



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0076340
(43) 공개일자 2025년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/50 (2021.01) C25B 11/049 (2021.01)
C25B 11/077 (2021.01) C25B 3/21 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 9/50 (2022.01)
C25B 11/049 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-0014991
(22) 출원일자 2024년01월31일
심사청구일자 2024년01월31일
(30) 우선권주장
1020230163146 2023년11월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김진홍
서울특별시 은평구 진관4로 37, 805동 701호 (진관동, 은평뉴타운상림마을)
박유미
경기도 남양주시 호평로 118, 2202동 201호 (호평동, 호평 해링턴 플레이스)
비자얀, 타밀라라산
서울특별시 마포구 고산길 140, 103호 (대흥동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

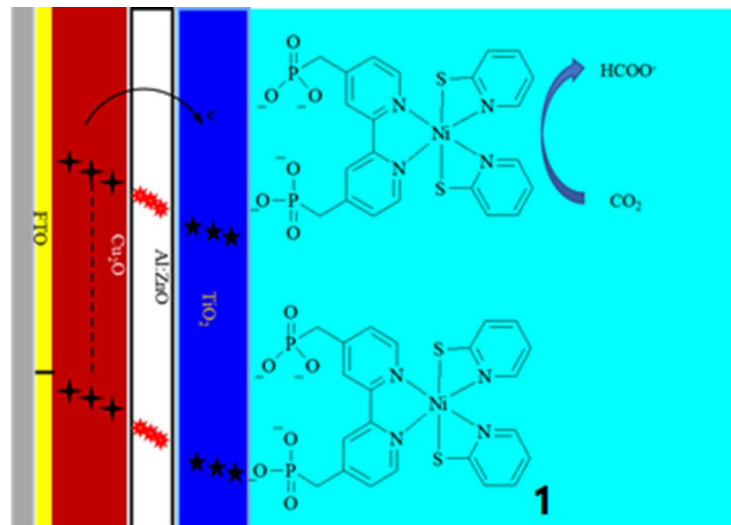
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 포름산염 전환에 사용되는 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법

(57) 요약

본원은 이산화탄소의 포름산염 전환에 사용되는 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/077 (2021.01)

C25B 3/21 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485019457
과제번호	ARQ202101654003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	생태모방기반환경오염관리기술개발
연구과제명	온실가스의 개미산 전환용 광전기화학셀 개발을 위한 금속나노광촉매 시스템 개발
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189619
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

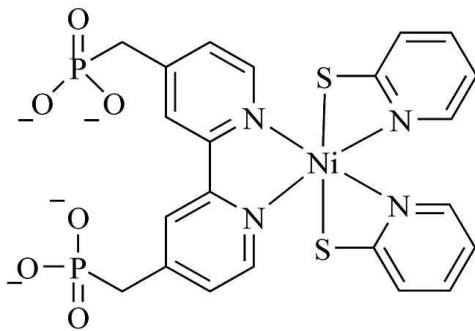
음극; 상기 음극의 표면에 결합되는 니켈 분자 촉매; 상기 음극과 전기적으로 연결되는 상대 전극; 및 전해질 용액

을 포함하는 광전기화학셀로서,

상기 음극은 기재, 제 1 투명전극층, 광활성층, 제 2 투명전극층, 및 금속산화물층을 포함하는 것이고,

상기 니켈 분자 촉매는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 광전기화학셀:

[화학식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 니켈 분자 촉매는 포스포네이트기를 통하여 상기 금속산화물층에 공유결합 하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 광활성층은 Cu_2O , CuO , Si , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , BiVO_4 , Bi_2WO_4 , TiO_2 , SrTiO_3 , ZnO , NiO , SnO_2 , CoO , In_2O_3 , WO_3 , MgO , CaO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , PbO , ZrO_2 , Co_3O_4 , 및 Al_2O_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물층은 TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , BiVO_4 , ZrO_2 , SrTiO_3 , $\text{BiSe}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, CuGaO_2 , 및 KTaO_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 투명전극층 및 상기 제 2 투명전극층은, 각각 독립적으로, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로린틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO), 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전해질 용액은 NaHCO_3 수용액, Na_2SO_4 수용액, 및 KHCO_3 수용액에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전해질 용액은 CH_3CN , H_2SO_4 , 트리에탄올아민, 아세톤, 메탄올, 에탄올, N-메틸피롤리돈, 및 프로필렌글리콜에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 추가 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 전해질 용액은 Et_4NBF_4 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플레이트에서 선택되는 하나 이상의 전해질염을 추가 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 광전기화학셀은 상기 음극을 포함하는 음극부 및 상기 상대 전극 및 기준 전극을 포함하는 상대 전극부를 포함하는 것인, 광전기화학셀.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 음극 및 상기 상대 전극은 전해질막으로 연결되는 것인, 광전기화학셀.

