물질은 C 원자수가 1 개인 연료 물질을 의미하는 것으로서, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 메탄올, 포름알데히드 등의 C 원자수가 1 개인 연료 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 C_1 연료 물질은 메탄올을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-함유 연료 물질의 선택도 및 수율은 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 포텐셜에 따라 조절되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 외부 바이어스 포텐셜을 조절함으로써 CO_2 환원에 이용되는 환원 포텐셜을 조절하고, 이에 따라 생성되는 상기 탄소-함유 연료 물질의 종류, 선택도, 및 수율을 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 환원 포텐셜이 상대적으로 낮은 값인 경우 동역학적으로 우세한 생성물들이 주 생성물로서 생성될 수 있고, 상기 환원 포텐셜이 상대적으로 높은 값인 경우 열역학적으로 우세한 생성물들이 주 생성물로서 생성될 수 있다. 예를 들어, 상기 포텐셜이 약 0.7 V 이하인 경우 광전기화학적 가수분해가 수행됨에 따라 이산화탄소의 광전기화학적 환원 생성물이 생성되지 않을 수 있으며, 이에 따라 상기 포텐셜은 약 0.7 V 초과인 값으로 인가되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치에 인가되는 외부 바이어스에서 포텐셜을 상기 포토애노드의 전도대 최소값 (CBM)에 통합시킴으로써 이산화탄소 분자들을 유용한 탄소-함유 연료 물질로 환원시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치의 포텐셜을 조절하고 열역학적 및 동역학적 파라미터들을 최적화함으로써, 포름산의 경우 약 62%, 포름알데히드의 경우 약 85%, 메탄올의 경우 약 8%, 에탄올의 경우 약 6%의 패러데이 효율을 달성할 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 포텐셜이 약 0.7 V 내지 약 1.2 V인 경우 상기 탄소-함유 연료 물질로서 주로 포름알데히드가 생성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포텐셜이 약 0.5 V 내지 약 1.8 V인 경우 상기 탄소-함유 연료 물질로서 주로 포름산이 생성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 포텐셜이 약 0.7 V 내지 약 1.2 V, 약 0.7 V 내지 약 1.15 V, 약 0.7 V 내지 약 1.0 V, 약 0.8 V 내지 약 1.2 V, 약 0.8 V 내지 약 1.15 V, 약 0.8 V 내지 약 1.0 V, 또는 약 0.9 V인 경우 상기 탄소-함유 연료 물질 중 포름알데히드가 주 생성물로서 생성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를

들어, 상기 포텐셜이 약 0.5 V 내지 약 1.8 V, 약 0.5 V 내지 약 1.6 V, 약 0.5 V 내지 약 1.4 V, 약 0.5 V 내지 약 1.2 V, 약 0.5 V 내지 약 1.15 V, 약 0.5 V 내지 약 1.0 V, 약 0.5 V 내지 약 0.9 V, 약 0.5 V 내지 약 0.8 V, 또는 약 0.75 V인 경우 상기 탄소-함유 연료 물질 중 포름산이 주 생성물로서 생성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 포텐셜이 약 1.15 V 이상인 경우 상기 탄소-함유 연료 물질로서 메탄올 및 에탄올 등의 알코올 또한 생성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는 상기 BiVO_4 를 함유하는 포토애노드, 상기 Cu-함유 캐소드, 및 기준 전극을 포함하는 3-전극 시스템을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 기준 전극으로서 Ag/AgCl 전극이 사용될 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광은 태양광 또는 가시광을 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 예를 들어, 본원의 제 1 측면의 이산화탄소의 광전기화학적 환원 장치는, BiVO_4 를 함유하는 포토애노드를 형성하는 것, Cu-함유 캐소드를 형성하는 것, 상기 포토애노드 및 상기 캐소드 사이에 분리 멤브레인을 배치시키는 것, 및 상기 분리 멤브레인의 양측에 전해질을 배치시키는 것을 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[0043] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

1. 실험 방법

(1) 전극 제조

[0048] 040-BVO의 합성 절차는 본원의 발명자들이 이전에 보고한 절차에서 일부 수정되었다. F-도핑된 SnO_2 유리 기재 (FTO, TEC-8, 6 $\Omega/\text{sq.}$ 내지 9 $\Omega/\text{sq.}$, 2.0 cm x 2.0 cm) 상의 BiVO_4 시드 층을 위하여, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol, 2.4254 g, Sigma-Aldrich, 98%), NH_4VO_3 (5 mmol, 0.5849 g, Sigma-Aldrich), 및 시트르산 (2-하이드록시프로판-1,2,3-트리카복실산, 10 mmol, 대정, 일수화물 99.5%)이 23.3%의 수용액상 HNO_3 (60% HNO_3 및 증류수의 v/v = 0.63/1) 15 mL 내에 용해되었고 30 분 동안 교반되었다. 상기 투명한 청색 용액이 폴리비닐 알코올 (PVA, 1.2 g, Aldrich, 분자량 89000 내지 98000, 99+% 가수분해됨)과 함께 아세트산 (3.75 mL)에 첨가되었으며, (약 6 시간 후) 상기 용액이 투명해질 때까지 격렬하게 교반되었다. 상기 용액은 깨끗한 FTO 기재 상에 적하되었고 1000 rpm으로 20 초 동안 스핀-코팅되었으며, 이후 공기 중에서 723 K에서 4 시간 동안 열처리되었다. 전형적인 (040)-BVO 합성 절차에서, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol, 0.1164 g) 및 NH_4VO_3 (4 mmol, 0.028 g)가 2.0 M의 수용액상 HNO_3 60 mL에 용해되었다. 이후, 0.093 μmol 의 티타늄 (III) 클로라이드 용액 (20 중량% 내지 30 중량%의 HCl 내의 TiCl_3 , Sigma-Aldrich, 0.12 mL)이 구조지향제 (structure-directing agent)로서 상기 용액에 첨가되었다. 암모니아 용액 (NH_4OH , JIN Chemical, 25 중량% 내지 28 중량%)을 이용하여 상기 반응 용액의 pH를 0.9로 조절한 후, 상기 용액은 테플론-라인 오토클레이브 (75 mL)로 전달되었다. 상기 FTO 기재 상에 미리-제조된 BiVO_4 시드 층은 상기 반응 용액 내에 침지되었으며 180°C에서 12 시간 동안 반응이 허용되었다. 상기 수열 반응된 기재는 이후 773 K에서 4 시간 동안 열처리 되었다.

(2) CO₂RR을 위한 PEC 반응기 어셈블리 및 PEC CO₂ 환원

[0050] 투명 유리로부터 제조된 PEC 반응기는 나피온-117 멤브레인에 의해 분리된 2 구획들이 합쳐진 것이었다. 애노드 구획은 포토애노드로서 040-BVO 및 기준 전극으로서 Ag/AgCl 전극들로 구성되었다. 상대 구획에서는 CO₂-퍼지된 0.5 M NaCl 전해질에 Cu 호일이 침지되었으며, 이는 가스 생성물들을 모니터링하기 위해 컬럼 및 검출기를 가지는 가스 크로마토그래프에 타이곤-튜브 (Tygon-tubed) 되었다. CO₂ 환원 이전에, 입사광의 전력 밀도가 NREL (National Renewable Energy Laboratory)-인증 기준 셀 (Photo Emission Tech., Inc.)을 이용하여 100 mW cm^{-2} 로 조절되었다. 광원은 상기 040-BVO 포토애노드의 상기 FTO 표면에 후면 조사되었다. 조사 면적은 040-BVO 포토애노드의 4 cm^2 내에 1.32 cm^2 원형 면적을 포함하였다. 동일한 면적을 가지는 Cu 호일이 상대 전

극으로서 사용되었으며, 기준 전극은 3.0 M KCl로 포화되었다. CO₂가 전해질 내에서 100 sccm으로 버블링 되었으며, 전체 반응기에 채워졌다. PEC CO₂RR이 PL-9 전위 가변기를 이용하여 수행되었으며, 300-W Xe 아크 램프가 AM 1.5 G 필터 (Asahi HAL-320, 100 mW cm⁻²)를 가지고 실온 및 주변 CO₂ 압력에서 태양 조사를 시뮬레이션 하기 위해 사용되었다.

[0051] (3) 생성물 정량 분석 및 정성 분석

[0052] 액체 생성물들을 분석하기 위하여, 500-MHz 1-차원 (1D) ¹H 액체 핵 자기 공명 (NMR) 스펙트로미터 (Bruker)가 실온 (25°C)에서 사용되었다. 화학적 시프트는 내부 기준으로서 페놀을 이용하여 표준화 되었다. 20 mL 분취량 (aliquot)의 생성물-함유 전해질이 NMR 측정들을 위한 10 mL의 표준 용액에 첨가되었다. 생성물의 함량이 상기 생성물의 적분 면적과 비교함으로써 검정된 표준 곡선으로부터 계산되었다. 퍼지 및 트랩 (P&T) 전처리 장치를 이용하는 가스 크로마토그래피 (GC)에 의해 CO₂ 환원 생성물들이 정량적 및 정성적으로 측정되었다. DB-624 컬럼 (60 m x 250 mm x 1.4 mm) 및 Stratum Purge & Trap (TELEDYNE TEKMAR)이 장착된 GC-FID (Agilent Technologies)의 7890B 시리즈들이 CO₂ 환원 반응으로부터 나온 액체 생성물들을 분석하기 위해 사용되었다.

인젝터는 He 캐리어 가스 (1.5 mL min⁻¹)를 가지고 200°C의 일정한 온도에서 작동되었다. 오븐 온도는 40°C에서 1 분 동안 유지되었고 5°C min⁻¹으로 150°C까지 가열되었으며 검출기는 250°C에서 작동되었다. 염들을 함유하는 전해질 샘플들 5 mL가 퍼지 및 트랩 장치에 주입되었다. 주입된 샘플들은 동시에 40°C로 가열되었으며, 질소 가스가 40 mL min⁻¹의 퍼지 속도로 전해질로 퍼지되었다. CO₂ 환원 생성물들의 검정 곡선들은 희석된 메탄올 (99.5%, 대정), 에탄올 (99.9%, EMD Millipore), 포름알데히드 (37% 메탄올로 안정화됨, Sigma Aldrich) 용액의 표준 용액에 의해 수득되었다. 가스 생성물 분석은 PDD (pulsed discharged detector)가 장착된 온라인 가스 크로마토그래피 (GC) 시스템 (Agilent 7890A)에 연결된 밀폐된 연속-흐름 셀에서 수행되었다. 암흑 상태에서 3 시간 동안 6 mL min⁻¹ 유속의 He 가스 (99.9999%)에 의해 공기가 제거된 후, 작동 전극은 동일한 유속의 He의 연속 흐름 하에서 조사되었다.

[0053] (4) ¹H NMR 분석

[0054] ¹H NMR 측정은 전기화학적 생성물들을 분석하기 위해 유용한 방법인데, 이는 전해질 용액 내의 상기 생성물들이 어떠한 추가적인 정제 없이 직접적으로 사용될 수 있기 때문이다.

[0055] ¹H NMR에 의한 생성물 확인 및 정량 분석을 위해, 본 실시예에서는 메탄올, 에탄올, 및 포름산과 같은 CO₂ 환원 생성물들의 후보들이 될 수 있는 몇 가지 구매된 화학 물질들을 이용하여 표준 검정 곡선들을 제조하였다. 본 실시예에서는, 페놀이 검정 수행을 위한 내부 표준 물질로서 선택되었는데, 이는 ¹H NMR 스펙트럼에서 페놀 피크가 CO₂ 환원 생성물들의 피크와 겹치지 않았으며 페놀이 비휘발성 물질이어서 큰 농도 변화 없이 모든 생성물들의 분석을 위해 사용될 수 있기 때문이다.

[0056] 표준 화학 물질들을 포함하는 전해질 용액 1350 μL 및 용매로서의 D₂O 내의 50 mM 페놀 용액 150 μL가 샘플에서 요구되었다. 측정 동안, 예비-포화 (pre-saturation) 기술이 수행되어 거대한 물 피크의 크기를 억제하였고 이에 따라 작은 생성물 피크들이 가시화 되도록 하였다. 스펙트럼은 화학적 시프트 표준으로서 물 피크 (δ 4.79 ppm)를 참조하였다. 표준 검정 곡선을 생성하기 위해, 표준 화학 물질들의 피크 면적들이 내부 표준의 면적과 비교되었다.

[0057] CO₂ 환원 생성물들의 정밀한 검출을 위하여, 동일한 ¹H NMR 수득 파라미터들이 모든 분석들에서 수행되었다. CO₂ 환원 생성물들을 포함하는 전해질 용액 1350 μL 및 D₂O 내의 50 mM 페놀 용액 150 μL가 요구되었다. 상기 생성물들은, 화학적 시프트를 비교함으로써 확인되었으며, 상기 수득된 표준 곡선들의 피크 강도를 비교함으로써 정량 분석되었다.

[0058] (5) CO₂RR과 동시 X-선 흡수 분석

[0059] BiVO₄ 포토애노드들의 X-선 흡수 분석은 CO₂RR과 함께 수행되었다. PEC 셀이 앞서 언급된 조건들에 따라 셋팅

되었다. 전위 가변기 (Ivium compactstat)를 가지는 0.5 M NaCl (pH 4.5) 전해질 내의 BiVO₄의 국지적 결합 구조는, PAL (포항 가속기 연구소; Pohang Accelerator Laboratory) 10C 빔 라인에서 싱크로트론 방사 빔을 가지는 XAFS (X-선 흡수 정밀 구조; X-ray absorption fine structure)를 이용하여 측정되었다. 상기 측정된 XAFS 데이터는, IFEFFIT 알고리즘을 이용하는 컴퓨터 계산들에 의해 XANES (X-선 흡수 부근 모서리 스펙트럼; X-ray absorption near edge spectra) 및 EXAFS (확장된 X-선 흡수 정밀 구조; extended X-ray absorption fine structure) 내로 정제되었다.

[0060] (6) 광전기화학적 측정들

[0061] 전형적인 3-전극 시스템에서 작동 전극들로서의 BiVO₄ 포토애노드들의 광전기화학적 측정들이 PL-9 전위 가변기를 이용하여 수행되었다. AM 1.5 G 필터를 가지는 300 W Xe 아크 램프 (Asahi HAL-320, 100 mW/cm²)가 시뮬레이션된 태양 조사를 위해 사용되었다. PEC 측정에 앞서, 입사광의 전력 밀도는 NREL 공인 기준 셀 (Photo Emission Tech., Inc.)를 이용하여 100 mW/cm²로 조절되었다. 광원은 FTO 기재에 대한 후면 광원으로서 셋팅되었다. 조사된 면적은 상기 BiVO₄ 포토애노드들의 4 cm² 내에서 원형의 1.32 cm²였다. 수용액 상의 NaCl 용액 (0.5 M, pH = 4.5)에서 Cu 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 이용하여, I-V 곡선들이 양의 방향에서 포텐셜을 스위핑 함으로써 20 mV/s의 스캔 속도로 플로팅 되었다. I-t 곡선이 일정한 바이어스 하에서 관찰되었다. 모든 PEC 측정들은 실온에서 Ag/AgCl (3.0 M의 KCl) 기준 전극을 이용하여 수행되었으며, 이후, 인가된 바이어스를 하기 네른스트 식을 이용하여 가역적 수소 전극 (PHE)으로 변환되었다:

[식 1]

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl vs. NHE}}^{\circ} + 0.0591 \text{ V} \times \text{pH}$$

$$(E_{\text{Ag/AgCl vs. NHE}}^{\circ} : 25^{\circ}\text{C에서 } 0.1976 \text{ V vs. NHE})$$

[0065] 여기에서, E_{RHE} 는 포텐셜 대 RHE로서, 물 산화에 대해 0.0 V 대 RHE이고, $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 은 실험적으로 측정된 포텐셜 대 Ag/AgCl 기준 전극이고, $E_{\text{Ag/AgCl vs. NHE}}^{\circ}$ 는 Ag/AgCl의 표준 포텐셜 대 NHE로서, 25°C에서 0.65 V이다.

