

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 2월 2일 (02.02.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/008643 A1

(51) 국제특허분류:

C25B 11/055 (2021.01)

C25B 11/056 (2021.01)

C25B 11/073 (2021.01)

C25B 11/031 (2021.01)

C25B 1/55 (2021.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/013088

(22) 국제출원일:

2021년 9월 27일 (27.09.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0100288 2021년 7월 30일 (30.07.2021) KR

10-2021-0100292 2021년 7월 30일 (30.07.2021) KR

(71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 02792

서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR).

(72) 발명자: 손동익 (SON, Dong Ick); 55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR). 박동희 (PARK,

Dong Hee); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR). 이주송 (LEE, Joo Song); 55324 전라북도 완주군

봉동읍 추동로 92, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: 한라특허법인(유한) (HALLA PATENT & LAW FIRM); 06729 서울시 서초구 강남대로 291, 9층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

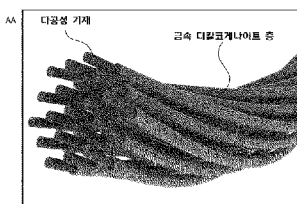
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HIGH-EFFICIENCY PHOTOELECTROCHEMICAL ELECTRODE AS HYDROGEN GENERATOR COMPOSED OF THREE-DIMENSIONAL CARBON FABRIC-BASED METAL OXIDE AND TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE BOND, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 3 차원 탄소직조물 기반 금속산화물 및 전이금속 디칼코게나이드 결합으로 구성된 수소발생기로서 고효율 광전기화학 전극 및 이의 제조방법



AA Porous substrate
BB Metal dichalcogenide layer

(57) Abstract: The present invention relates to a photoelectrochemical electrode and a method for manufacturing same, and is capable of being mass-produced at low cost. The photoelectrochemical electrode, prepared by a step of forming a transition metal dichalcogenide layer on all or part of the surface of a porous substrate, comprises: the porous substrate; and the metal dichalcogenide layer on all or part of the surface of the porous substrate, thereby improving photoelectrode properties and photocatalyst efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 광전기화학 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 낮은 비용으로 대량으로 만들 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라, 다공성 기체 표면의 전부 또는 일부에 전이금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계로 제조한 광전기화학 전극은 다공성 기체, 상기 다공성 기체 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 포함하여 광전극 특성 및 광촉매 효율을 향상시키는 특징이 있다.