청구항 11

제 1 항에 따른 광전기화학셀을 이용하여 이산화탄소를 포름산염으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 음극에 광원을 조사하고, 이산화탄소를 공급하여 수행되는 것인, 이산화탄소 전환 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 포름산염의 선택성은 99% 이상인 것인, 이산화탄소 전환 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 포름산염의 생성량은 시간당 $64 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 이상인 것인, 이산화탄소 전환 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 이산화탄소의 포름산염 전환에 사용되는 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화탄소(CO_2)를 부가가치가 높은 화학물질로 광전기화학적으로 전환하는 것은 온실 효과를 완화하고 탄소 중립을 달성할 수 있는 유망한 전략 중 하나이다. 광전기촉매(photoelectrocatalysis; PEC) 시스템은 전기촉매와 광촉매의 장점을 결합한 것이다. PEC 시스템에 인가된 바이어스는 광 생성 전자의 방향성 전달(directional transfer)에 기여하여 광 생성 캐리어의 분리 효율을 향상시킨다. 한편, 빛에너지는 직접적인 에너지원으로 작용하여 에너지 소비 절감에 기여할 수 있다. CO_2 의 효율적인 전환을 위해서는 PEC 시스템에서 구현하는 음극의 소재(cathode material)가 중요하다. 다양한 CO_2 반응 생성물 중 포름산염은 중요한 수소 저장 물질이자 화학 연료이다. 또한, 포름산염은 안정적인 액체 또는 고체 제품으로서 저장 및 운송이 용이하여 경제적 이점과 실용적 가치가 매우 높다. 또한, 포름산은 화학 산업에서 환원제, 산, 및 탄소원으로서 널리 사용된다.

[0003] 효율적인 분자 촉매와 태양광의 힘을 이용하는 매력적인 접근 방법은 촉매를 광전기화학 시스템에 통합하는 것이다. 그러나, 상기 접근 방법은 대부분의 촉매가 반응에 적극적으로 참여하지 못하고 광 흡수/에너지 전달이 효율적이지 않기 때문에 많은 양의 촉매가 필요하다.

[0004] CO_2 광전환을 위해 귀금속 중심에 의존하는 많은 분자 촉매가 개발되었으나, 대부분의 촉매는 CO 를 주생성물로 제공하거나, 또는 부가 생성물의 혼합물(예를 들어, 포름산염 및 H_2)을 제공하였다. 최근, 본 발명자들은 가시광선 기반 CO_2 광전환을 위한 효율적이고 선택적인 촉매로서 분자 Ni 착물을 보고한 바 있다.

[0005] 한편, 최근 Cu_2O 와 같은 불안정한 광전극 물질을 보호하기 위해 금속 산화물, 특히 TiO_2 를 사용하는 것이 태양 연료 연구에서 많은 주목을 받고 있다. 이러한 금속 산화물 오버레이(overlay)는 카르복실레이트(carboxylate) 및 포스포네이트(phosphonate)와 같은 분자 연결기를 통한 분자의 공유 결합을 위한 이상적인 기판을 구성하며, 이는 효율적인 연료 감응형 태양전지를 실현하는 데 중요한 접근 방식이다. 그러나, 현재까지 광전극 표면에 분자 촉매를 결합하는 사례는 보고되지 않았다. PEC 시스템의 CO_2 환원의 경우, 지금까지 고정화 촉매에 관한 대부분의 보고는 염료-촉매 복합체 및 고분자 필름에 집중되어 왔다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Wu, D.; Hao, J.; Song, Z.; Fu, X.-Z.; Luo, J.-L. "All roads lead to Rome: An energy-saving integrated electrocatalytic CO_2 reduction system for concurrent value-added formate

production" Chem. Eng. J. 2021, 412, 127893.

발명의 내용

해결하려는 과제

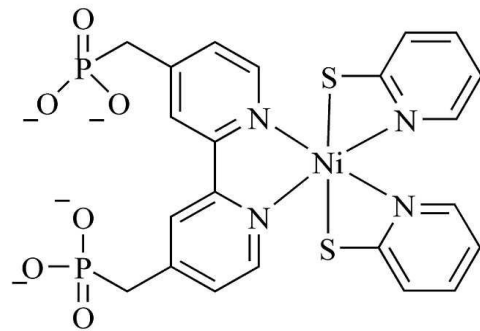
[0007] 본원은 이산화탄소의 포름산염 전환에 사용되는 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법을 제공하고 자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제 들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 음극; 상기 음극의 표면에 결합되는 니켈 분자 촉매; 상기 음극과 전기적으로 연결되는 상 대 전극; 및 전해질 용액을 포함하는 광전기화학셀로서, 상기 음극은 기재, 제 1 투명전극층, 광활성층, 제 2 투명전극층, 및 금속산화물층을 포함하는 것이고, 상기 니켈 분자 촉매는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 광 전기화학셀을 제공한다:

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 광전기화학셀을 이용하여 이산화탄소를 포름산염으로 전환하는, 이산화 탄소 전환 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 구현예들에 따른 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법은, 24 시간 동안 22,000 TON(turnover number) 이상의 높은 전환율 및 $64 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 이상의 높은 반응 속도를 나타내어, 종래의 이산화탄소의 포름산 전환 광전기화학셀과 비교하여 효율성 및 전지 성능이 우수한 특징이 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법은 분자 촉매를 광전극 표면에 직접 결합하여 균질 촉매를 불균질화 함으로써 촉매의 사용량을 반응에 적극적으로 참여하는 양으로 줄일 수 있으며, 전기 촉매 및 광촉매 시스템에서 촉매 수율을 크게 개선할 수 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 광전기화학셀 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법은, 이산화탄소로부터 생성물로서 포름산만이 생성되는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, CO_2 환원 촉매 $1(\text{Ni}(\text{pyS})_2(\text{bpy}(\text{PO}_3^-)_2))$ 와 공유 결합된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 광음극의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) FTO 유리에 코팅된 SrTiO_3 필름의 광양극 사진; (b) FTO 유리 상의 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 필름 사진; 및 (c) 촉매 1로 24 시간 동안 고정된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 필름의 광음극 사진을 나타낸 것이다.

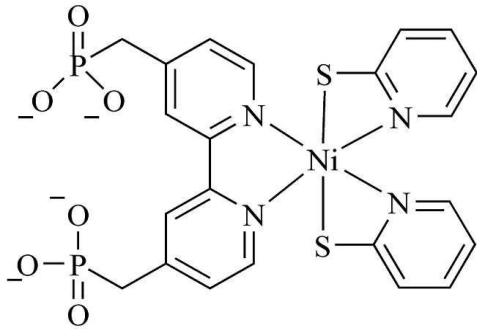
도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, FTO 상의 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 필름(광음극)에 결합된 촉매 1의 순환 전압전류 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광전기화학셀의 개략도를 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, CO_2 포화 상태에서 에리트로신-B(Erythrosin-B)의 존재 유무에 따른 $-1.70 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 에서 분극된 촉매 1로 개질된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 필름에 의한 포름산염 광생성의 반응 속도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 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.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0026] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 음극; 상기 음극의 표면에 결합되는 니켈 분자 촉매; 상기 음극과 전기적으로 연결되는 상대 전극; 및 전해질 용액을 포함하는 광전기화학셀로서, 상기 음극은 기재, 제 1 투명전극층, 광활성층, 제 2 투명전극층, 및 금속산화물층을 포함하는 것이고, 상기 니켈 분자 촉매는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 광전기화학셀을 제공한다:
- [0029] [화학식 1]



[0030]

[0031]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀은 이산화탄소를 높은 선택성 및 우수한 효율로 포름산염으로 전환하는, 이산화탄소 전환용 광전기화학 시스템에 포함되어 사용되는 것일 수 있다.

[0032]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 통상적으로 광전기화학셀의 전극의 기재로서 사용될 수 있는 투명 기재라면 제한없이 사용될 수 있으며, 비제한적인 예로서, 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 또는 무색의 폴리이미드일 수 있다.

[0033]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈 분자 촉매는 포스포네이트기를 통하여 상기 금속산화물층에 공유결합하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공유결합으로 인하여 상기 니켈 분자 촉매가 상기 금속산화물층의 표면에 매우 강하게 결합하고, 이에 상기 음극으로부터 상기 니켈 분자 촉매로의 전하 이동성이 우수할 수 있다.

[0034]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈 분자 촉매는 상기 금속산화물층에 물리적으로 결합하는 것일 수 있다.

[0035]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈 분자 촉매는 상기 금속산화물층에 공유결합 및/또는 물리적으로 결합하여 안정적으로 촉매 활성을 유지하는 것일 수 있다.

[0036]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈 분자 촉매는 상기 음극의 표면에 밀집되어 존재하는 비균질 촉매일 수 있다.

[0037]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성층은 Cu_2O , CuO , Si , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , BiVO_4 , Bi_2WO_4 , TiO_2 , SrTiO_3 , ZnO , NiO , SnO_2 , CoO , In_2O_3 , WO_3 , MgO , CaO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , PbO , ZrO_2 , Co_3O_4 , 및 Al_2O_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성층의 두께는 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 650 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 550 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 1000 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 650 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 550 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 1000 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 650 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 550 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 1000 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 650 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 550 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 450 nm 내지 약 1000 nm, 약 450 nm 내지 약 900 nm, 약 450 nm 내지 약 800 nm, 약 450 nm 내지 약 700 nm, 약 450 nm 내지 약 650 nm, 약 450 nm 내지 약 600 nm, 약 450 nm 내지 약 550 nm, 약 450 nm 내지 약 500 nm, 약 500 nm 내지 약 1000 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 650 nm, 약 500 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 500 nm 내지 약 550 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물층은 TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , BiVO_4 , ZrO_2 , SrTiO_3 , BiSe_3 , Bi_2O_3 , CuGaO_2 , 및 KTaO_3 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물층의 두께는 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 250 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 70 nm 내지 약 500 nm, 약 70 nm 내지 약 300 nm, 약 70 nm