[0066] (7) GC-P&T 장치

[0067] GC-P&T 장치는 질소 가스를 이용한 수용액상 샘플 유형들로부터 휘발성 CO₂ 환원 생성물들 (포름알데히드, 에탄올, 메탄올, 포름산 등)을 샘플링 하기 위해 이용된 샘플 제조 장치이다. 수용액상 용액 내에 용해된 휘발성 CO₂ 환원 생성물들은, 생성물 화합물들을 함유하는 수용액상 용액에 질소를 퍼지함으로써 흡착제 트랩에 증착되었다. 상기 흡착제 트랩에 증착된 생성물 화합물들이 가열됨으로써 CO₂ 환원 생성물 화합물들이 방출되었다. 이처럼 탈착된 생성물 화합물들은 GC 시스템으로 백 플러싱 (back flushing) 되었으며, 이후 단계들은 전형적인 GC 측정 시스템과 동일하였다. 이와 같은 시스템은 반응 매질 내에 용해된 염들로부터 초래되는 GC 문제점들 (damages)을 감소시키는 것에 관한 이점을 보유하며, 분석 과정 중 소실되는 부분 없이, 수용액상 용액 내의 CO₂ 환원 생성물들을 분석함에 있어서 한층 더 정확한 정성 분석 결과 및 정량 분석 결과들을 제공할 수 있다.

[0068] (8) 물질 특성 분석

[0069] 040-BVO에 대한 결정학적 데이터는 X-선 회절 (XRD, Rigaku miniFlex-II 데스크탑 X-선 회절기, $\lambda = 0.154056$ nm으로 Cu K α 방사)에 의해 획득되었다. 상기 BiVO₄ 포토애노드의 현미경 관찰은 주사 전자 현미경 (SEM, Hitachi S-4300 FE-SEM)을 이용하여 수행되었다. 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지 및 SAED 패턴은 200 kV의 가속 전압에서 JEOL TEM (JEM 2100F)을 이용하여 획득되었다. BiVO₄ 밴드갭을 포함한 광학적 물성들은, Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광분석기 (Agilent Technologies)를 이용하는 DRS (확산 반사율 분광법; diffuse reflectance spectroscopy)를 통해 모니터링 되고 확인되었다. 상기 FTO 유리는 흡수 특성 분석에 대한 기준 (reference)으로서 사용되었다. 황산바륨이 기준 물질이었다. 상기 DRS 스펙트럼들은 Kubelka-Munk 함수 (K-M)로 변환되었다.

[0071] 2. 실험 결과 분석

[0072] 양성자들 (H^+)을 생성하기 위한 040-BVO는 $TiCl_3$ 구조지향제를 이용하여 FTO 기재 상의 $BiVO_4$ 시드 층을 이용하여 수열 합성 되었다. 현미경 관찰들은 040-BVO에서 개별적인 단일 결정 플레이트들의 성장 방향에 관한 정보를 제공하였다 (도 1a 내지 도 1d). 이와 관련하여, 도 1a 내지 도 1d는 본 실시예에 따른 (040)-결정면 설계된 $BiVO_4$ 포토애노드의 개략도 및 현미경 관찰 이미지들로서, 도 1a는 개략도, 도 1b는 전형적인 SEM 이미지, 도 1c는 TEM 이미지, 도 1d는 SAED 패턴이다. 도 1a 내지 도 1d를 통해, 상기 포토애노드 내의 측면 (040) 결정면을 가지는 각각의 마이크로 플레이트는 시드 층에서 잘 성장되었음을 확인할 수 있었다. 구체적으로, [020] 방향을 따라 보여지는 고해상도 TEM (HRTEM) 이미지들 및 SAEM (selected area electron diffraction) 패턴들은 상기 $BiVO_4$ 마이크로 결정이 상기 FTO 상의 $BiVO_4$ 시드 층으로부터 수직적으로/수열적으로 성장되는 것을 나타내었다. 잘-정의된 (well-defined) 개별적인 마이크로 결정들이 040-BVO에서 4-(110) 및 2-(011) 결정면들 주위의 2-(010) 결정면들을 가지는 단일 결정 플레이트로서 관찰되었다. 상기 040-BVO 마이크로 결정 플레이트의 결정 구조를 더 잘 이해하기 위하여, 상기 $BiVO_4$ 시드 층으로부터 나온 성장 방향이 XRD를 이용하여 단사정계 (monoclinic) 구조에서 [121] 방향을 따라 매치되었다 (도 2). 이와 관련하여, 도 2는 본 실시예에 따른 XRD 패턴들을 나타낸 것으로서, (a)는 (040)-결정면 설계된 $BiVO_4$ 필름의 XRD 패턴이고, (a)의 삽도는 040-BVO의 전형적인 이미지를 나타낸 것이며, (b)는 $BiVO_4$ 시드 층의 XRD 패턴이고, (b)의 삽도는 시드 층의 전형적인 이미지를 나타낸 것이며, (c)는 FTO 기재의 XRD 패턴이다. 상기 040-BVO 회절들의 XRD 패턴은 단사정계 회중석 (scheelite) $BiVO_4$ (JCPDS 카드 #140688, 공간 그룹: $I2/a$)에 잘 맞추어졌다. XRD 패턴에서의 (040) 면의 2θ 피크 위치는 30.8에 위치되었다. 상기 $BiVO_4$ 마이크로 결정 플레이트의 (040) 면이 각각의 개별적인 플레이트의 측면 쪽으로 위치되었기 때문에, 측면의 2θ 값은 (040)-BVO에서 구별되지 않았다. 따라서, SEM 이미지들 (도 1b) 및 XRD 패턴 (도 2)에서 나타난 바와 같이, $BiVO_4$ 에서 (040) 결정면의 피크 위치는 측면 결정면의 노출과 연관되어 있었다.

[0073] 태양 연료들의 PEC CO_2 환원은 열역학적 및 동역학적으로 비선택되는 과정이다. 또한, 이들의 생성물 선택도는 CO_2 의 열역학적 환원 포텐셜 조절에 의존적이다. 제1 전자 전달은 CO_2 를 이의 라디칼 음이온인 CO_2^{*-} 로 환원하기 위하여 -1.9 eV의 환원 포텐셜을 필요로 한다. 이후, 양성자-보조 다중 전자 서틀 과정은 -0.24 eV (NHE 대비, CH_4 의 환원 포텐셜) 내지 -0.61 eV (NHE 대비, $HCOOH$ 의 환원 포텐셜)의 에너지 배리어들을 가지는 C1 원료들을 생성하기 위한 CO_2RR 을 가능하게 한다 (도 3a). 이와 관련하여, 도 3a는, 본 실시예에 따라 040-BVO-구동되는 PEC CO_2 환원의 개략도를 나타낸 것이고, 도 3b는, 본 실시예에 따른 화학적 연료들의 태양광-기반 생성을 위한 PEC CO_2 -환원 반응기를 나타낸 것이다. 상기 애노드 구획으로부터 상기 캐소드 구획으로 이동하는 상기 양성자들 및 전자들은 상기 캐소드에서 원-포트, 양성자-보조 다중 전자 서틀 CO_2RR 반응에 참여하며, 이 때 CO_2 분자들은 상기 표면에 흡착되었다. 상기 애노드로부터 수송된 상기 전자들이 상기 캐소드의 페르미 준위로부터 배출되었기 때문에, CO_2RR 의 환원 포텐셜은 바이어스 포텐셜을 인가함으로써 조절될 수 있다고 추정되었다.

[0074] 도 3a 및 도 3b에 도시된 바와 같이, 태양 연료 생성을 위한 본 실시예의 전략은 이의 환원 포텐셜을 조절함으로써 CO_2 에 대한 다중 전자 서틀 환원 과정을 구동하는 040-BVO 포토애노드에 기반하였다. UV 광전자 분광법 (UPS) 측정들에 기반하여, 040-BVO의 가전자대 최대값 (VBM; valence band maximum)이 2.25 eV (NHE 대비)인 것으로 계산되었다. DRS 측정들로부터, 밴드갭 (E_g)이 2.41 eV인 것으로 확인되었으며, 멀리컨 (Mulliken) 전기음성도 이론 및 Domen 교수에 의해 제안된 UPS 분석에 의해, CBM 및 페르미 준위는 각각 0.16 eV 및 0.6 eV로 계산되었다 (도 4a 내지 도 4d). 이와 관련하여, 도 4a 내지 도 4d는, 본 실시예에 따른 CBM 및 VBM 계산의 근거가 되는 데이터들로서, 도 4a는 밴드갭 계산을 위해 참조된 자외선-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 4b는 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 4c 및 도 4d는 각각 UPS 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 구체적으로, CBM은 멀리컨 전기음성도 이론 (Mulliken electronegativity theory; $CBM = \chi - E_c - 0.5E_g$) 및 Domen 교수에 의해 제안된 UPS 분석 ($E_B + E_K + \Phi_{analyzer} = 21.2$ eV)에 의해 계산되었다. CBM은 전도대 최소값이고, χ 는 반도체의 절대적 전기음성도이며, E_c 는 수소 스케일에서 자유 전자의 에너지이고 (약 4.5 eV), E_g 는 반도체의 밴드갭 에너지이다. E_B , E_K , 및 $\Phi_{analyzer}$ 는 페르미 에너지로부터 측정된 결합 에너지, 상기 전자의 동역학적 에너지,

및 분석기의 일 함수이다. 따라서, $[V_{BM} = 21.2 \text{ eV} - (12.04 \text{ eV} + 2.45 \text{ eV}) = 6.75 \text{ eV}]$ 이다. 진공 스케일 및 NHE 스케일 사이의 상관 관계와 함께, $[E_{VAC} - E_{NHE} = E_c]$ 이다. $V_{BM_{NHE}}$ 는 2.25 eV이다. 이와 같은 결과는, 전형적인 BiVO_4 의 VBM이 약 2.4 eV에 위치함을 고려할 때, 보다 음성의 VBM를 가지는 040-BVO가 물 산화 동안 효율적으로 H^+ 를 생성할 수 있음을 나타내었다. 040-BVO가 태양광에 의해 조사될 때, 이의 여기 상태 전자 에너지 준위가 상기 페르미 에너지 준위를 약간 초과하며, 이는 CO_2 환원을 위해 충분하지 않았다. 따라서, 외부 바이어스 포텐셜이 상기 페르미 에너지를 증가시키기 위해 인가되었으며, 이에 따라, 상기 겹을 해소하고 상기 포텐셜을 조절하였고, 이로써 상기 환원 포텐셜을 조절하였다 (도 3a). 상기 PEC CO_2 환원 시스템은 나피온 멤브레인 에 의해 분리된 2 개의 구획들을 포함하였다 (도 3b). 040-BVO 및 Cu 호일이 각각 포토애노드 (작동 전극) 및 캐소드 (상대 전극)로서 사용되었으며, CO_2 가스가 NaCl 전해질로 지속적으로 버블링 되었다. 상기 시스템의 광전류 거동이 CO_2RR 을 위해 측정되었다 (도 5a 내지 도 5d). 이와 관련하여, 도 5a는 본 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템의 광반응 결과 수득된 I-V 곡선을 나타낸 것이고, 도 5b는 본 실시예에 따라 CO_2 -버블링된 전해질 내에서 0.75 V (RHE 대비, 흑색), 0.90 V (적색), 1.10 V (청색), 및 1.35 V (녹색)에서 수득된 I-t 곡선들을 나타낸 것이며, 도 5c는 본 실시예에 따라 Cu 캐소드의 CV 곡선 (LSV, 적색; CO_2 퍼지됨, 흑색; N_2 퍼지됨)을 나타낸 것이고, 도 5d는 본 실시예에 따라 수득된 PEC CO_2RR 의 생성물들의 시간-의존적 정량 분석 결과를 나타낸 것이다 (녹색; 0.90 V에서의 포름알데히드, 적색; 0.75 V에서의 포름산, 흑색; 1.35 V에서의 메탄올, 청색; 1.35 V에서의 에탄올). 전형적인 BiVO_4 포토애노드가 지수적 (exponential) 형상의 광전류 곡선을 나타내기 때문에, 상기 040-BVO|NaCl|Cu 시스템의 PEC 중요성이 확인될 수 있었다. 상기 I-V 커브는 경사를 가지는 직선 형상이며, 상기 높은 충전율들은 상기 전해질 용액 내의 광전지 성능이 반도체-전해질 접합에서 선호되는 물질 전달을 가능하게 하고 풍부한 H^+ 를 생성하는 것을 가능하게 한다는 것을 나타내었다. 0.6 V의 시작 포텐셜 (가역적 수소 전극 [RHE] 대비)을 가지는 애노드 전류가 CO_2 -포화된 NaCl 전해질에서 관찰되었다. 주목할 점은, 상기 광전류 밀도가 0.75 V에서 약 0.1 mA cm^{-2} , 0.90 V에서 약 0.36 mA cm^{-2} , 1.10 V에서 약 0.56 mA cm^{-2} , 1.35 V에서 약 0.76 mA cm^{-2} 와 같은 안정적인 방식으로 증가되었다는 것이었다 (도 5a 및 도 5b). NaCl 전해질 내에서, 040-BVO가 광발생된 전하 흐름을 구동하고 물-산화 동역학에서 전하 분리 및 전하 전달을 향상시켰다는 점에 주목해야 한다. 본 실시예의 PEC 시스템에서, 물질 전달이 상대적으로 장기간 안정성을 가지고 양호하게 진행되는 것이 관찰되었다.

[0075] 모든 CO_2RR 생성물들은 고-성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)-급 표준 화학 물질들을 이용하는 GC 및 ^1H NMR 분광분석법을 이용하여 확인되고 정량 분석 되었다 (도 6a 내지 도 6c, 및 도 7a 내지 도 7d). 도 6a 내지 도 6c는 구매된 표준 화학 물질들로부터 생성된 각각의 생성물들에 대한 표준 곡선들을 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 6a 내지 도 6c는 본 실시예에 따라 수득된 PEC CO_2RR 의 생성물들의 ^1H NMR 스펙트럼들의 표준 검정 곡선들을 나타낸 것으로서, 도 6a는 메탄올에 관한 것이고, 도 6b는 에탄올에 관한 것이며, 도 6c는 포름산에 관한 것이다. 또한, 도 7a 내지 도 7d는 본 실시예에 따른 GC 스펙트럼들의 표준 검정 곡선들을 나타낸 것으로서, 도 7a는 메탄올 (흑색), 에탄올 (청색), 포름알데히드 (적색)의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 7b 내지 도 7d는 각각, 메탄올, 에탄올, 및 포름알데히드의 GC 스펙트럼의 표준 검정 곡선을 나타낸 것이다. 0.7 V 내지 1.6 V 범위의 포텐셜에서 CO_2 -포화된 NaCl 전해질에서의 CO_2RR 후 (도 5c), 포름산, 포름알데히드, 메탄올, 및 에탄올이 액체 생성물들로서 검출되었고, 수소가 가스 생성물로서 관찰되었다 (도 5d). CH_4 와 같은 다른 생성물들은 검출되지 않았으며 검출 한계들 이하로 존재하지도 않았다. 포름산이 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 0.75 V에서 CO_2RR 생성물들로서 주로 관찰되었다 (도 8). 이와 관련하여, 도 8은 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.75 V (RHE 대비)에서 수득된 ^1H NMR 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N_2 퍼지된 경우이고, (b)는 5 시간 동안 CO_2RR 한 경우이며, (c)는 7 시간 동안 CO_2RR 한 경우이고, (d)는 11 시간 동안 CO_2RR 한 경우이다.