WO 2023/008643 A1

명세서

발명의 명칭: 3차원 탄소직조물 기반 금속산화물 및 전이금속 디칼코게나이드 결합으로 구성된 수소발생기로서 고효율 광전기화학 전극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 광전극 특성을 포함하고 수전해로 인한 수소 발생 효율이 향상된 광전기화학 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 광전기 화학(photoelectrochemistry) 기술은 에너지 전환 및 환경 정화 등의 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 예컨대, 태양광 에너지를 활용하여, 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로부터 유용한 화합물을 합성해 내는 인공 광합성(artificial photosynthesis) 기술에 대한 연구가 활발하다. 인공 광합성 기술에 따르면 태양광 에너지를 사용하여 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 물과 반응시켜 메탄, 메탄올, 포름산 등의 유용한 탄소 화합물을 합성할 수 있다. 즉, 인공광합성 기술은 이산화탄소 전환에 의해 온실 가스를 줄이면서도 태양광 에너지를 전환 및 저장할 수 있게 하므로, 환경 문제 및 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 방안으로서 고려되고 있다.
- [3] 광전기 화학 반응은, 전극 표면에서 광에너지를 흡수하여 전자를 발생시키고, 발생된 전자가 전극 표면의 반응 점에서 공급원(feed) (예컨대, 이산화탄소)과 반응한다. 이러한 광전기 화학 반응의 효율은 전극의 성능에 크게 의존하므로, 높은 효율을 나타낼 수 있는 광전기화학 전극의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 다음과 같다.
- [5] 본 발명은 다공성 기재표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계를 포함하는 광전기화학 전극 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되어, 다공성 기재, 및 상기 다공성 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속 디칼코게나이드층을 포함하는 광전기화학 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해 질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학 전극 제조방법은 다공성 기재를 준비하는 단계; 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [9] 상기 다공성 기재 준비 후, 950°C 내지 1050°C의 온도 조건으로 30분 내지 90분동안 열처리시켜 탄화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [10] 상기 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계는 금속 디칼코게나이드 입자를 포함하는 성장용액을 준비하는 단계; 상기 성장용액과 상기 다공성 기재를 혼합하여 분산시키는 단계; 및 상기 분산된 결과물을 240°C 내지 260°C의 온도로 4시간 내지 6시간동안 가열시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [11] 상기 광전기화학 전극 제조방법은 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속산화물층을 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [12] 상기 금속산화물층을 형성시키는 단계는 상기 다공성 기재를 금속산화물 나노입자를 스퍼터링 시스템으로 코팅시킬 수 있다.
- [13] 상기 금속산화물층을 형성시키는 단계는 비활성 기체가 포함된 분위기 하에서 하에서 0.5mTorr 이상의 압력 조건으로 수행할 수 있다.
- [14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학 전극은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속 디칼코게나이드층을 포함한다.
- [15] 상기 다공성 기재는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)일 수 있다.
- [16] 상기 금속 디칼코게나이드층은 금속 디칼코게나이드 입자가 집합한 꽃 형상 또는 성게 형상, 그리고 박막 형상이 포함될 수 있다.
- [17] 상기 금속 디칼코게나이드 입자는 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 및 레늄(Re) 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속; 및 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 적어도 하나를 포함하는 칼코젠 원소;를 포함할 수 있다.
- [18] 상기 광전기화학 전극은 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속산화물층을 더 포함할 수 있다.
- [19] 상기 금속산화물층에 포함된 금속산화물 나노입자는 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn)산화물, 인듐(In) 산화물, 마그네슘(Mg)산화물, 마그네슘아연(MgZn) 산화물, 인듐아연(InZn)산화물, 구리알루미늄(CuAl)산화물, 실버(Ag)산화물, 갈륨(Ga)산화물, 아연주석산화물(ZnSnO), 및 아연인듐주석(ZIS)산화물, 니켈(Ni)산화물, 로듐(Rh)산화물, 루세늄(Ru)산화물, 이리듐(Ir)산화물, 구리(Cu)산화물, 코발트(Co)산화물, 텅스텐(W)산화물, 지르코늄(Zr)산화물, 스트론튬(Sr)산화물, 란타넘(La)산화물, 바나듐(V)산화물, 몰리브데넘(Mo) 산화물, 나이오븀(Nb)산화물, 알루미늄(Al)산화물, 이트륨(Y)산화물, 스칸듐(Sc)산화물, 사마륨(Sm)산화물, 스트론튬타이타늄(SrTi)산화물, 및 바나듐산화물(V)로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [20] 상기 금속산화물층의 두께는 300nm 내지 1μm일 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 광전기화학 전극 제조방법은 낮은 비용으로 대량으로 만들 수 있는 장점이 있다. 한편, 이에 따라 제조된 광전기화학 전극은 다공성 기재에서 합성된 전이금속 디칼코게나이드층이 갖는 극대화된 표면적으로 인해, 전극 내부에서의 거리에 따른 전위차가 일정하여 고효율을 유지 할 수 있으므로, 필름형 구조에 비해 높은 반응성 및 신뢰성이 높은 성능 재현율을 갖으므로 광전극 특성 및 수전해 효율을 향상시키는 특징이 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따른 광전기화학 전극 제조방법은 높은 온도에서 증착시킨 것에 비하여 상온에서 금속산화물을 증착시키므로 열팽창계수로 인한 크랙 및 결점이 발생하지 않는 것, 그리고 수열합성을 통해 성장결과물인 전이금속 디칼코게나이드층이 금속산화물층을 뺄뺄하게 코팅 및 결합하여 전자이동 효율 및 광촉매 효율을 증가시키는 장점이 있고, 이에 따라 제조된 광전기화학 전극은 다공성 기재에서 합성된 금속산화물층 및 전이금속 디칼코게나이드층이 갖는 극대화된 표면적 및 상호간의 결합에너지가 발생함으로 인해 필름형 구조에 비해 높은 반응성을 갖으므로 광전극 특성 및 광촉매 효율을 향상시키는 특징이 있다.
- [23] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1는 광전기화학 전극 구조 내 내부구조를 확대한 도이다.
- [25] 도 2a 내지 도 2c는 각각 실시예 1의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2a), 실시예 2의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2b), 및 실시예 3의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2c)이다.
- [26] 도 3a 내지 도 3c는 각각 실시예 1(도 3a), 실시예 2(도 3b), 및 실시예 3(도 3c)에 따른 광전기화학 전극의 수소발생량 결과를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 4는 실시예 1에 따른 광전기화학 전극에서 1 sun의 빛을 쬌어줄 때와 어둠 상태의 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 5는 실시예 2에 따른 광전기화학 전극에서 1 sun의 빛을 쬌어줄 때와 어둠 상태의 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 6는 실시예 3에 따른 광전기화학 전극에서 1 sun의 빛을 쬌어줄 때와 어둠 상태의 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 7는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 8는 광전기화학 전극 구조 내 내부구조를 확대한 도이다.
- [32] 도 9a 내지 도 9c는 각각 다공성 기재인 탄화시킨 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)의 SEM 이미지(도 9a), 비교예 3에 따른 광전기화학 전극의 SEM