내지 약 250 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 70 nm 내지 약 150 nm, 약 70 nm 내지 약 100 nm, 약 90 nm 내지 약 500 nm, 약 90 nm 내지 약 300 nm, 약 90 nm 내지 약 250 nm, 약 90 nm 내지 약 200 nm, 약 90 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 90 nm 내지 약 100 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물층은 메조 다공성 물질일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 상기 금속산화물의 메조 기공(pore)에 상기 니켈 분자 촉매가 담지되어 형성되는 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 투명전극층 및 상기 제 2 투명전극층은, 각각 독립적으로, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 갈륨징크옥사이드(GZO), 플로틴틴옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 투명전극층 및 상기 제 2 투명전극층의 두께는 각각 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물층 및 상기 제 2 투명전극층은 상기 광흡수층을 보호하는 역할을 할 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물층은 상기 광흡수층을 보호하고, 상기 니켈 분자 촉매가 공유 결합하도록 하여 상기 광전기화학셀의 효율 및 성능을 향상시키는 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 상기 제 1 투명전극층으로서 FTO, 상기 광활성층으로서 CuO₂, 상기 제 2 투명전극층으로서 AZO, 및 상기 금속산화물층으로서 TiO₂를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 용액은 NaHCO₃ 수용액, Na₂SO₄ 수용액, 및 KHCO₃ 수용액에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 용액은 CH₃CN, H₂SO₄, 트리에탄올아민, 아세톤, 메탄올, 에탄올, N-메틸피롤리돈, 및 프로필렌글리콜에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 용액은 Et₄NBF₄ 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플레이트(1-butyl-3-methylimidazolium triflate; [BMIM][TfO])에서 선택되는 하나 이상의 전해질염을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 용액은 에리트로신-B(Erythrosin-B; Er-B)를 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대 전극은 기재 및 전극층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대 전극의 전극층은 SrTiO₃, Cu₂O, CuO, Si, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, ZnO, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄ 및 Al₂O₃에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀은 기준 전극을 추가 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀은 상기 음극, 상기 상대 전극, 및 기준 전극을 포함하는 3전극 시스템으로서 구성되는 것일 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀은 상기 음극을 포함하는 음극부 및 상기 상대 전극 및 기준 전극을 포함하는 상대 전극부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극부는 NaHCO_3 수용액; CH_3CN 및 트리에탄올아민을 포함하는 유기 용매; Et_4NBF_4 을 포함하는 전해질염; 및 에리트로신-B(Erythrosin-B; Er-B)을 포함하는 전해질 용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 및 상기 상대 전극은 전해질막으로 연결되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질막은 나피온(Nafion) 필름일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀은 상기 음극 및 상기 니켈 분자 촉매 사이의 전하 이동성이 우수하여, 지속적이고 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0061] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 광전기화학셀을 이용하여 이산화탄소를 포름산염으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법을 제공한다.
- [0062] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환 방법은 상기 음극에 광원을 조사하고, 이산화탄소(예를 들어, 약 1 기압 조건)를 공급하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광원은 약 400 nm 내지 약 800 nm의 파장 범위일 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광원은 제논 램프 또는 태양광 인공 조사 장치에 의하여 공급되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포름산염의 선택성은 약 99% 이상 또는 100% 인 것일 수 있다.
- [0067] 본원의 구현예들에 따른 광전기화학셀 및 이산화탄소 전환 방법을 통하여 이산화탄소를 포름산염으로 전환하는 것은 포름산염 이외에 CO 등을 포함하는 탄소 생성물 및 H_2 와 같은 부가 생성물은 생성되지 않으며, 매우 우수한 선택성을 나타낼 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전기화학셀의 이산화탄소의 포름산염 전환에 대한 TON(turnover number)는 약 24 시간 동안 약 20000 TON 이상, 약 21000 TON 이상, 약 22000 TON 이상, 또는 약 23000 TON 이상일 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환 방법에서 측정된 광전류밀도는 $-2.4 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 에서 약 2.3 mA cm^{-2} 이상일 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환 방법에서 상기 포름산염의 생성량은 시간당 약 $64 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2$ 이상일 수 있다.
- [0072] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] **[실시예]**
- [0075] **1. 실험**
- [0076] **재료 및 기기**
- [0077] 모든 시약은 알드리치에서 구입했으며, 달리 명시되지 않는 한 추가 정제 없이 사용하였다. 물은 Milli-Q 정제 시스템으로 정제하였다. 2-(2-피리딜)벤즈이미다졸(2-(2-pyridyl)benzimidazole; pbi) 리간드는 알드리치에서 구입하였다.
- [0078] 자외선-가시광선 스펙트럼은 휴렛팩커드 8453 분광광도계(Hewlett Packard 8453 spectrophotometer)로 기록하