[0076] N_2 -퍼지된 조건들에서 수득된 결과들과 비교할 때, 8.4 ppm에서 1 개의 단일 피크가 검출되었다. 포름산 표준의 화학적 시프트에 기반하여, 0.75 V에서의 CO_2RR 의 주 생성물은 포름산인 것으로 확인되었다. 포름산 검정 곡선에 기반하여, 약 294 μM , 약 450 μM , 및 약 669 μM 의 포름산이 각각 5 시간, 7 시간, 및 11 시간 후에 생성되었다 (표 1). 하기 표 1은 도 8의 ^1H NMR 스펙트럼들에 기초한 정량 분석 결과를 정리한 것으로서, 생성

된 포름산은 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.75 V에서 패러데이 법칙을 이용하여 계산되었다:

표 1

반응 시간 /전하 (hr/C)	면적	생성된 농도 (mM)	생성된 몰 # (μmol)	생성된 전하 (C)	패러데이 효율 (%)
5/1.82	1.51	0.294	5.88	1.13	62.4
7/2.69	3.05	0.45	9	1.74	64.6
11/4.02	5.21	0.669	13.38	2.58	64.2

[0077]

[0078]

두드리지게, 포름산은 1.32 cm^2 의 원형 면적을 가지는 Cu 전극의 노출된 표면 상에서 약 $61 \text{ } \mu\text{M h}^{-1}$ 의 속도로 생성되었다 (도 5d). 0.90 V에서 CO₂RR의 생성물들이 GC에 의해 측정되었다 (도 9). 이와 관련하여, 도 9는 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V (RHE 대비)에서 수득된 GC스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N₂ 퍼지된 경우이고, (b)는 4 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (c)는 5 시간 동안 CO₂RR한 경우이고, (d)는 9 시간 동안 CO₂RR한 경우이며, (e)는 11 시간 동안 CO₂RR한 경우이다. 메탄올, 에탄올, 및 포름알데히드의 표준 용액들은 각각 5.8 분, 7.1 분, 및 7.8 분의 체류 시간들에서 검출되었다 (도 7a 내지 도 7d). 주목할 점은, 0.90 V에서의 CO₂RR의 생성물의 GC 스펙트럼이 7.8 분의 체류 시간에서 피크를 나타낸다는 것으로서, 이는 N₂-버블링 실험 후 수득된 스펙트럼에서는 존재하지 않는 부분이었다. 포름알데히드 검정 곡선에 기반하여, 약 0.56 mM, 0.73 mM, 1.28 mM, 및 1.60 μM의 포름알데히드가 각각 4 시간, 5 시간, 9 시간, 및 11 시간 후에 생성되었다 (표 2). 하기 표 2는 도 9의 GC 스펙트럼들에 기초한 정량 분석 결과를 정리한 것으로서, 생성된 포름알데히드는 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V에서 패러데이 법칙을 이용하여 계산되었다:

표 2

반응 시간 /전하 (hr/C)	면적	생성된 농도 (mM)	생성된 몰 # (μmol)	생성된 전하 (C)	패러데이 효율 (%)
4/5.21	79.96	0.555	11.1	4.28	82.2
5/6.51	104.1	0.73	14.6	5.64	86.6
9/11.71	179.9	1.28	25.6	9.88	84.4
11/14.44	224	1.6	32	12.35	85.5

[0079]

[0080]

약 $143.1 \text{ } \mu\text{M h}^{-1}$ 의 포름알데히드가 BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V에서 주 생성물로서 생성되었다 (도 10). 이와 관련하여, 도 10은 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 0.90 V (RHE 대비)에서 9 시간 동안 전

형적인 N_2 퍼지 (흑색) 및 CO_2RR (적색)한 경우의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 알코올 생성물들은 1.15 V 이상의 포텐셜들에서 검출되었다. 1.35 V에서의 CO_2RR 의 생성물의 GC 스펙트럼은, 각각 메탄올, 에탄올, 및 포름알데히드에서 기인한, 각각 5.8 분, 7.1 분, 및 7.8 분의 체류 시간들에서 검출된 3 개의 피크들을 나타내었다 (도 11). 이와 관련하여, 도 11은 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 1.35 V에서 수득된 GC 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N_2 퍼지된 경우이고, (b)는 3 시간 동안 CO_2RR 한 경우이며, (c)는 5 시간 동안 CO_2RR 한 경우이고, (d) 11 시간 동안 CO_2RR 한 경우이다.

[0081]

도 12a 내지 도 12d는 액체 생성물들의 패러데이 효율들 대 상기 포텐셜의 정규화된 그래프를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 12a 내지 도 12d는 본 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 포텐셜에 대해 플롯팅된 정규화된 패러데이 효율을 나타낸 것으로서, 도 12a 내지 도 12d는 각각, CO_2 환원 반응 동안의 포름산, 포름알데히드, 메탄올, 및 에탄올에 관한 것이다. PEC 가수분해에 따라, 0.7 V 이하에서는 어떠한 생성물들도 검출되지 않았다. 포름산의 패러데이 효율은 0.75 V에서 65.4%였고, $1.22 \mu mol h^{-1}$ 의 속도를 얻었다. 포름산의 패러데이 효율은 포텐셜이 0.90 V로 증가됨에 따라 감소되었다. 0.8 V 내지 1.4 V 사이의 포텐셜들에서, 포름알데히드의 패러데이 효율은 포물선 거동을 입증하였다. 낮은 포텐셜에서의 생성물 선택도는 동역학적으로 선호되는 생성물의 결과를 초래하는 것으로 추정되었는데, 이는 HCHO에 비해 더 높은 농도의 HCOOH가 더 낮은 포텐셜들에서 수득되었기 때문이었다.

[0082]

주목할 점은, 포름알데히드에 대한 최대 패러데이 효율이 0.90 V에서 85.1%인 것으로 확인되었으며, 이는 $2.86 \mu mol h^{-1}$ 의 속도에 상응한다는 것이었다. 포름알데히드가 레진 및 화학 물질들을 생성하기 위해 중요한 산업 물질임에도 불구하고, CO_2RR 동안의 포름알데히드의 형성에 관한 조사 및 보고들은 거의 없었다. 따라서, 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에 의해 생성된 고수율의 포름알데히드는 상당히 인상적인 것이다. 따라서, 본원은, 금속성 Cu, Sn, Ag, 및 W 전극들이 사용되었을 때에는 검출되지 않는 포름알데히드 생성을 위한 대안적인 방법이 될 수 있을 것이다. 또한, 유리 탄소 전극을 가지는 EC CO_2RR 조차 19%의 패러데이 효율을 가지는 것으로 보고되어 왔다. 1.35 V의 외부 바이어스 포텐셜 하에서, 메탄올 및 에탄올의 생성이 포물선 거동을 나타내는 것이 관찰되었다. 주목할 점은, 메탄올의 최대 패러데이 효율은 1.35 V ($0.245 \mu mol h^{-1}$ 의 생성 속도)에서 6.89%로 확인되었으며, 부 생성물인 에탄올의 경우 $0.1 \mu mol h^{-1}$ 의 생성 속도를 가지고 4.4%의 패러데이 효율이 관찰되었다는 것이었다 (표 3 내지 표 5, 및 도 13). 이와 관련하여, 도 13은 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 1.35 V (RHE 대비)에서 11 시간 동안 전형적인 N_2 퍼지 (흑색) 및 CO_2RR (적색)한 경우의 GC 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 하기 표 3 내지 표 5는 도 11의 GC 스펙트럼들에 기초한 정량 분석 결과들을 정리한 것으로서, 생성된 생성물은 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 1.35 V에서 패러데이 법칙을 이용하여 계산되었다:

표 3

포름알데히드 (HCHO)					
반응 시간 / 전하 (hr/C)	면적	생성된 농도 (mM)	생성된 몰 # (μmol)	생성된 전하 (C)	패러데이 효율 (%)
5/14.72	40.69	0.27	5.4	2.08	14.2%
11/32.87	84.65	0.589	11.78	4.55	13.8%

[0083]

표 4

메탄올 (MeOH)					
반응 시간 /전하 (hr/C)	면적	생성된 농도 (mM)	생성된 몰 # (μmol)	생성된 전하 (C)	패러데이 효율 (%)
5/14.72	3.772	0.0594	1.188	0.92	6.2%
11/32.87	35.76	0.135	2.7	2.08	6.3%

[0084]

표 5

에탄올 (EtOH)					
반응 시간 /전하 (hr/C)	면적	생성된 농도 (mM)	생성된 몰 # (μmol)	생성된 전하 (C)	패러데이 효율 (%)
5/14.72	14.85	0.0394	0.788	0.91	6.2%
11/32.87	34.29	0.0857	1.714	1.98	6.0%

[0085]

[0086]

040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서의 본 실시예의 관찰들에 기반하여, 본 실시예에서는 높은 포텐셜들에서 고도로 환원된 생성물들이 우세하여 열역학적으로 안정한 생성물이 선호됨을 나타낼 것으로 예상하였다. 수소 가스는 1.3 V를 넘는 포텐셜들에서 신속하게 발생되었다 (도 14). 이와 관련하여, 도 14는 본 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 수소의 포텐셜에 대해 플롯팅된 정규화된 패러데이 효율을 나타낸 것이다. 메탄 및 일산화탄소와 같은 다른 가스 생성물들은 검출되지 않았으며 검출 한계 이하의 양으로 발생되지도 않았다. 본 실시예에서 조사된 환원 포텐셜 조절은 포름산 및 알코올류를 생성하기 위한 통합된 과정을 개발하기 위한 과학적 중요도를 갖는 것일 수 있다. 먼저, CO₂ 분자들이 환원되어 2 쌍의 e⁻/h⁺와 함께 포름산이 형성되었으며, 이후,

포름알데히드 및 메탄올이 각각 4 쌍의 e⁻/h⁺ 및 6 쌍의 e⁻/h⁺와 함께 지속적으로 생성되었다. 도 5a 내지 도 5d에 도시된 상기 포텐셜의 PEC 광전류 거동과 함께, 환원 포텐셜이 CO₂RR 생성물 선택도에 영향을 미침에 따라 전자들이 발생된다는 결론을 내릴 수 있었다. 낮은 포텐셜들에서, 동역학적으로 선호되는 생성물들이 우세할 수 있는 반면, 높은 포텐셜들에서, 열역학적으로 안정한 생성물들이 우세할 수 있었다. 또한, 암흑 조건들 하에서 다른 액체 생성물들은 검출되지 않았다. 상기 CO₂RR은 전자-풍부 조건 및 양성자-풍부 조건을 요구하였다. 따라서, NaCl을 함유하는 해수가 이의 전도도로 인하여 유용한 전해질 원일 것이다. 특히, 상기 전해질 용액 내의 염소 이온들의 존재는 이중층 전기 용량 (double-layer capacitance)을 감소시켰다. 상기 최종 생성물의 발생에 포함된 중간 물질들은 어떤 것이든 상기 CO₂RR 동안 환원 포텐셜 조절에 의해 제거되어야 하였다. 따라서, 다른 CO₂RR과는 달리, NaCl 전해질 조차 산성 pH 값들을 나타내며, 상기 캐소드의 표면에서의 HER과 같은 경쟁적인 반응들을 억제하였다.

[0087]

본 실시예의 가설을 입증하기 위하여, in situ X-선 흡수 정밀 구조 (XAFS; X-ray absorption fine structure)

분석이 040-BVO|NaCl|Cu 시스템을 이용하는 CO₂RR에 대해 수행되었다 (도 15). 이와 관련하여, 도 15는 본 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 측정된 XAFS 스펙트럼들로서, (a)는 0.65 V인 경우이고, (b)는 0.75 V인 경우이며, (c)는 0.90 V인 경우이고, (d)는 1.35 V인 경우이다. X-선 흡수 모서리-부근 구조 (XANES; X-ray absorption near-edge structure) 및 확장된 XAFS (EXAFS)가 CO₂RR 반응 동안의 Cu 캐소드의 원자 환경을 확인하기 위하여 검토되었다. EXAFS 결과들에 기반하여 (도 16), 태양광 조사 하에서 인접 Cu 원자들 사이의 거리가 비교 연구되었다. 이와 관련하여, 도 16은 본 실시예에 따라 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 측정된 XAFS 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 N₂-퍼지된 조건들 하에서 Cu 캐소드의 XAFS 스펙트럼이고, (b)는 시뮬레이션된 Cu-C 결합의 XAFS 스펙트럼이며, (c)는 시뮬레이션된 Cu-Cu 결합의 XAFS 스펙트럼이다. 형광 모드에서, Cu K-모서리 XANES 스펙트럼들은 CO₂-버블링 및 N₂-퍼지 실험들에서 유사한 결과들을 나타내었다. 블랭크 (bank)로서의 N₂-퍼지 조건들에서의 Cu 캐소드의 XAFS 분석은 도 16의 (a)에 도시되었으며, 도 16의 (b) 및 (c)에 도시된 시뮬레이션된 내부-원자 Cu-C 거리 및 Cu-Cu 거리의 XAFS 분석과 비교되었다. Cu-Cu 결합 거리 및 Cu-C 결합 거리는 각각 0.18 nm 및 0.21 nm인 것으로 시뮬레이션 되었으며, N₂-퍼지 조건들 하에서 Cu 캐소드의 XAFS는 0.21 nm의 거리에서 주 피크를 나타내었으며, 이는 시뮬레이션된 XAFS 값들과 일치되는 것이었다. 주목할 점은, CO₂RR로부터 포름산이 발생할 수 있도록 해주는 외부 바이어스인 0.65 V 및 0.75 V에서의 상기 CO₂-버블링 실험들에 대한 XAFS 스펙트럼들이 2 개의 현저한 피크들을 나타내었으며 (도 15), 이는 0.21 nm 거리 및 약간 좌측-시프트된 것에 상응하는 것이었다는 점이다. 짐작컨대, CO₂RR이 상기 전극의 표면에서 일어나기 때문에, 물질 전달이 상기 Cu 캐소드에서 안정적인 CO₂ 분자들을 CO₂^{*}로 환원시키는 것이었다. 0.90 V에서, 포름알데히드가 발생되며, 0.21 nm로부터 시프트된 1 개의 주 피크가 0.195 nm에서 나타났다. 알코올-발생 반응 동안, 2 개의 현저한 피크들이 0.18 nm 및 0.21 nm에서 나타났으며, 이들은 각각 Cu-C 결합 거리 및 Cu-Cu 결합 거리에 상응하는 것이었다. 이러한 현상들은, CO₂ 분자들로의 물질 전달이 외부 바이어스가 증가됨에 따라 Cu-C 결합을 통해 상기 Cu 캐소드의 표면에서 자극됨을 나타내는 것이었다. Cu-C 결합들의 증가된 수는 다중 전자 서들을 가능하게 하며, 메탄올 및 에탄올 형성의 결과를 야기하였다.

[0088]

상기 CO₂RR가 시작될 때, C-Cu 결합에 상응하는 XAFS 피크는 C가 Cu 상에 접근 및 흡착됨을 나타낸다 (도 17). 이와 관련하여, 도 17은 본 실시예에 따른 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 Cu 표면으로부터 발생된 생성물들을 나타낸 것이다. 상기 CO₂RR에 대한 XAFS 데이터들에 기반하여, 상기 캐소드 내의 Cu 원자 및 CO₂ 내의 C 원자 사이의 원자간 거리는 인가된 포텐셜이 증가됨에 따라 감소되었다. 따라서, 본 실시예에서는, 상기 Cu 캐소드가 낮은 포텐셜들에서 포름산 및 포름알데히드의 생성을 위한 sp³-결합된 C 원자들의 형성을 가능하게 한다는 것, 및 상기 sp³-결합된 C가 높은 포텐셜들에서 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에서 안정하다는 것을 제안한다.