- 이미지(도 9b), 및 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 SEM 이미지(도 9c)이다.
- [33] 도 10는 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 저배율 SEM 이미지이다.
- [34] 도 11a는 광전기화학 전극 내 금속산화물층의 계면과 전이금속 디칼코게나이드층의 계면을 나타낸 TEM 이미지이고, 도 11b는 광전기화학 전극 내 다공성 기재와 금속산화물층의 계면을 나타낸 TEM 이미지이다.
- [35] 도 12은 금속산화물층의 계면과 전이금속 디칼코게나이드층의 계면을 나타낸 STEM 이미지이다.
- [36] 도 13a 내지 도 13d는 상기 도 13에서 EDX 원소 성분 분석으로 각각 Ti원소를 매핑한 이미지(도 13a), O원소를 매핑한 이미지(도 13b), Mo원소를 매핑한 이미지(도 13c), 및 S원소를 매핑한 이미지(도 13d)이다.
- [37] 도 14a 내지 도 14c는 각각 실시예 4(도 14a), 비교예 3(도 14b), 및 비교예 4(도 14c)에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 15a 내지 도 15b는 각각 실시예 4(도 15a), 및 비교예 3(도 15b)에 따른 광전기화학 전극의 수소발생량 결과를 나타낸 그래프이다.
- [39] 도 16은 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 광촉매 효율 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [41] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [42] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른

부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

- [43] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [44] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [45]
- [46] 광전기 화학 반응의 효율은 전극의 성능에 크게 의존하므로, 높은 효율을 나타낼 수 있는 광전기화학 전극의 개발이 요구되고 있었다.
- [47] 이에 본 발명자들은 상기 문제해결을 위해 예의 연구한 결과, 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계를 포함하는 제조방법으로 광전기화학 전극을 제조하는 경우, 다공성 기재, 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속 디칼코게나이드층을 포함하는 광전기화학 전극에서 광전극 특성 및 광촉매 효율을 향상되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [48]
- [49] 본 발명에 따른 광전기화학 전극 제조방법은 다공성 기재를 준비하는 단계(S10); 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계(S20)를 포함한다.