였다. 방출(emission) 스펙트럼은 퍼킨-엘머 LS 55 발광 분광광도계(Perkin-Elmer LS 55 luminescence spectrophotometer)로 수집하였다. 핵자기공명(nuclear magnetic resonance; NMR) 스펙트럼은 브루커 300 MHz 분광기(Bruker 300 MHz spectrometer)로 실온에서 측정하였다. 수소 생성량은 카보스피어 80/100 메쉬, 6 ft×1/8" OD SS 컬럼(울텍, 부품 번호 5682PC), 및 열전도도 검출기(thermal conductivity detector; TCD)가 장착된 DS6200 가스 크로마토그래피(한국 도남 계측기)를 사용하여 측정하였다. 포름산은 H₃PO₄ 용액(0.15%)을 용출액으로서 사용하고 UV 검출기($\lambda=210$ nm)를 사용하여, 컬럼(Inertsil ODS-3V, 5 μ m, 4.6×150 mm)에서 HPLC(모델 YL 9100, 한국 영인과학)로 모니터링하였다. 전기분무 이온화 질량 스펙트럼(Electrospray ionization mass spectra; ESI-MS)은 시린지 펌프로 25 μ L/min의 속도로 샘플을 소스에 직접 주입하여 Thermo Finnigan(미국 캘리포니아주 산호세) LCQTM Advantage MAX 4중극자 이온 트랩 기기(Trap)로 수집하였다. 스프레이 전압은 4.7 kV로, 모세관 온도는 220℃로 설정하였다.

[0079] FTO/유리 기판의 전처리

[0080] FTO 유리 기판을 1 cm×1 cm 조각으로 절단하였다. 사용 전, 아세톤, 절대 에탄올, 및 탈이온수를 사용하여 30 분 동안 FTO/유리 슬라이드를 초음파 세척하였다. 그 후, FTO/유리 표면을 60℃에서 건조시켰다.

[0081] SrTiO₃ 광전극 제조

[0082] 먼저 스트론튬 클로라이드(SrCl₂, 0.2 M) 및 티타늄 n-부톡사이드(0.1 M)를 증류수 및 에틸렌 글리콜 50mL에 용해하였다. 용액을 30분 동안 교반하고, 암모니아 용액을 사용하여 용액을 pH 12로 조정 후 테프론이 깔린 오토클레이브에 넣었다. 용기를 120℃의 오븐에서 12시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각하였다. 물질을 수집하고 증류수 및 에탄올로 세척하였다. 물질을 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 생성물을 오븐에 넣고 900℃에서 12시간 동안 소성하였다.

[0083] 알루미늄 도핑된 산화아연(aluminum-doped zinc oxide; AZO)의 제조

[0084] 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol; PEG)(5.0 g)을 증류수 100 mL에 용해시켰다. 그후, 질산아연(zinc nitrate) 및 질산알루미늄(aluminum nitrate) 용액 100 mL를 혼합하고 PEG 제제 100 mL를 천천히 첨가하여 균형을 맞췄다. 그후, 혼합 용액에 0.8 M NaOH 용액 100 mL를 적하하였다. 최종적으로, 혼합물에서 백색 침전물을 수득하고, 용액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 용액을 60℃에서 4 시간 동안 교반하면서 가열한 후, 실온에서 6시간 동안 교반하였다. 용액을 증류수로 여러 번 세척한 후, 에탄올로 세척하였다. 결과물은 절구로 가볍게 분쇄하였다. 최종적으로, 샘플을 오븐에 넣고 600℃에서 4 시간 동안 소성하였다.

[0085] 광음극 제조

[0086] 전기화학적 테스트를 위한 물질을 제조하기 위하여, 착물 1(complex 1, 화학식 1에 따른 니켈 분자 촉매를 의미함) 4 mg을 탈이온수 120 μ L 및 5 wt% 나피온(Nafion) 용액 40 μ L와 혼합하고, 2 시간 동안 초음파 처리하여 균일한 현탁액을 형성하였다. 용액을 FTO 유리(1 cm×1 cm)에 고르게 분포시켰다. 작업 전극은 사용하기 전에 건조하여 보관하였다.

[0087] Cu₂O/AZO/TiO₂/착물 1을 이용한 광전기화학적 CO₂ 환원 및 수소 생성

[0088] 광전기화학적 CO₂ 환원은 Et₄NBF₄(0.1 M)를 함유한 CH₃CN/에리트로신-B(Erythrosin-B; Er-B)(2 mM)/트리에탄올아민(400 mM)(1:0.25:0.25, v/v, mL)에서 수행하였다. 여기서, Er-B의 바닥 상태에서 들뜬 상태로의 전자 전달은 광촉매 과정에서 중요한 역할을 하며, 가시광선 조사 시 분자 구조가 에놀(enol) 유형에서 케톤(ketone) 유형으로 색 전달을 변화시키는 원인이 된다. 이 경우 여기된 전자는 광촉매로 이동한 다음 색이 다시 바닥으로 돌아가며, 이에 따라 케톤 형태의 염료분자는 전자희생체로부터 전자를 빼앗아 에놀 형태로 돌아가는 색 재활용을 수행하게 된다.