[0090]

3. 실험 결과 분석에 관한 요약

[0091]

본 실시예에서는 NaCl 전해질 내에서의 (040)-결정면 설계된 BiVO₄ 플레이트 포토애노드 (040-BVO) 및 Cu 캐소드의 결합이 CO₂RR을 통한 인공 광합성을 위해 연구되었다. 광전기화학적 (PEC) CO₂-환원 반응 (CO₂RR)에서, 태양광-구동 물-산화 반응이 040-BVO에서 수행되었고, 화학 연료들은 AM 1.5 G 조사 하에서 CO₂-포화된 NaCl 전해질에서 Cu 캐소드에서 획득되었다. C₁ 연료들은 CO₂로부터의 다단계 전자-전달 과정들을 따라 상이한 환원 포텐셜들에서 다양한 PEC 환원 반응들로부터 발생되었다. 040-BVO|NaCl|Cu 시스템에 태양광이 조사되었고, 외부 바이어스 포텐셜은 CO₂RR을 위해 조절되었다. 인가된 바이어스 포텐셜을 상기 040-BVO의 전도대 최소값 (CBM)에 통합시키는 것은 CO₂ 분자들이 유용한 화학 연료들로 전환될 수 있도록 한다. 이와 같은 열역학적 조절은 생성물 선택도 및 향상된 패러데이 효율을 유도한다. 본원에서는 상기 생성물들의 선택도 및 수율이 CO₂-환원 포텐셜의 크기 (magnitude)에 의존적이라는 것을 관찰하였다. CO₂-환원 포텐셜의 조절이 CO₂RR의 다단계 전자 서들 과정을 통해 C₁ 화학 연료들을 발생시킨다. 040-BVO (포토애노드)|NaCl (전해질)|Cu (캐소드) 시스템이 환원 포텐셜을 조절함으로써 CO₂를 환원시키기 위해 조절된 외부 바이어스 포텐셜 하에서 태양광으로 조사된다. 1.23 V [가역적 수소 전극 (RHE) 대비]에서 42.1%의 흡수된 광자-전류 전환 효율을 가지는 상기 040-BVO 포토애노드에서의 물-산화 반응 동안, 생성물들은 환원 포텐셜을 적절하게 조절함으로써 획득되었고 (인가된 바이어스 포텐셜을 040-BVO의 전도대 최소값 (CBM)에 통합시키는 것은 CO₂ 분자들이 화학 연료들로 환원될 수 있도록 함), 이는 NaCl 전해질에서 상이한 바이어스에서 포름산에 대해 62%, 포름알데히드에 대해 85%, 메탄올에 대해

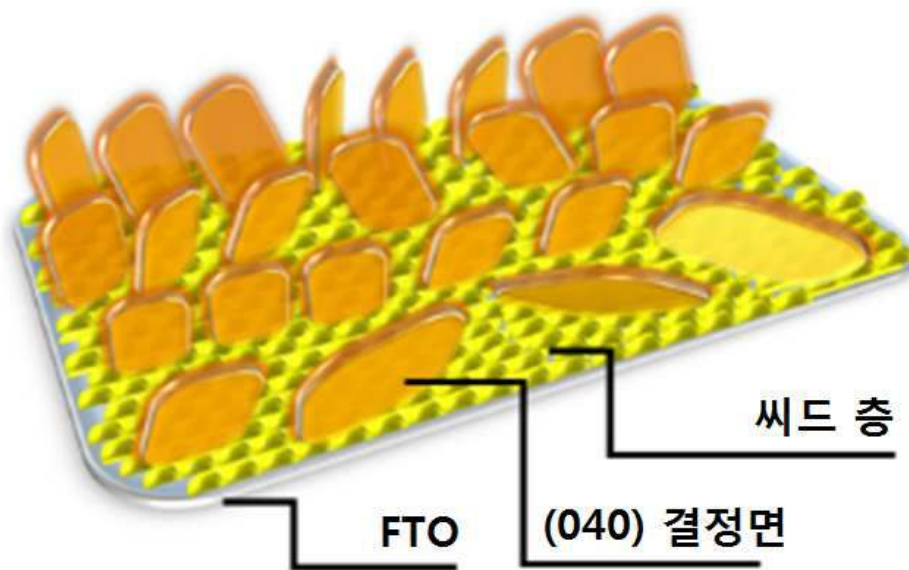
8%, 및 에탄올에 대해 6%의 패러데이 효율들을 유도한다. 이와 같은 전체적인 효율은 이러한 과정들의 열역학적 및 동역학적 파라미터들을 최적화함으로써 확인되었다. 상기 열역학적 조절은 생성물 선택도 및 향상된 패러데이 효율을 유도하였다. 태양 화학 연료들의 생성 선택도 및 수율 및 040-BVO|NaCl|Cu에 외부 바이어스 포텐셜을 인가함으로써 조절되는 CO₂-환원 포텐셜 사이의 상관 관계가 체계적으로 조사되었다. 본원의 실험 결과들은 인공 광합성을 통해 선택적 및 효율적으로 태양 연료들을 생성하기 위한 가장 실현 가능한 전략을 제시한다.

[0093] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

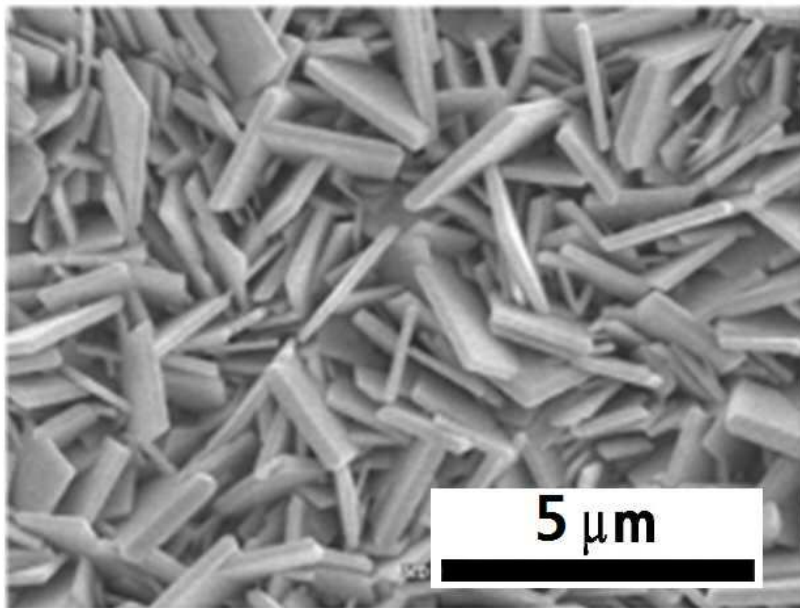
[0094] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