- [50] 상기 다공성 기재를 준비하는 단계(S10)는 추후 제조되는 광전기화학 전극의 표면적을 향상시킬 수 있도록 다공성이 우수한 기재를 준비하는 단계이다.
- [51] 상기 다공성 기재는 통상의 광전기화학 전극에 사용할 수 있는 기제로써, 투명 전도성 전극(TCO: transparent conducting oxide)일 수 있다.
- [52] 상기 다공성 기재는 투명전도성 전극(TCO)으로써 예를 들어, FTO(F-doped SnO₂: SnO₂:F), ITO, 탄소화합물, 금속 질화물, 금속 산화물, 및 전도성 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 초기 투자 비용 및 고효율 에너지 변환에 적합한 대면적 공정을 위해, 플라스틱 등 과 같은 고분자 쓰레기부터 재활용하여 값이 저렴하고 대량 생산이 가능한 Oxi-PAN(Oxidized polyacrylonitrile)을 탄화시켜 전도성을 향상시킨 탄소화합물을 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는, 상기 다공성 기재는 상기 탄소화합물 중에서도 방직사 20수보다 세밀하고 얇은 30수 혹은 40수 이상의 다공성이 우수한 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)일 수 있다.
- [53] 따라서, 본 발명에 따른 다공성 기재는 다공성이 우수하므로 추후 금속산화물층 및 금속 디칼코게나이드층 형성 표면적을 넓혀 광전기화학 전극 특성 및 광촉매 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [54] 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)은 여러가닥의 탄소섬유를 준비한 다음, 그 중에서 15가닥 내지 25가닥의 탄소섬유를 방직공정을 통해 탄소섬유 방직사(C-fiber spun yarn)를 제조한 후 상기 탄소섬유 방직사(C-fiber spun yarn)를 직조하여 최종적으로 제조될 수 있다.
- [55] 상기 준비한 다공성 기재는 탄소섬유 직조물에 열을 가하여 직조물 내 비정질의 탄소 구조에 결정성을 부여하여 탄소섬유의 전도성을 향상시키기 위해 탄화공정을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄화공정은 상기 준비한 다공성 기재를 가열로(Furnace)에서 비활성 기체의 분위기하에서 950°C 내지 1050°C의 온도 조건으로 30분 내지 90분동안 열처리시켜 수행될 수 있고, 바람직하게는, 비활성 기체인 질소 분위기하에서 1000°C의 온도 조건으로 60분 동안 열처리시켜 수행할 수 있다. 그 다음, -5°C/시간 내지 -80°C/시간의 냉각속도로 상온까지 냉각시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 탄화공정의 온도가 너무 낮으면 탄소섬유의 비정질 구조가 결정성으로 변하지 않아 전도성이 향상되지 않는 단점이 있고, 온도가 너무 높으면 비정질 탄소 구조가 분해되어 손상을 입는 단점이 있다. 또한, 탄화공정의 시간이 너무 짧으면 탄소섬유의 결정성이 충분히 생기지 않는 단점이 있고, 시간이 너무 길면 생산 효율이 감소되는 단점이 있다. 또한, 상기 냉각속도가 너무 느리면 생산 효율이 감소되는 단점이 있고, 냉각속도가 너무 빠르면 급격한 온도 변화로 인해 섬유의 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다.