[0089] 광전기화학적 CO₂ 환원은 나피온 멤브레인으로 분리된 두 파트를 갖는 파이렉스 H형 셀(Pyrex H-shaped cell)을 사용하여 수행하였다. 각 파트의 부피는 60 mL이고, 각 파트에 NaHCO₃ 수용액(50 mM) 30 mL를 첨가하였다. 음극 챔버에는 Cu₂O/AZO/TiO₂/1을 배치하고, 양극 챔버에는 Ag/AgCl 및 상대 전극을 배치하였다. 전위차 조절기와 함께 3전극 구성이 전체 광촉매 반응 공정에 사용되었다. CO₂는 반응 전에 45분 동안 음극 챔버로 공급되었다. Cu₂O/AZO/TiO₂/1 전극은 컷오프 필터(cut-off filter)를 갖는 300 W Xe 램프를 사용하여 $\lambda_{ex}>420$ nm에서 조명되

었다. 포름산염 및 H_2 가스의 분석은 각각 HPLC와 GC 장비를 사용하여 수행하였다.

2. 결과

본 발명에서는 전극 표면에 정전기적으로 연결된 Ni 촉매를 사용하여 효율적인 촉매 전환(turnover)을 달성하였다. 이러한 방법은 광전극과 CO_2 환원 촉매 사이의 순차적 전하 이동을 가능하게 할 뿐만 아니라 필요한 촉매량을 크게 줄이고 인포멀(informal) 흡수를 최소화하는 데 유용하다. Ni 기반 착물(complex)은 $H_2O/EtOH$ 에서 CO_2 를 포름산염으로 전환하기 위한 균질 광촉매로 사용할 때 우수한 성능과 높은 생성물 선택성(product selectivity)을 나타냈다. 또한, TiO_2 로 보호된 Cu_2O 광전극은 물 분해를 위한 저가형 p형 광 하베스터(light harvester)로서 우수한 성능을 나타냈다. Cu_2O 광음극을 보호하는 TiO_2 표면에 공유 결합을 가능하도록 원래의 착물의 바이피리딜 리간드(bipyridyl ligand)를 포스포네이트 연결기로 변형하여 촉매 $1(Ni(pyS)_2(bpy(PO_3^-)_2))$ 을 형성하였다. 포스포네이트와 바이피리딜 모이어티(moiety) 사이에 메틸렌 브릿지(methylene bridge)를 삽입하여 촉매의 전자 구조 변형을 최소화하였다.

상기 설명한 바와 같이, Cu_2O 광음극은 Cu_2O 층의 전착 후, Al 도핑된 $ZnO(AZO)$ 및 TiO_2 의 원자층 증착을 통해 제조되었다. 이때, Cu_2O 층의 두께는 약 500 nm이고, AZO 층의 두께는 약 20 nm이며, TiO_2 층의 두께는 약 100 nm이다. $Cu_2O/AZO/TiO_2$ 샘플을 진공 하에서 $150^\circ C$ 로 가열하여 수분을 제거한 후, 기판을 1 mM 내지 2 mM의 촉매 1 용액에 24 시간 동안 담가 촉매 1을 메조다공성 TiO_2 의 표면에 도포하였다. 그후, 샘플을 MeCN으로 충분히 헹구어 결합되지 않은 종을 제거하였다 (도 1).

도 2는 FTO 유리 상의 $SrTiO_3$ 필름으로 제조된 광양극(a); FTO 유리 상의 $Cu_2O/AZO/TiO_2$ 필름(b); 및 FTO 유리 상의 착물 1이 고정된 $Cu_2O/AZO/TiO_2$ 필름으로 제조된 광음극(c)의 사진이다.

파쇄 광 조명 하에서 $-1.6 V$ vs $Ag/AgCl$ 의 정전위 테스트는 CO_2 환원을 향한 지속적인 촉매 활성을 보여주었으며 (도 3), 그 동안 광전류의 점진적인 감소를 관찰할 수 있었다.

CO_2 전환에 대한 Ni 착물 로딩된 광음극의 촉매 활성을 확인하였다. FTO에 $AlZnO_2/Cu_2O$ 담지 촉매를 지속적으로 조사하면서 반응 용액을 고성능 액체 크로마토그래피로 정량하였다. 샘플은 Ni 촉매를 기준으로 최대 15000 TON(turnover number)의 포름산염 수율에 도달한 반면, 촉매가 없는 경우 무시할 수 있는 정도의 포름산염이 관찰되었다 (도 5). 또한 Ar 포화 용액에서는 포름산염 생성이 관찰되지 않았다 (도 5). 관찰된 높은 TON과 함께 고려할 때 분자 촉매는 실제로 CO_2 의 전환에 필요하다.