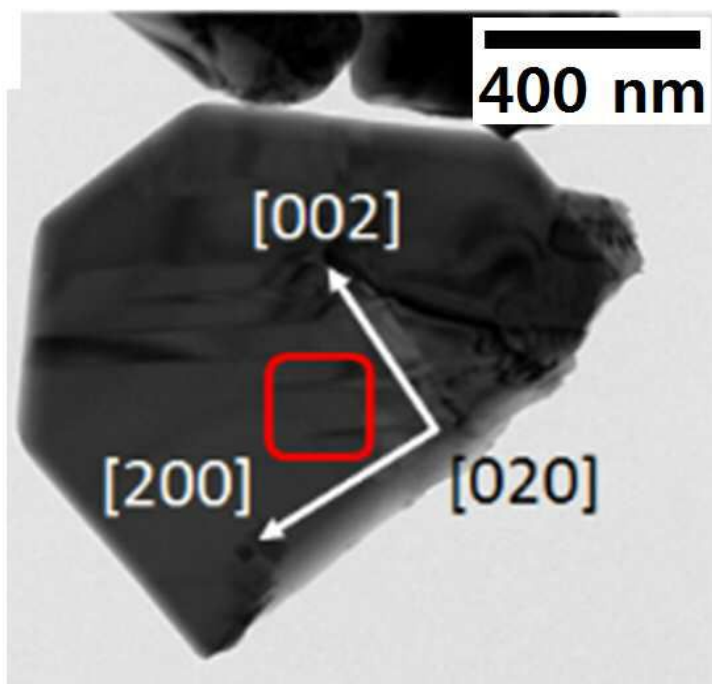
도면1a



도면1b



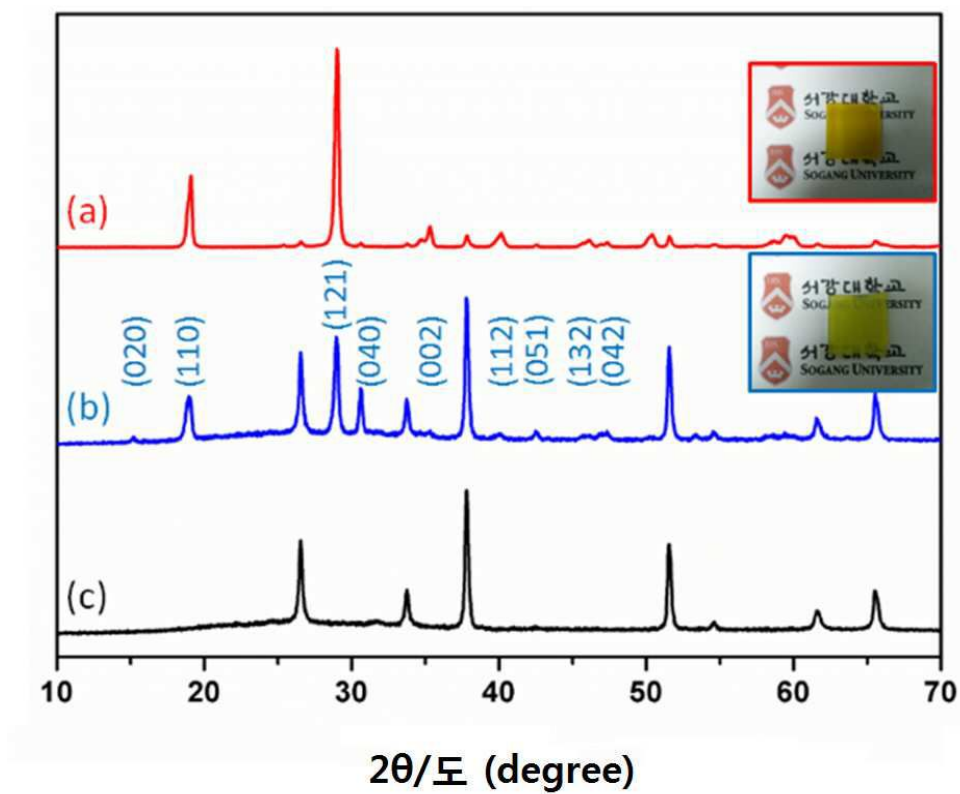
도면1c



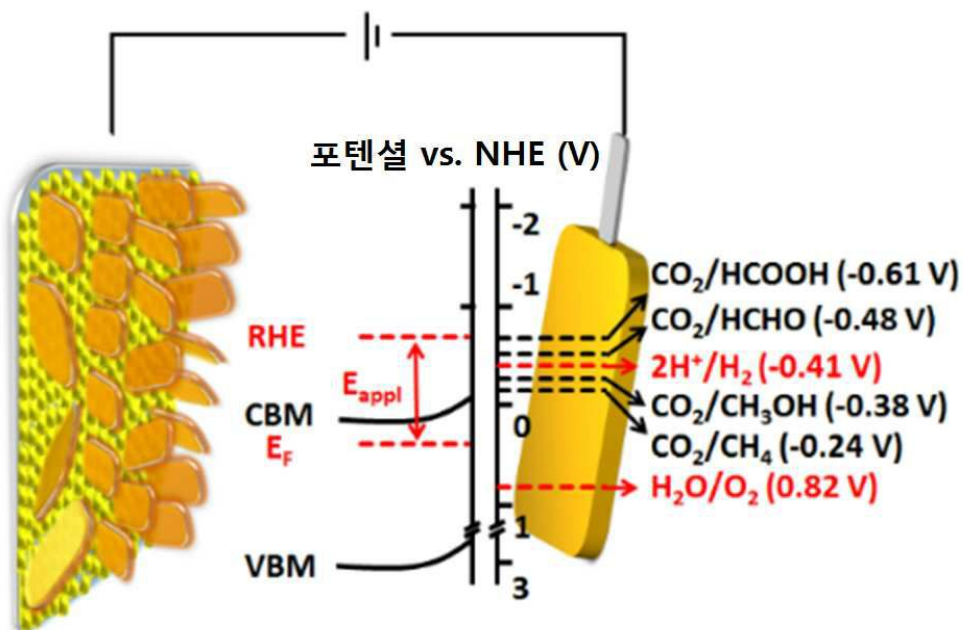
도면1d



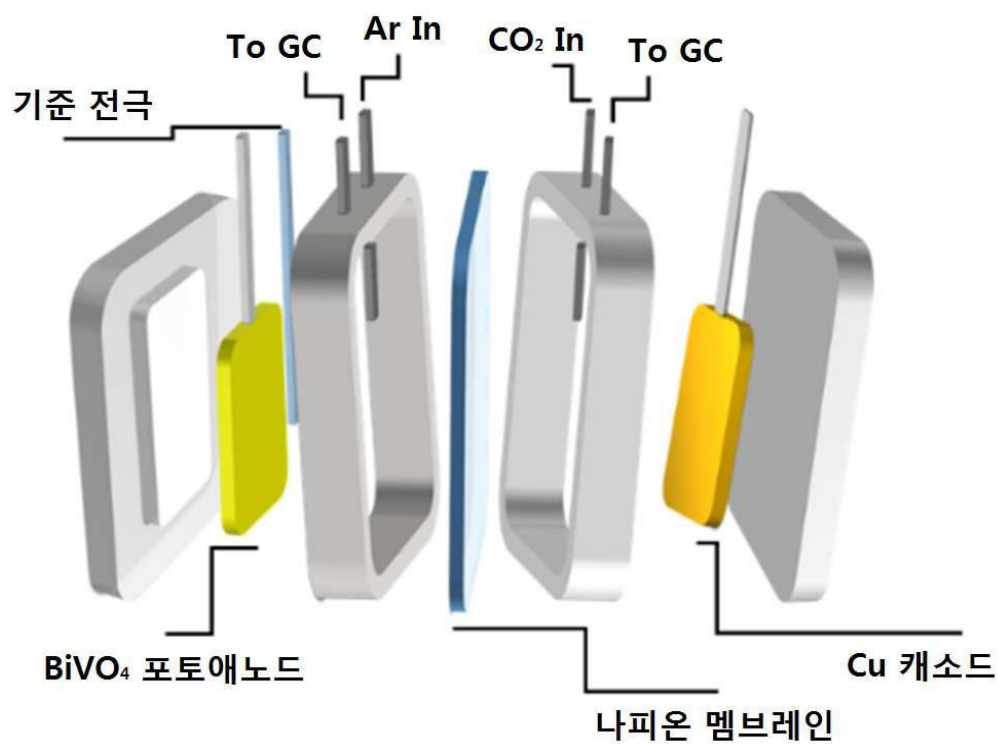
도면2



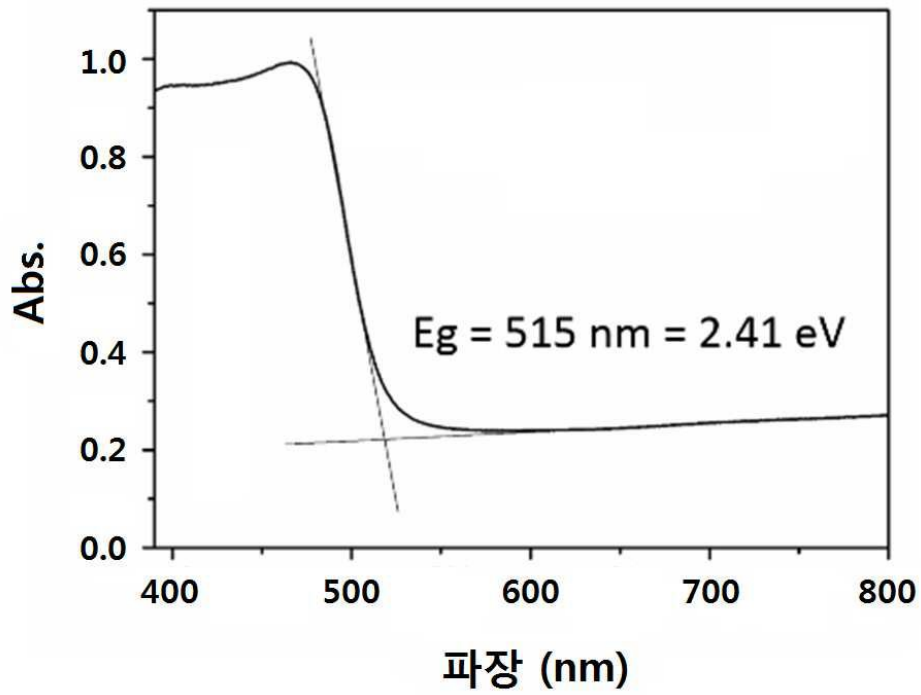
도면3a



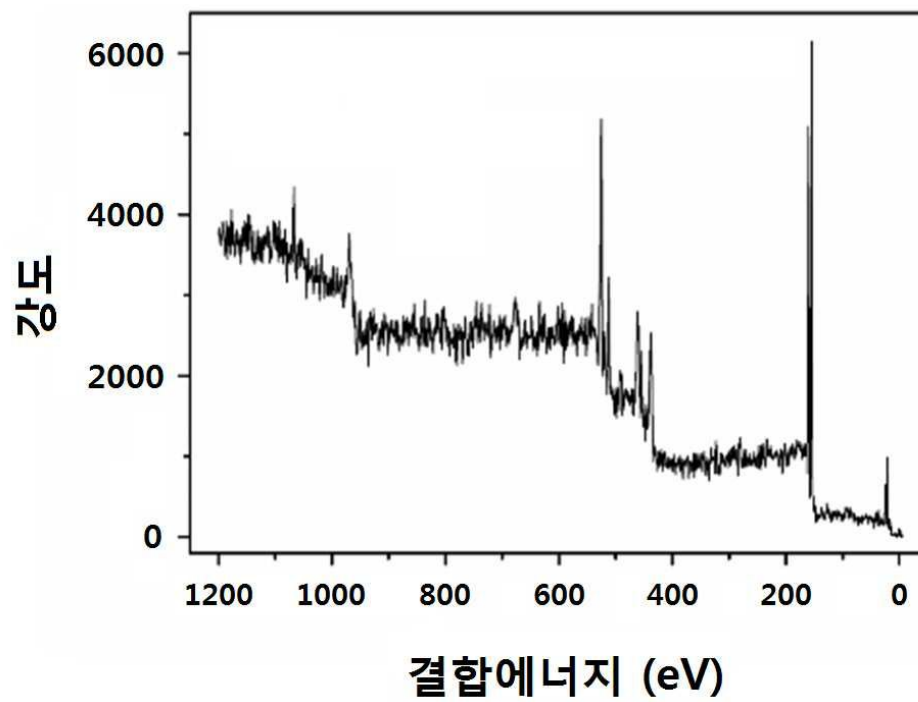
도면3b



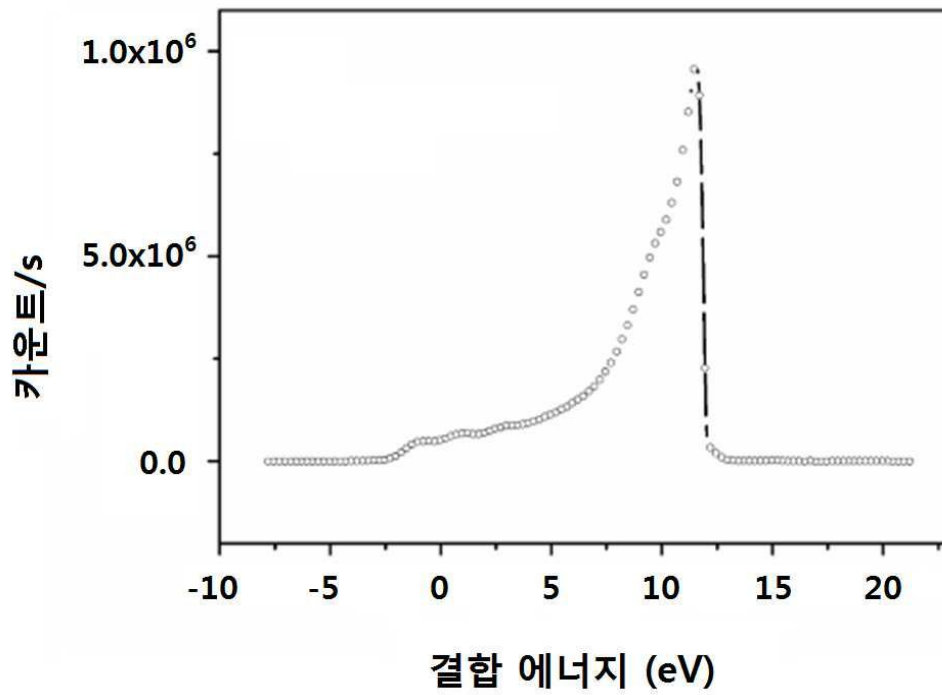
도면4a



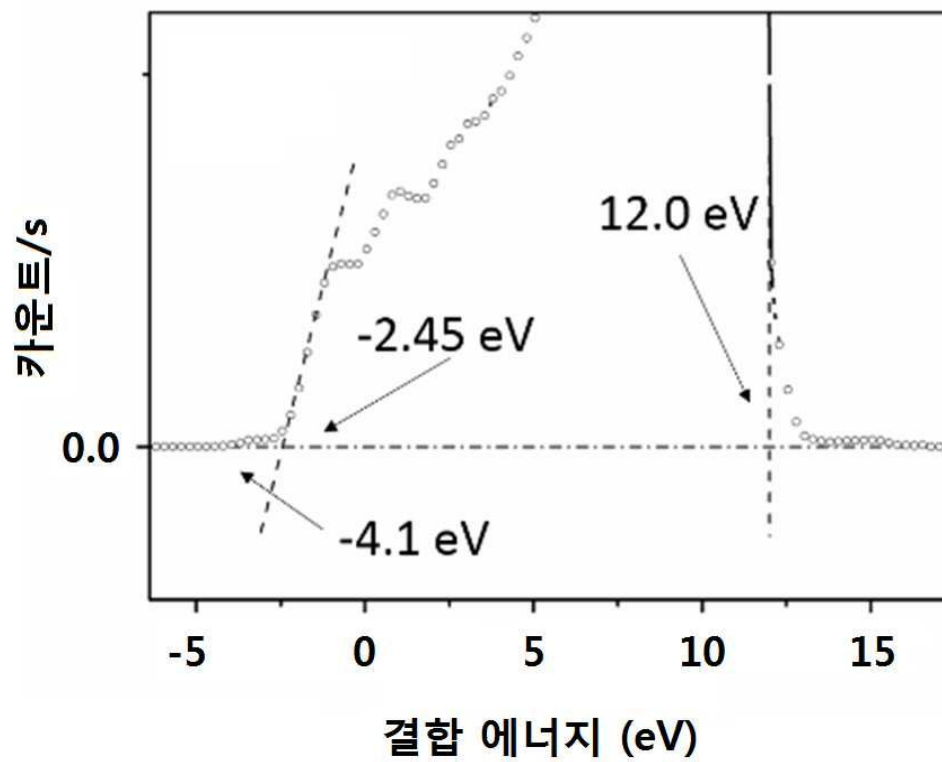
도면4b



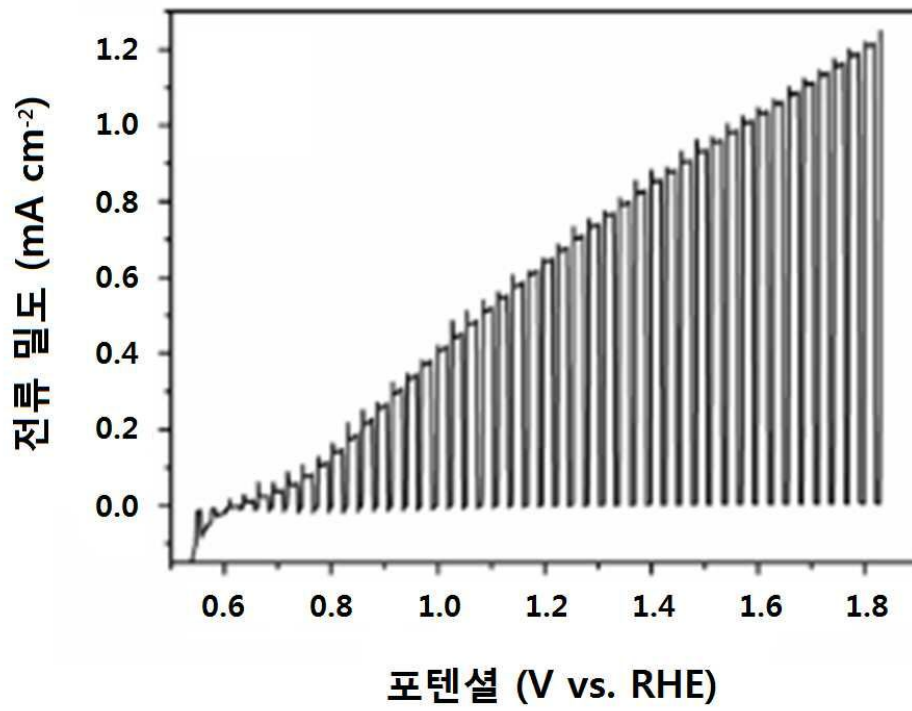
도면4c



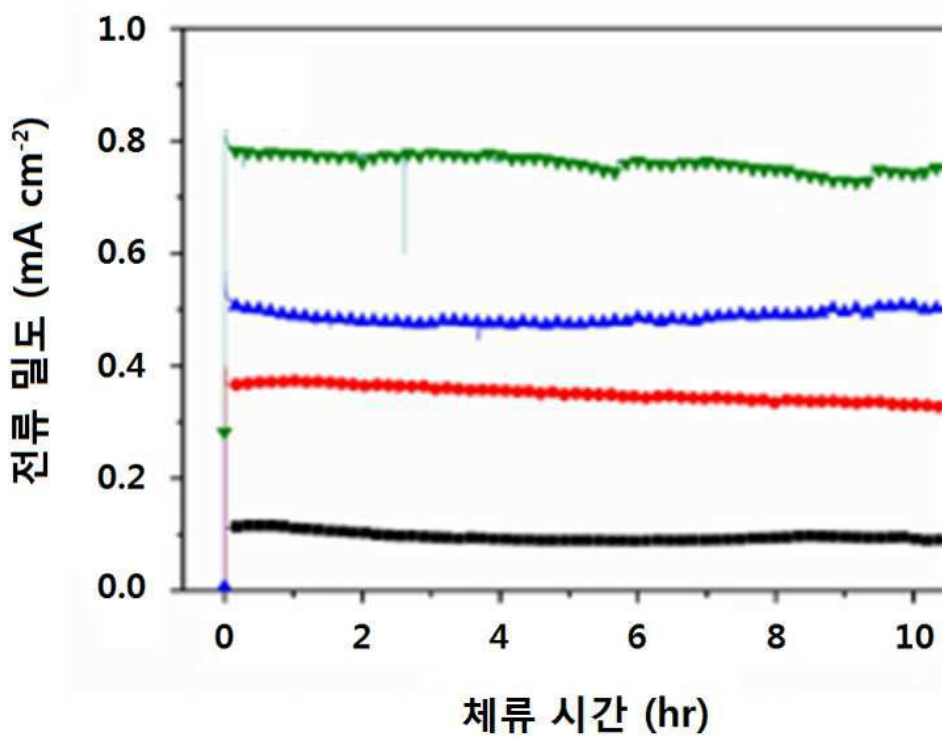
도면4d



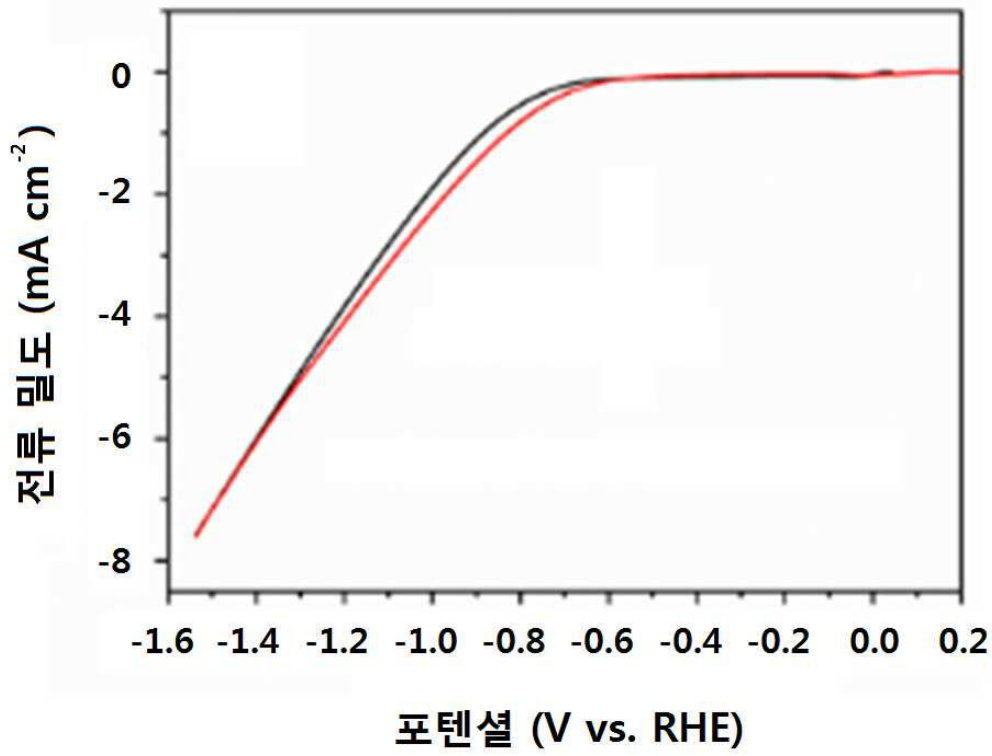
도면5a



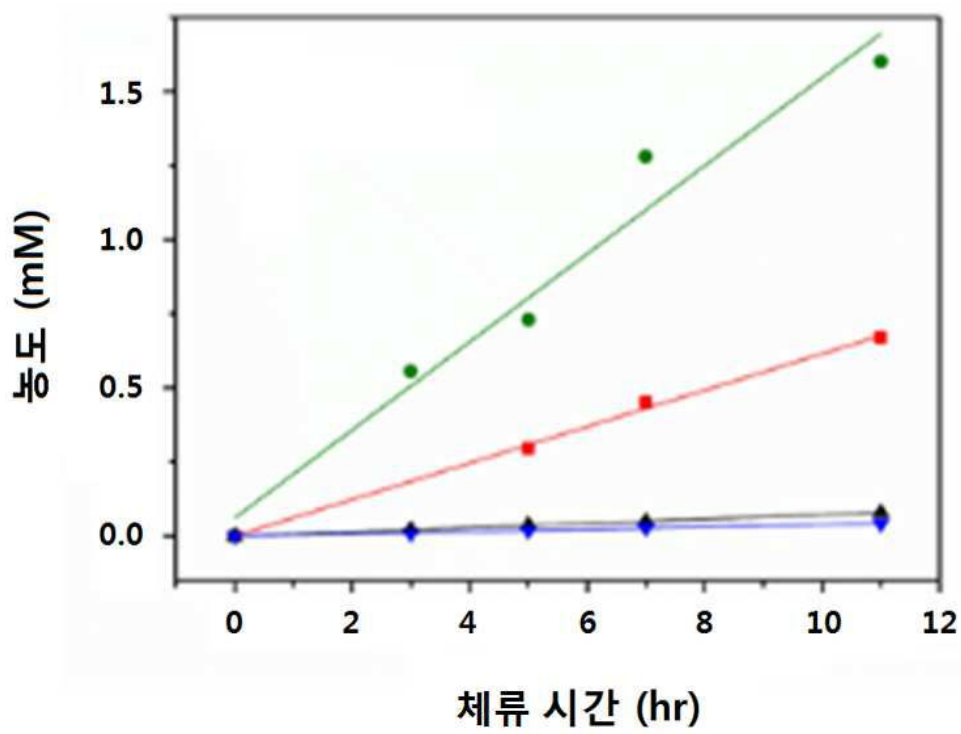
도면5b



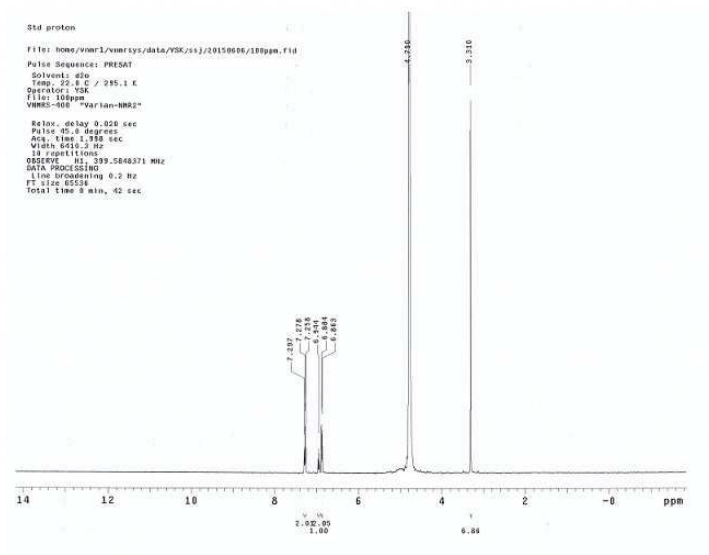
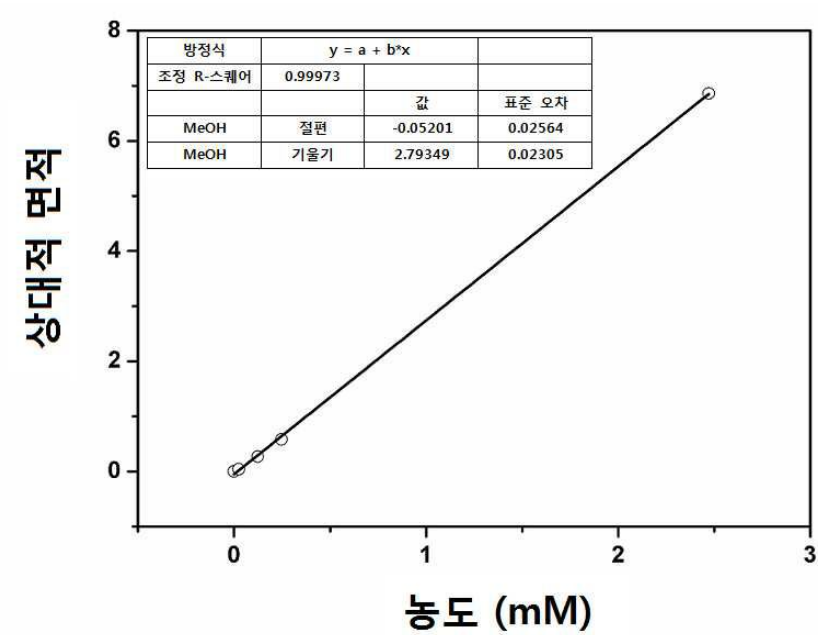