- [56] 또한, 상기 광전기화학 전극 제조방법은 상기 다공성 기재를 준비한 다음, 금속 디칼코게나이드층을 형성시키기 전 금속산화물층을 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [57] 구체적으로, 금속산화물층을 형성시키는 단계는 상기 준비한 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속산화물층을 형성시켜 광전극 또는 광촉매의 특성을 부여하거나 상기 특성을 향상시키는 단계이다.
- [58] 상기 다공성 기재 표면 상에 금속산화물층을 형성시키는 것은 금속산화물 나노입자를 스퍼터링 시스템으로 코팅시켜 형성시킬 수 있다. 상기 스퍼터링 시스템으로 금속산화물층을 형성시키면 상온에서 고 결정성을 갖는 금속산화물층을 손쉽고 값싸게 코팅 할 수 있는 장점이 있다.
- [59] 이때, 금속산화물 나노입자는 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn)산화물, 인듐(In) 산화물, 마그네슘(Mg)산화물, 마그네슘아연(MgZn) 산화물, 인듐아연(InZn)산화물, 구리알루미늄(CuAl)산화물, 실버(Ag)산화물, 갈륨(Ga)산화물, 아연주석산화물(ZnSnO), 및 아연인듐주석(ZIS)산화물, 니켈(Ni)산화물, 로듐(Rh)산화물, 루세늄(Ru)산화물, 이리듐(Ir)산화물, 구리(Cu)산화물, 코발트(Co)산화물, 텅스텐(W)산화물, 지르코늄(Zr)산화물, 스트론튬(Sr)산화물, 란타넘(La)산화물, 바나듐(V)산화물, 몰리브데넘(Mo) 산화물, 나이오븀(Nb)산화물, 알루미늄(Al)산화물, 이트륨(Y)산화물, 스칸듐(Sc)산화물, 사마륨(Sm)산화물, 스트론튬타이타늄(SrTi)산화물, 및 바나듐산화물(V)로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 다른 종류와 달리 상온에서 금속산화물층으로 합성가능하면서도 추후 형성시킬 전이금속 디칼코게나이드층과의 결합을 통한 결합에너지로 인해 광촉매 역할을 우수하게 향상시킬 수 있는 티타늄(Ti) 산화물로서 이산화 타이타늄(TiO_2)를 포함할 수 있다.
- [60] 또한, 필요에 따라 금속산화물층 대신 금속 질화물층, 금속 황화물층, 및 금속 탄화물층으로 대신 형성시킬 수도 있다.
- [61] 상기 스퍼터링 시스템은 진공을 유지한 스퍼터링 장비에 상기 준비한 금속산화물 나노입자를 비활성 기체 분위기 하에서 0.5mTorr 이상의 압력 조건으로 10nm이상의 두께로 코팅하는 공정을 수행할 수 있고, 바람직하게는, 진공을 유지한 스퍼터링 장비에 비활성 기체인 아르곤 가스와 반응성 가스인 산소 가스를 투입한 기체 분위기 하에서 0.5mTorr 내지 10mTorr의 압력 조건으로 유지한 단위 cm^2 면적당 1W 이상의 인가 전력을 금속산화물 나노입자 타겟에 적용하여 스퍼터링 플라즈마를 생성시켜 금속산화물층을 다공성 기재 상에 형성시킬 수 있다.
- [62] 상기 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계(S20)는 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에, 또는 상기 금속산화물층을 형성시킨 결과물 표면의 전부 또는 일부에 광감응층인 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계이다.
- [63] 상기 광감응층에 포함하고 있는 광감응물질은 전해질 내에서의 광반응으로 인한 전자 및 홀의 이동을 발생시키는 활성물질 층의 역할을 함으로써 순물질로 이루어진 광감응층보다 훨씬 높은 효과를 내는 장점이 있다. 상기 광감응층에 사용할 수 있는 광감응물질로 양자점, 가시광 영역인 500~600 nm의 파장 사이에