$Cu_2O/AZO/TiO_2$ 필름에 결합된 촉매 1의 순환 전압전류 측정은 CO_2 의 전기 환원에 대한 촉매 전류를 보여주며, CO_2 존재 시 $-2.4 V$ vs $Ag/AgCl$ 에서 $2.3 mA cm^{-2}$ 를 초과하는 전류 밀도를 나타낸다. 전류 시작은 약 $-1.3 V$ 에서 관찰된다 (도 3).

전체 광전기화학 셀은 상단 광원과 함께 광양극 및 광음극으로 조립되었다 (도 4). 두 전극 사이에는 양성자 이동을 위해 나피온(Nafion) 필름을 배치하였다.

420 nm 컷오프 필터를 사용한 조명 하에서 $-1.7 V$ vs $Ag/AgCl$ 에서의 정전위 테스트 결과 CO_2 환원에 대한 지속적인 촉매 활성이 나타났으며 (도 3), 그 동안 광전류의 점진적인 감소를 관찰할 수 있었다. CO_2 전환에 대한 촉매 활성을 확인하기 위하여, FTO 상의 TiO_2 담지 촉매 1의 일정한 분극(polarization) 동안 반응 용액을 액체 크로마토그래피로 정량화 하였다. 샘플은 24 시간 동안 포름산염에 대해 23000 TON(turnover number)에 도달한 반면, 촉매 1이 없는 경우 포름산염은 관찰되지 않았다 (도 5). 그 비율은 $64 \mu mol/cm^2 \cdot h$ 로서, 종래의 보고와 비교하여 가장 높았다. 촉매 1로 개질된(1-modified) $Cu_2O/AZO/TiO_2$ 음극을 사용한 광반응에서 방출된 가스를 가스 크로마토그래피로 확인한 결과, CO와 같은 다른 탄소 생성물은 관찰되지 않았고, 심지어 H_2 도 관찰되지 않았다. 또한, 불활성 헬륨 하에서 분극화 되었을 때, 포름산염 생성이 관찰되지 않았다 (도 5). 관찰된 높은 TON

과 함께 이러한 결과를 종합하면, 관찰된 포름산염이 CO_2 의 촉매 반응에서 비롯된 것이며, CO_2 의 전환이 일어나기 위해서는 분자 촉매 1이 실제로 필요하다는 것을 나타낸다.

[0101] 3. 결론

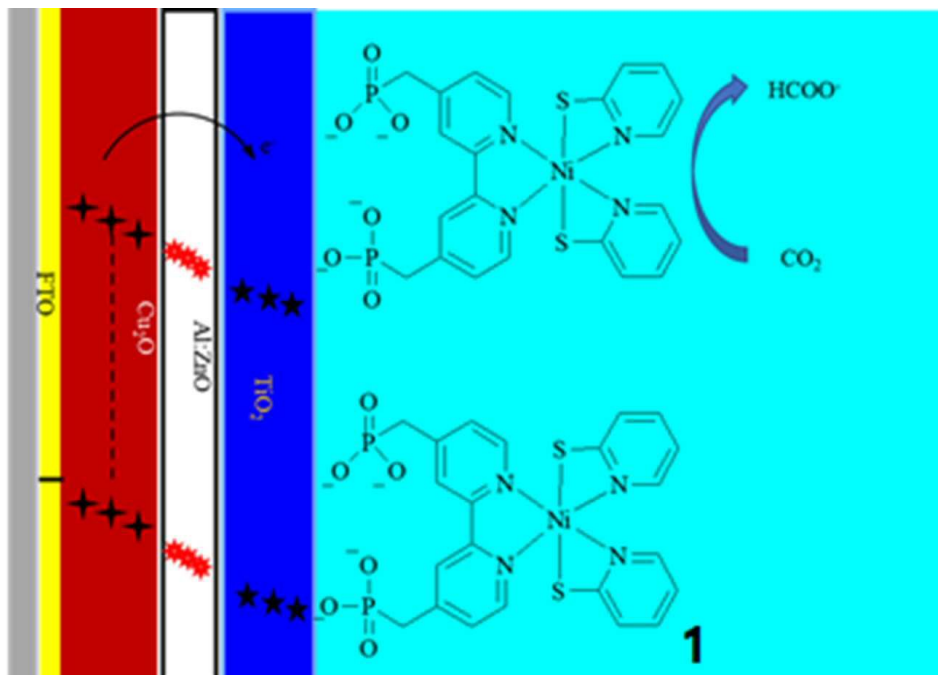
[0102] 본 발명에서는 메조다공성 TiO_2 로 개질된 Cu_2O 광음극에 공유 결합으로 고정된 분자 촉매를 사용하여 광을 이용한 이산화탄소 전환을 입증하였다. 관찰된 광전류는 전해질 용액에 균일하게 용해된 분자 촉매를 사용하여 종래에 입증된 것보다 상당히 개선된 것이다. 또한, 광전극 상에 고정된 지구에 풍부한 금속 촉매를 기반으로 할 뿐만 아니라, 관찰된 광전류와 높은 TON은 광전극에 고정된 촉매의 CO_2 환원에 대한 종래의 보고보다 더 우수하다. 또한, 광전기화학반응에서 Ni 착물을 이용하여 포름산염에 대한 높은 선택성을 달성하였다. 이러한 개선은 공유 결합된 촉매를 사용하여 큰 광전류를 달성하는 데 필요한 것으로 나타난 나노 구조의 광전극 표면을 사용했기 때문일 수 있다. 본 발명은 포스포네이트 연결기로 유도체화된 분자 Ni 촉매를 사용하여 광전극 표면에 고정하는 방법을 보여준다. 본 발명은 효율적인 CO_2 전환을 위해 분자 연료 생성 전기촉매로 고정된 PEC 전극을 개발하는 길을 열 수 있다. 따라서, 본 발명은 환경 오염 물질을 보다 유용한 유기 화합물로 전환하는 공정에서 지구에 풍부한 원소를 사용하여 에너지 효율이 좋은 HCOO^- 생성에 대한 조정 가능한 경로를 제공할 것이다.