도면5c



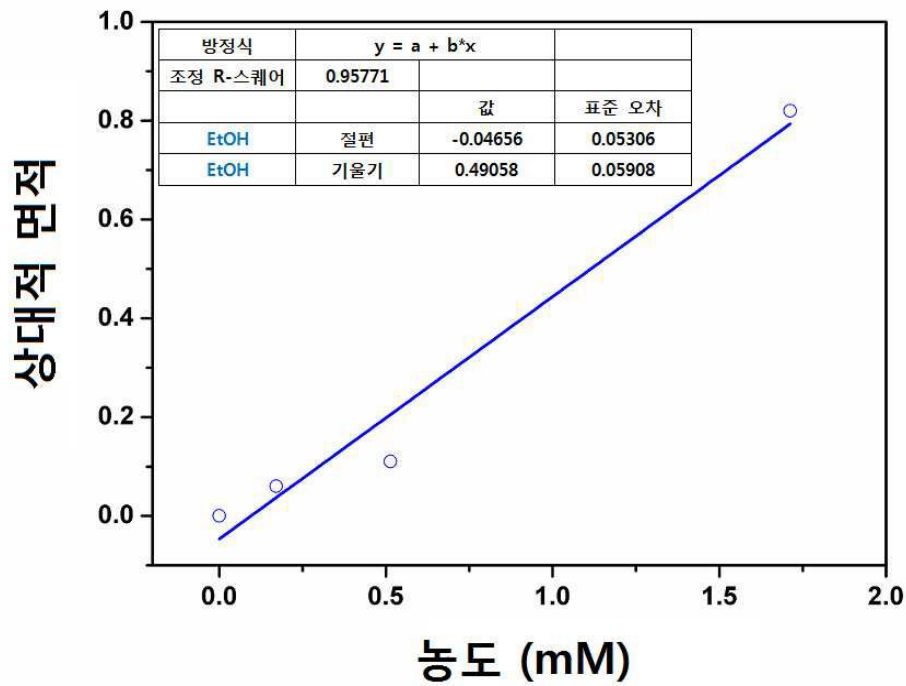
도면5d



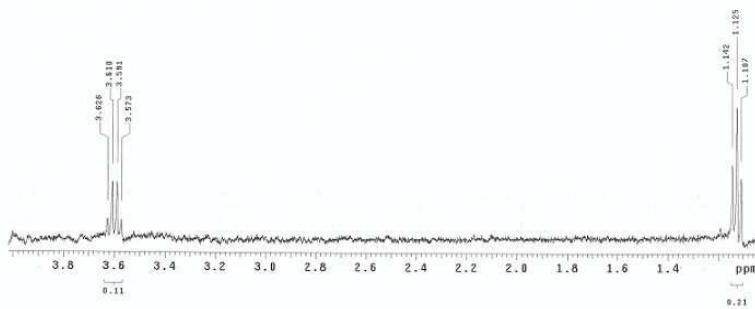
도면6a



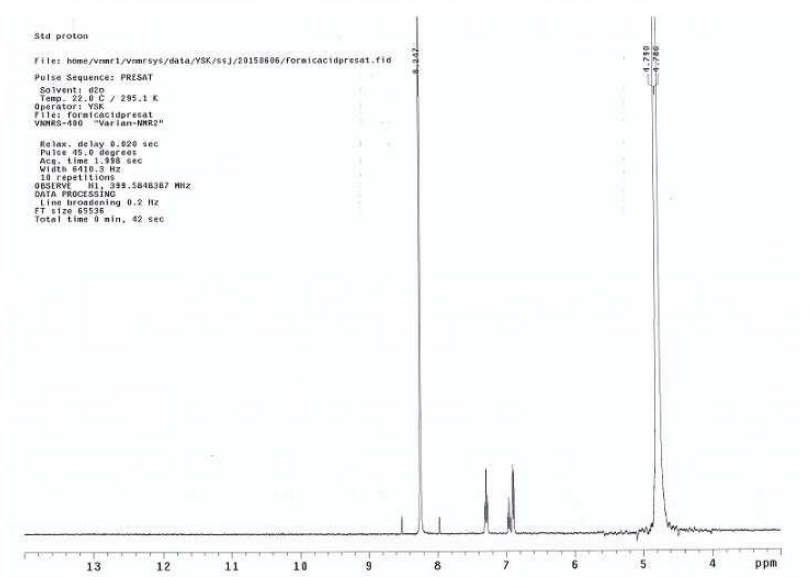
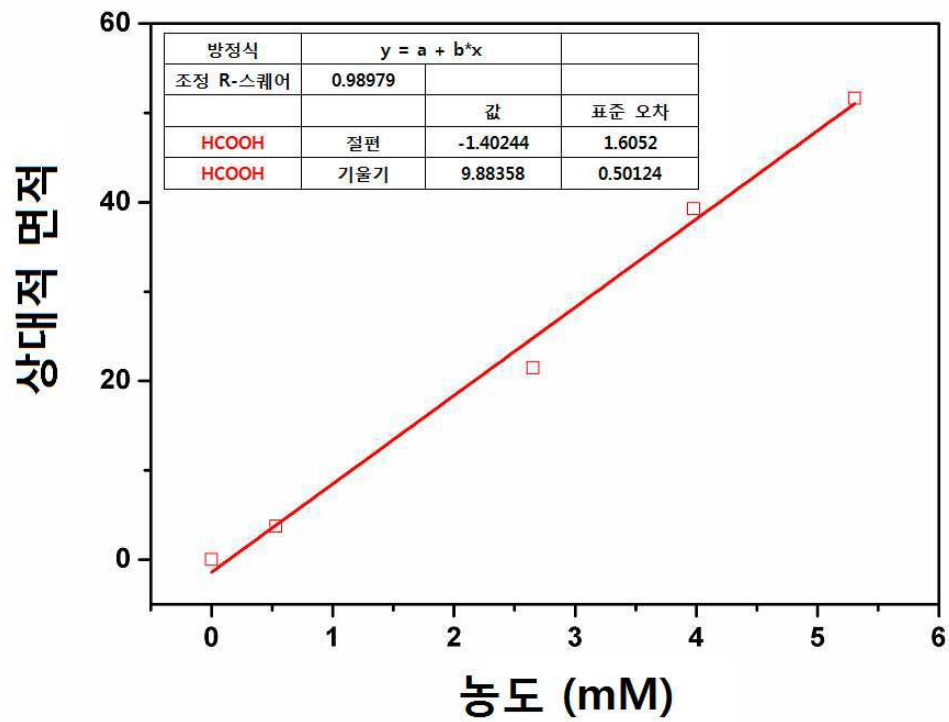
도면6b



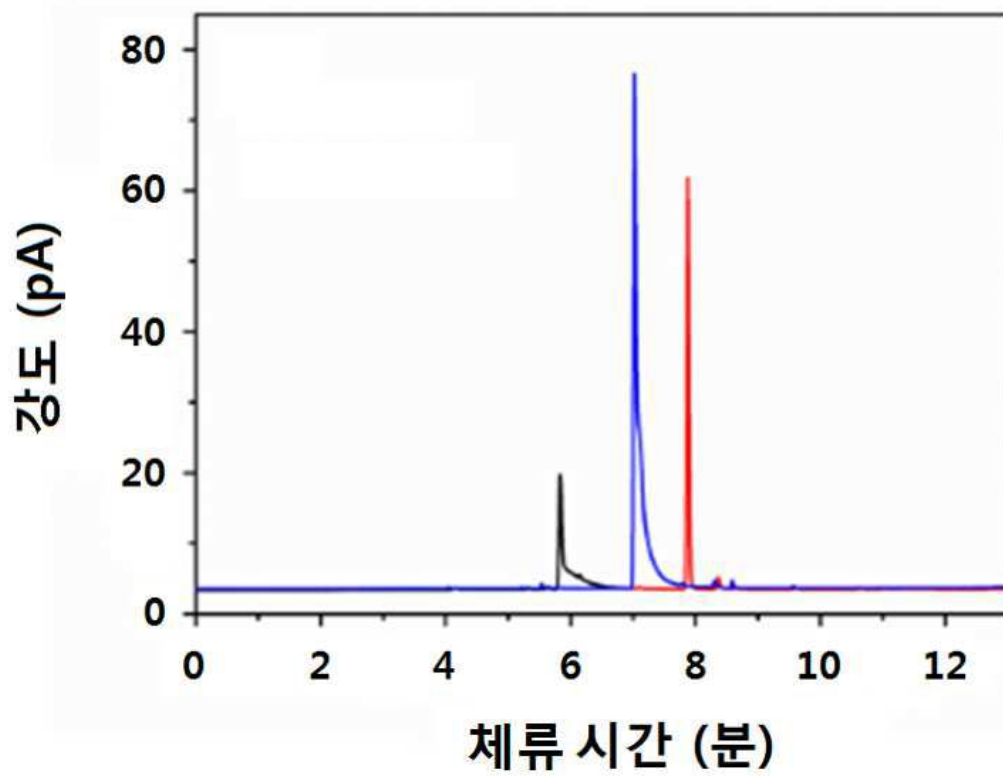
Std proton
 File: home/vmr1/vmr/sys/data/YSK/sujung/20150625/etoh50ppm.fid
 Pulse Sequence: PRESAT
 Solvent: d2o
 Temp: 22.0 C / 289.1 K
 Operator: YSC
 File: etoh50ppm
 VMRS-009 "Varian-MX82"
 Relax. delay 6.020 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 1.588 sec
 Width 6316.3 Hz
 10 repetitions
 OBSERVE: H1 399.5744201 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 FT size 65536
 Total time 8 min, 42 sec



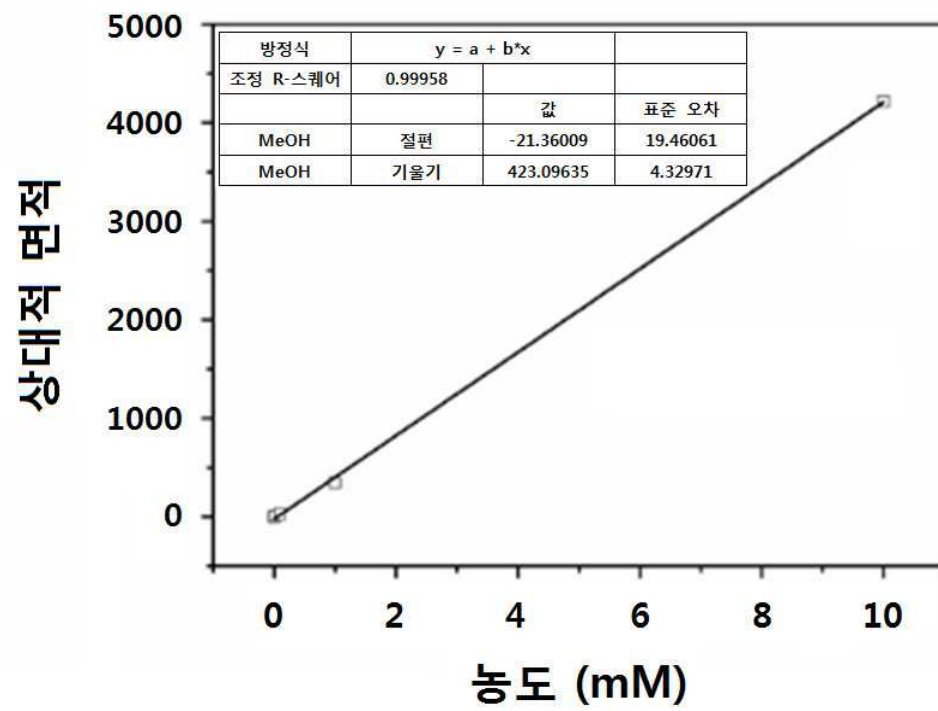
도면6c



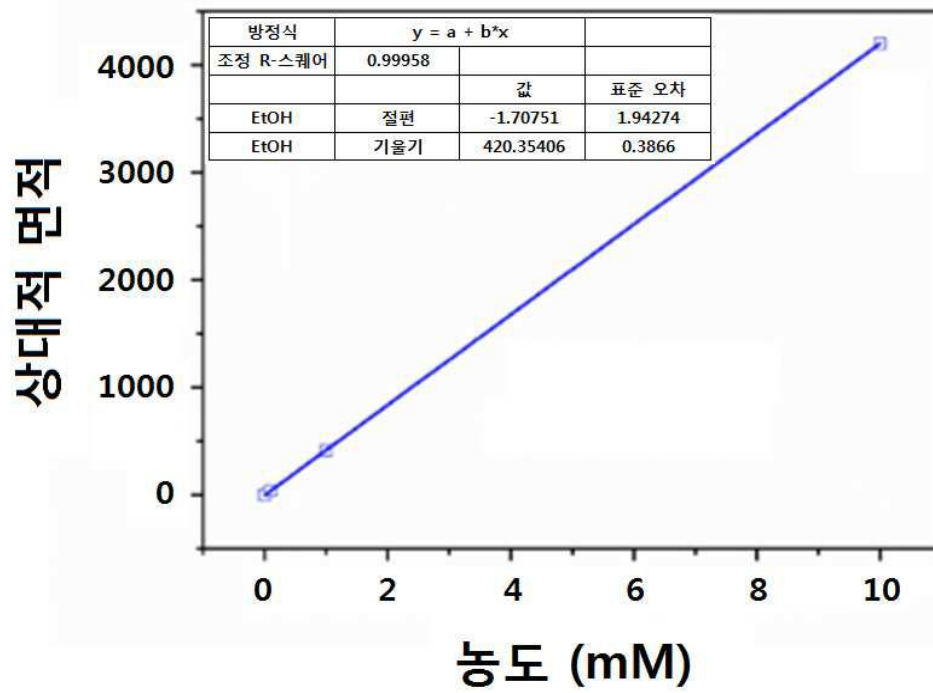
도면7a



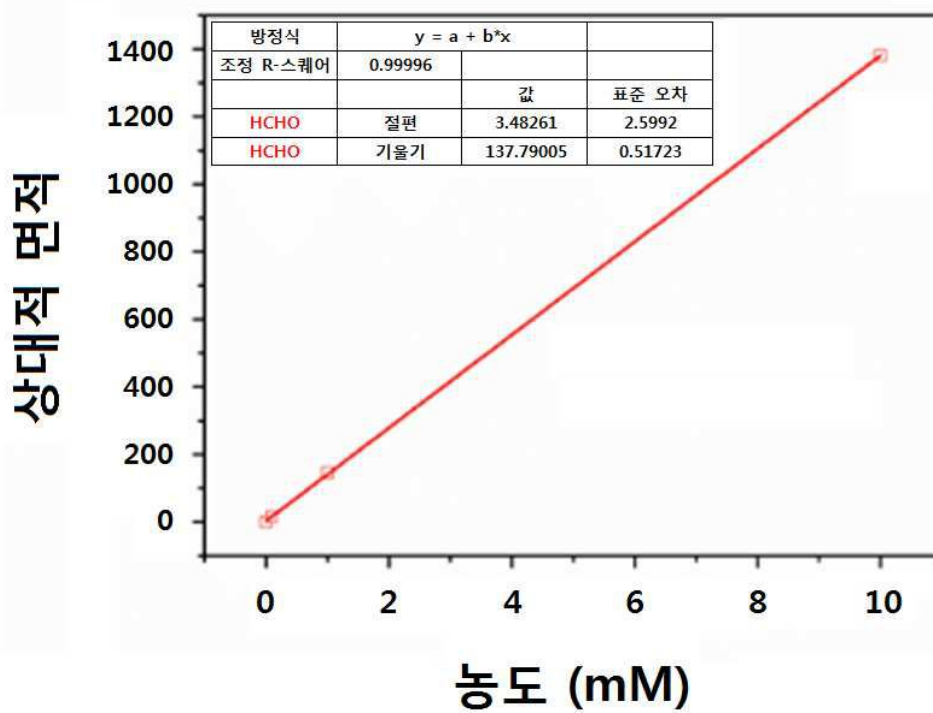
도면7b



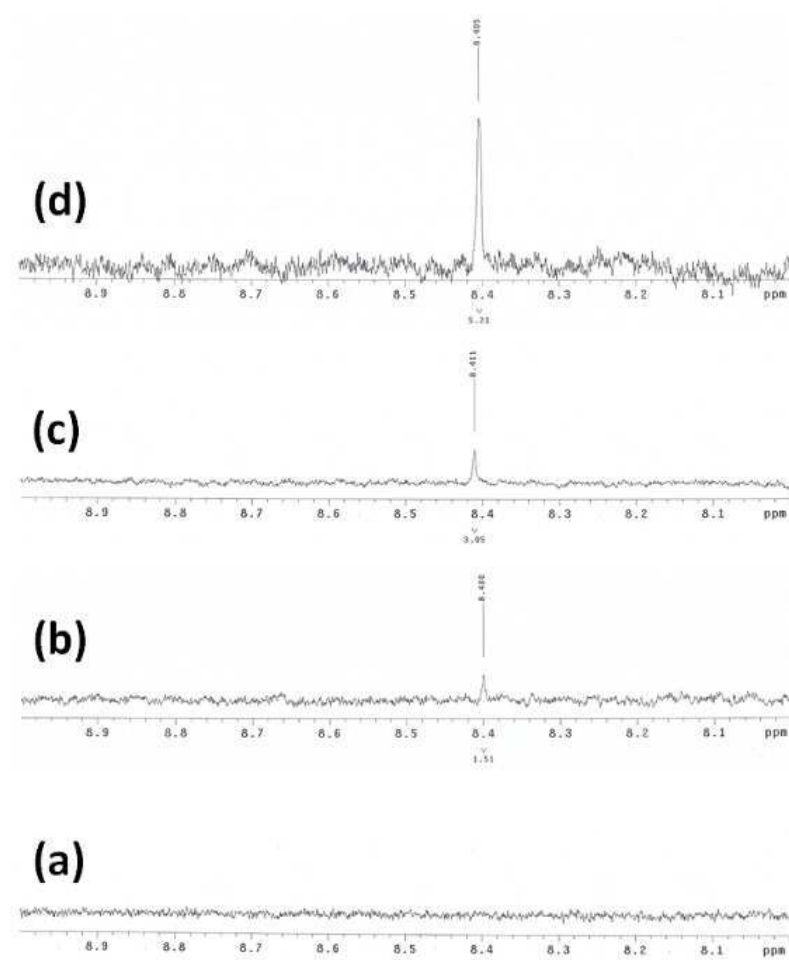
도면7c



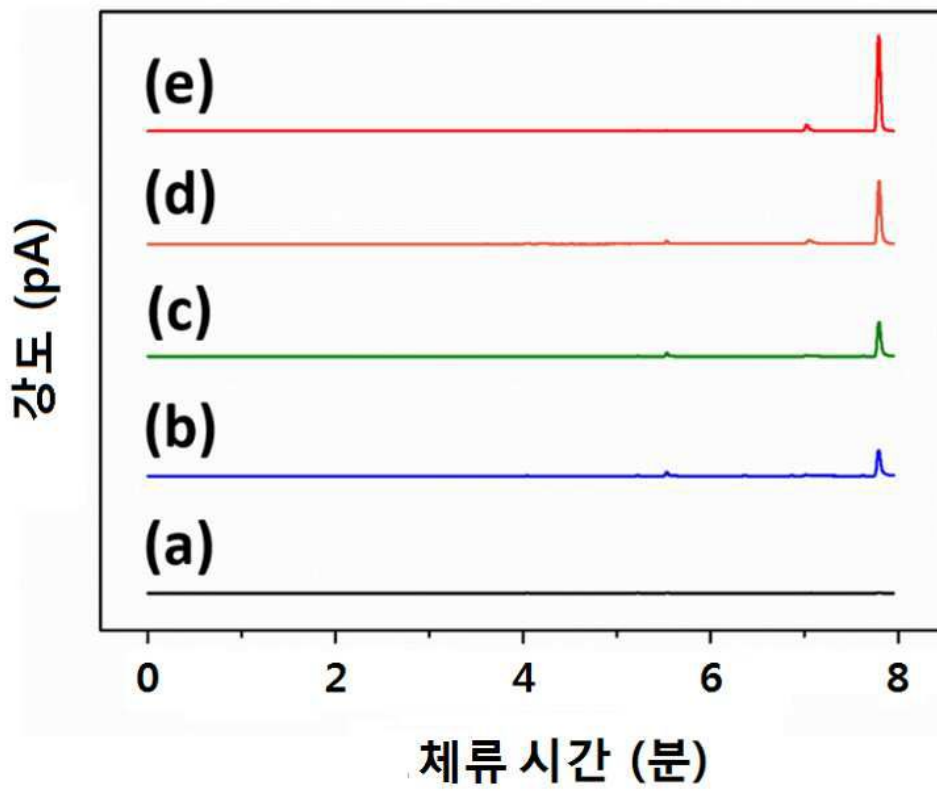
도면7d



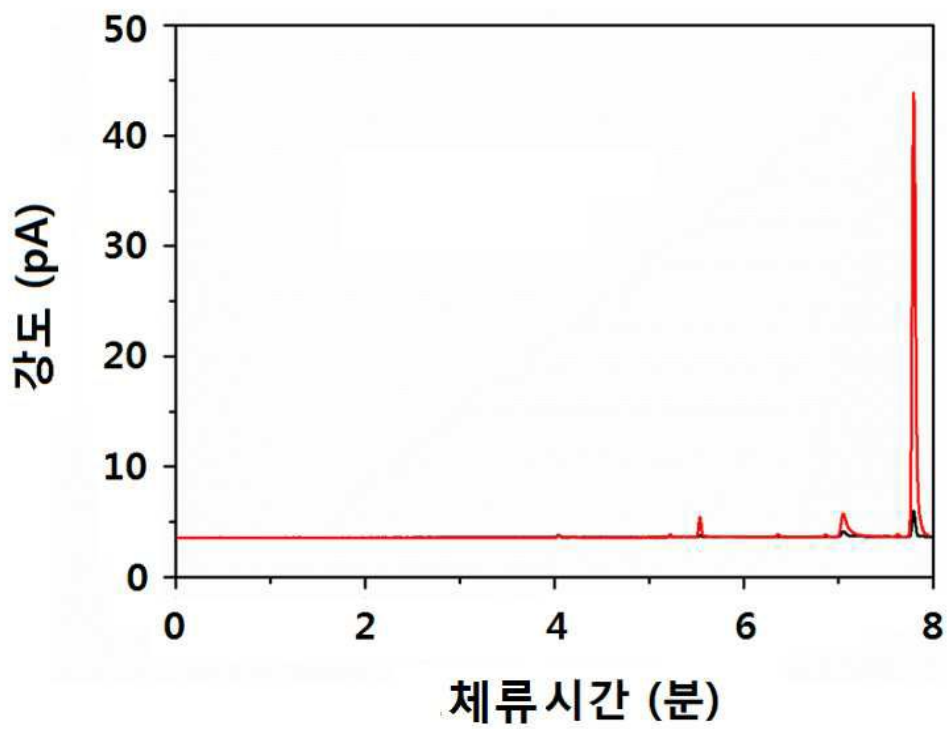
도면8



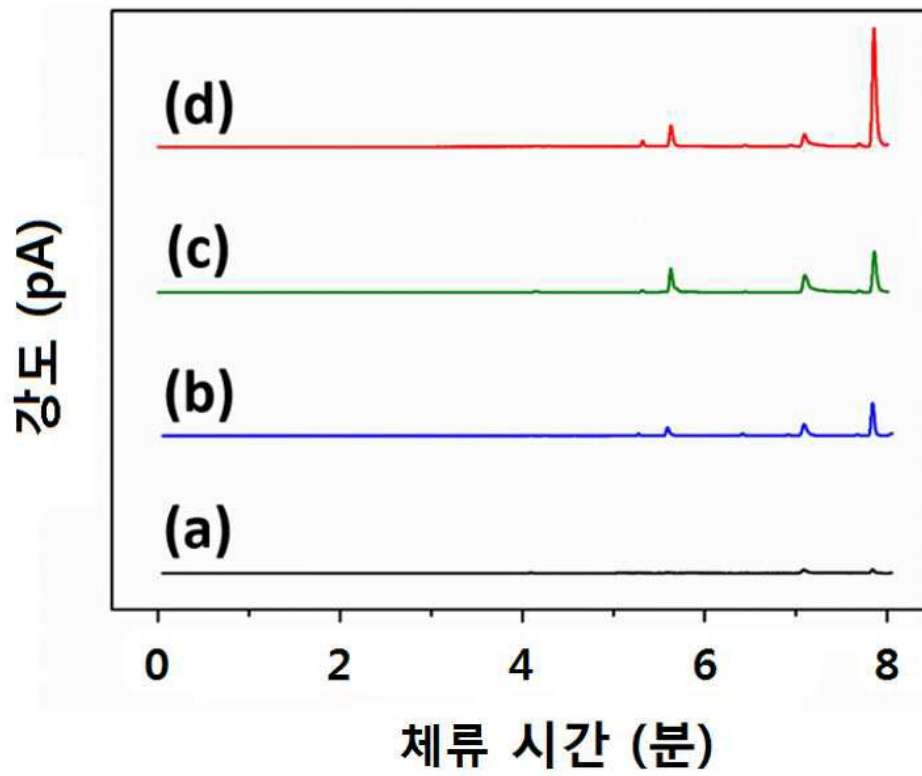
도면9



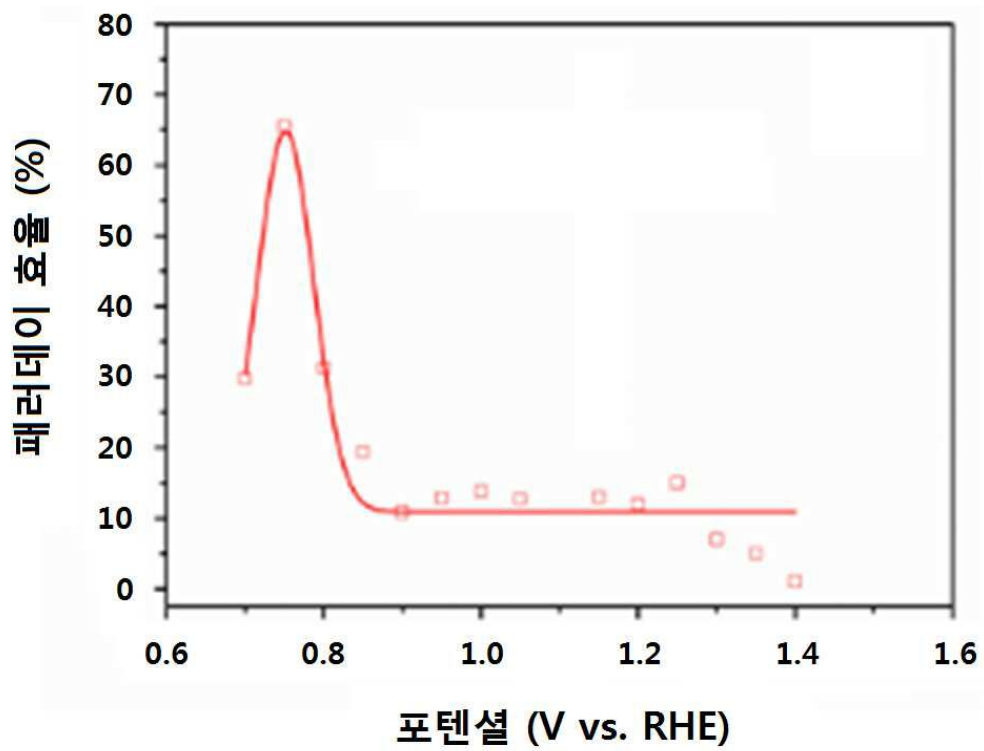