[0104] 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.

[0105] 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

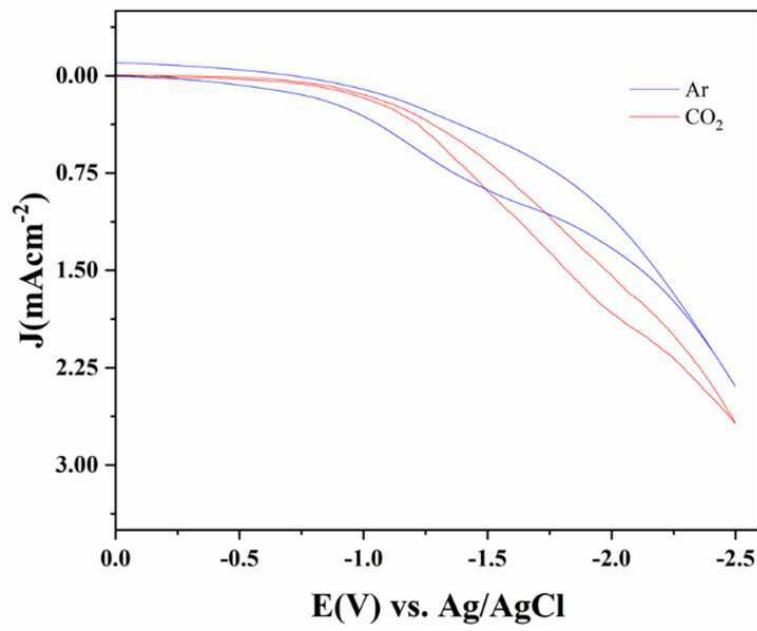
도면1



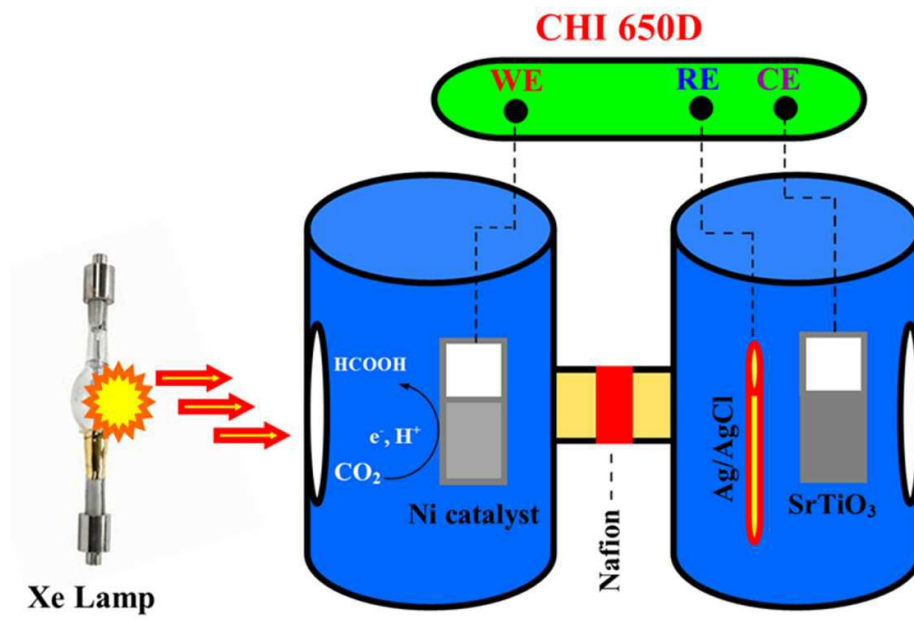
도면2



도면3



도면4



도면5