도면10



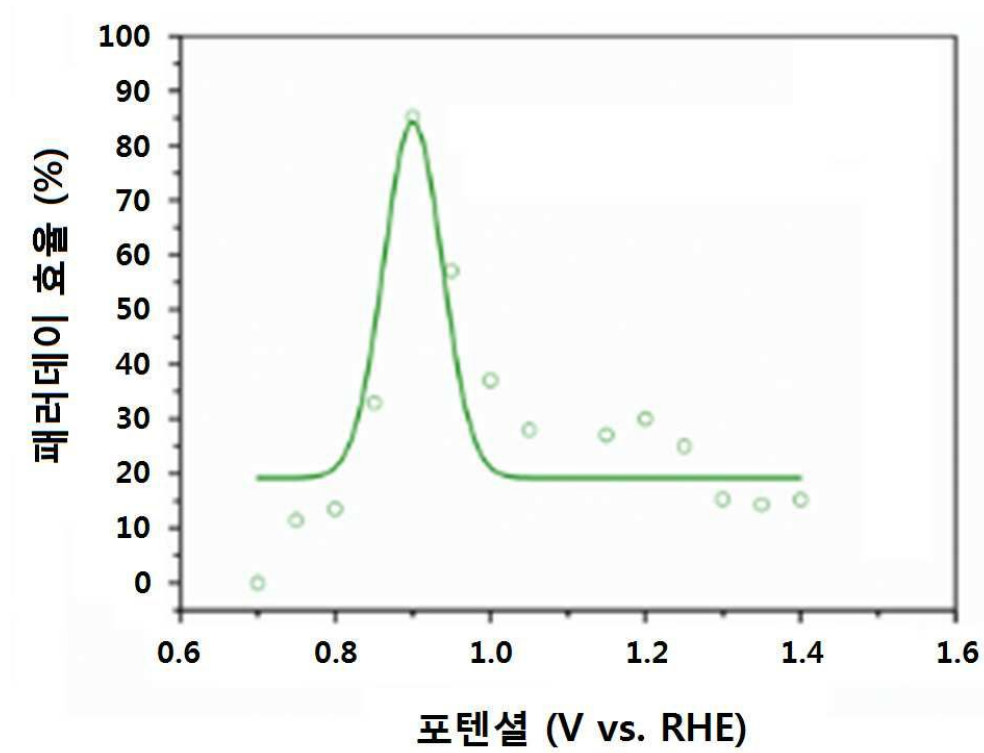
도면11



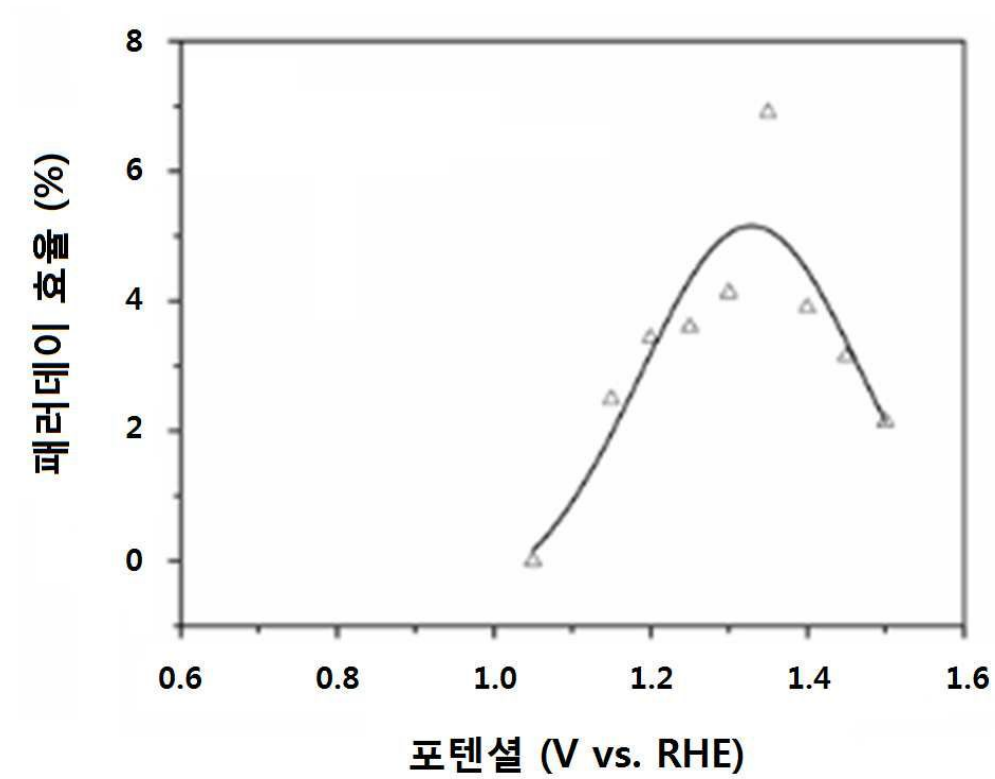
도면12a



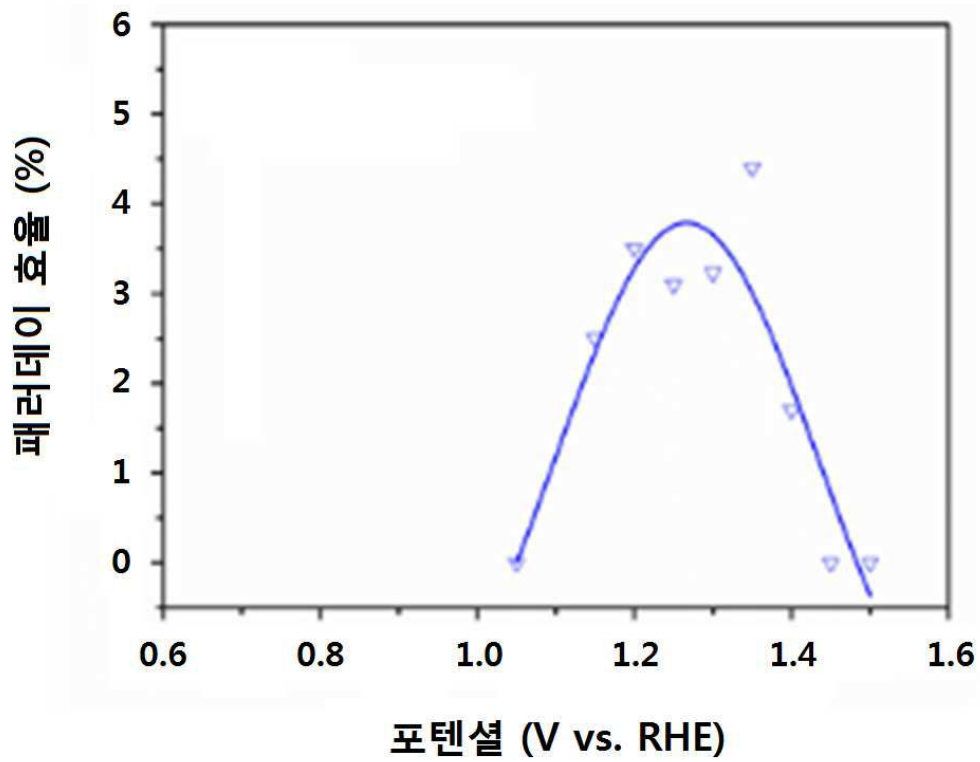
도면12b



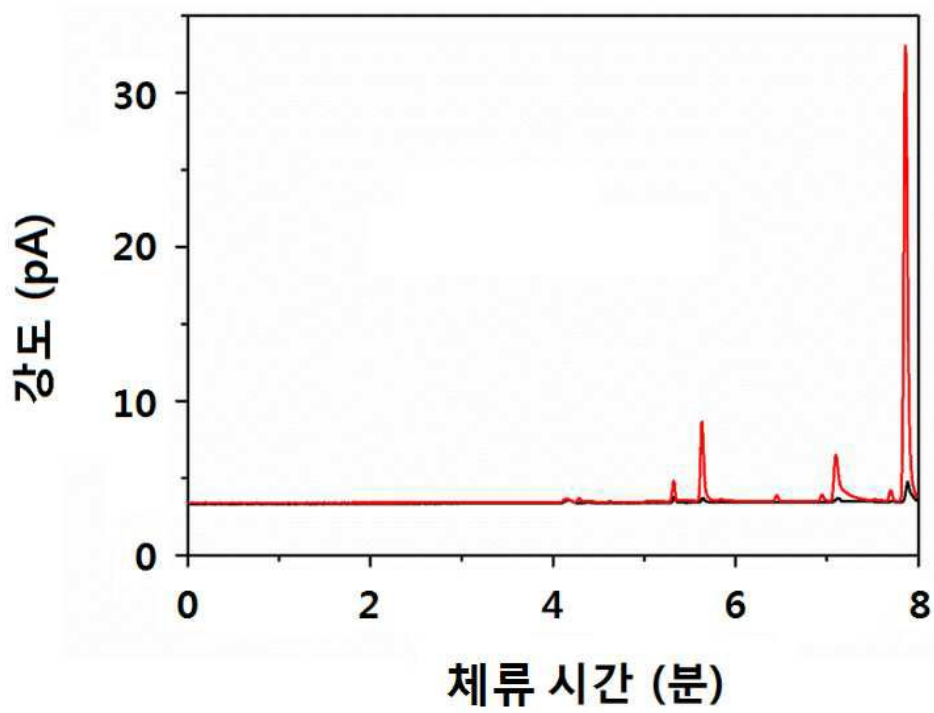
도면12c



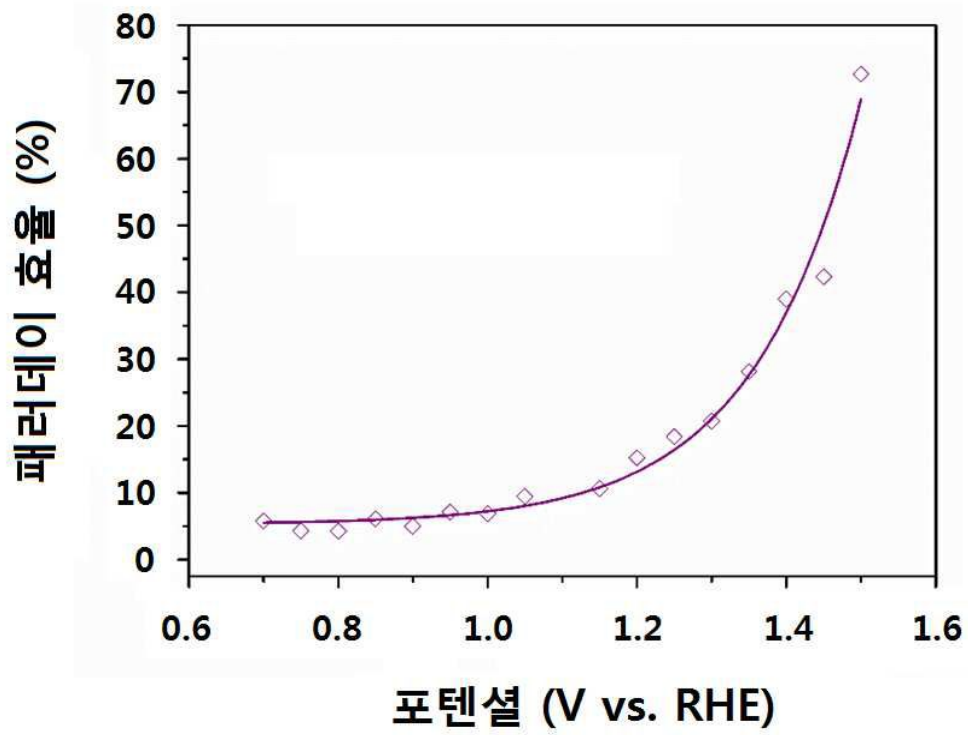
도면12d



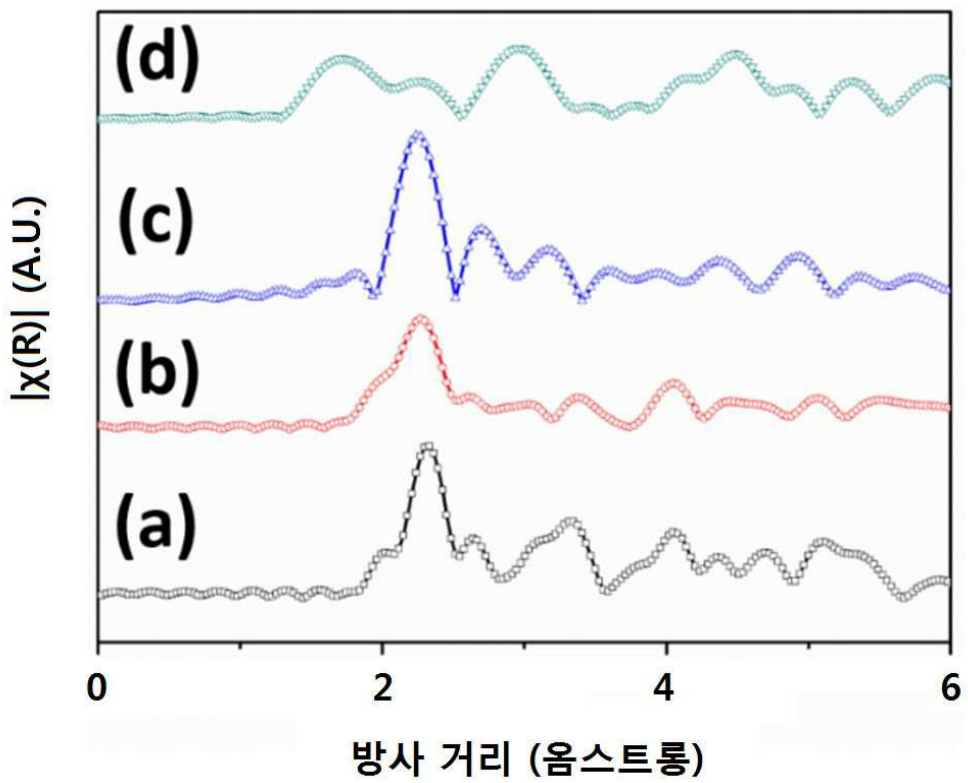
도면13



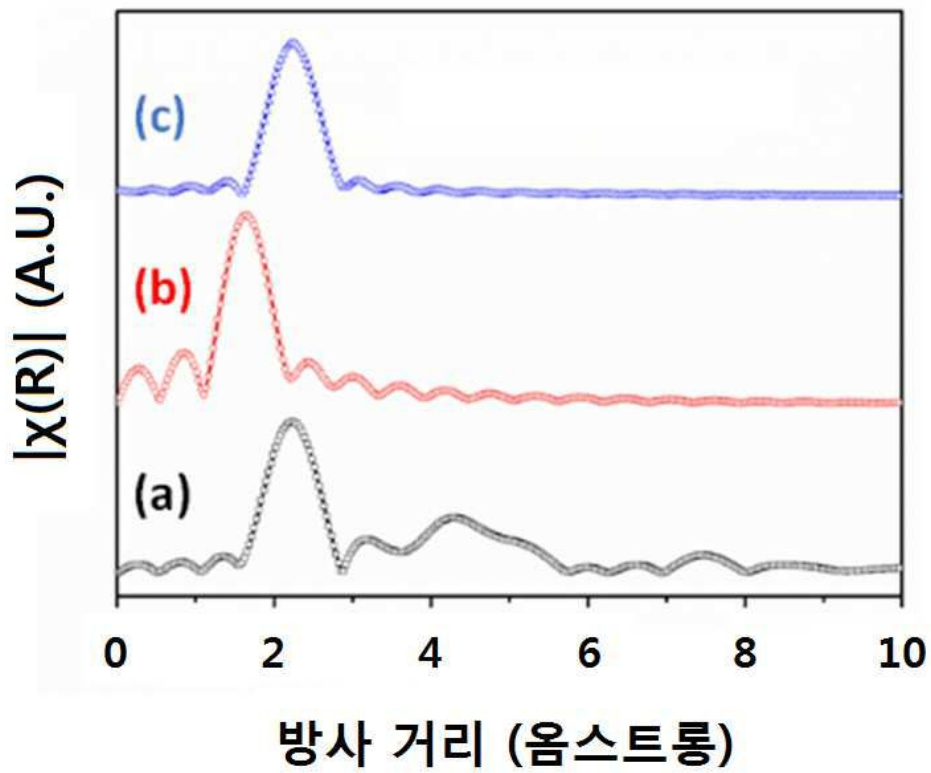
도면14



도면15



도면16



도면17