큐밴드(Qbands)를 가지고 있는 포피린(porphyrine) 염료, 스쿠알린(squaraine) 염료, 및 루테늄계 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[64] 상기 루테늄계 염료는 MLCT(metal to ligand charge transfer)밴드를 가지고 있기 때문에 UV파장이 약 530~610nm사이에서 높은 흡광도를 가지고 있기 때문에 광민감성 염료일 수 있으며, 바람직하게는 N719, N3, Ru505 및 Z907로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[65] 특히, 상기 양자점은 밴드갭(Band Gap)이 1.55 eV 내지 3.1 eV을 가져 가시광선을 흡수할 수 있는 것으로써, 바람직하게는 금속 디칼코게나이드 입자인 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 및 레늄(Re) 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속; 및 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 적어도 하나를 포함하는 칼코젠 원소;를 포함하는 것, 예를 들어, MoS₂, CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함한 것일 수 있고, 더 바람직하게는 전하 이동도가 타 물질에 비해 높고 대량 합성이 가능하며 꽃 형상 또는 성게 형상 및 박막 형상으로 광촉매 역할을 우수하게 향상시킬 수 있는 MoS₂를 포함할 수 있다.

[66] 상기 광감응 물질인 금속 디칼코게나이드 입자를 사용하여 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 것은 수열합성법을 이용하여 형성시킬 수 있다. 수열합성법을 통해 금속 디칼코게나이드층을 형성시키면 소량의 금속 디칼코게나이드 전구체로 표면적을 극대화 하는 꽃 형상 및 박막 형상 등으로 다공성 기재에 코팅이 되면서 core-shell 구조를 형성하며, 이는 전해질이 직접적으로 다공성 기재에 닿지 않고 활성층인 금속 디칼코게나이드층을 통해 전하가 이동되어 자체 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

[67] '수열합성법'이란 액상합성법의 하나로 고온고압하에서 물 또는 수용액(thermal solution or fluid)를 이용하여 물질을 합성하는 프로세스에 관한 것으로써, 구체적으로 뜨거운 물과 높은 압력하에서 용해도에 의존하는 단결정(single crystal)의 합성방법이다.

[68] 본 발명에 따른 수열합성법에 의한 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계는 금속 디칼코게나이드 입자 전구체를 포함하는 성장용액을 준비하는 단계(S21); 상기 성장용액과 상기 다공성 기재를 혼합하여 분산시키는 단계(S22); 및 상기 분산된 결과물을 240°C 내지 260°C의 온도로 4시간 내지 6시간동안 가열시키는 단계(S23)를 포함할 수 있다.

[69] 상기 성장용액을 준비하는 단계(S21)는 금속 디칼코게나이드 입자 전구체를 포함시켜 추후 다공성 기재 표면에 성장시킬 성장용액을 준비하는 단계이다.

[70] 구체적으로, 디칼코게나이드 입자 전구체는 디칼코게나이드 입자에 암모늄 이온, 나트륨 이온, 및 황 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 결합된 것을 포함할 수 있다.

[71] 상기 성장용액은 상기 디칼코게나이드 입자 전구체를 용매에 투입하여 제조할

- 수 있다. 상기 사용되는 용매는 디에틸포름아미드(Dimethylformamide; DMF), 및 올레일아민(Oleylamine)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [72] 상기 분산시키는 단계(S22)는 상기 준비한 성장용액과 상기 다공성 기재를 혼합하여 분산시키는 단계이다.
- [73] 상기 분산시키도록 초음파 방식을 통해 분산시킬 수 있고, 바람직하게는, 8분 내지 12분 동안 초음파 분산시켜 성장용액과 상기 금속산화물층을 형성시킨 결과물을 분산시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 분산시간이 너무 짧으면 상기 디칼코게나이드 입자 전구체와 첨가제인 올레일아민과 잘 섞이지 않아 균일하게 성장되지 않는 단점이 있고, 너무 길면 생산 효율이 떨어지는 단점이 있다.
- [74] 상기 가열시키는 단계(S23)는 상기 분산된 결과물을 가열시켜 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 최종적으로 형성시키는 단계이다.
- [75] 구체적으로, 상기 가열시키는 단계는 분산된 결과물을 240°C 내지 260°C의 온도로 4시간 내지 6시간동안 가열을 수행할 수 있고, 바람직하게는, 240°C 내지 260°C의 온도로 4시간 내지 6시간동안 가열을 수행할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 가열온도가 너무 낮으면 상기 디칼코게나이드가 합성되지 않고 성장 전 단계인 MoO_3 형태로 남아있는 단점이 있고, 가열온도가 너무 높으면 상기 디칼코게나이드가 열분해 되는 단점이 있다. 또한, 가열시간이 너무 낮으면 상기 디칼코게나이드 전구체가 충분히 상기 디칼코게나이드로 합성되지 않는 단점이 있고, 가열시간이 너무 길면 생산 효율이 떨어지는 단점이 있다.
- [76] 즉, 본 발명에 따른 광전기화학 전극 제조방법은 낮은 비용으로 대량으로 만들 수 있는 장점이 있다.
- [77] 도 1는 광전기화학 전극 구조 내 내부구조를 확대한 도이다.
- [78] 도 1를 참고하면, 본 발명에 따른 광전기화학 전극은 다공성 기재; 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속 디칼코게나이드층을 포함한다.
- [79] 또한, 도 8은 다른 광전기화학 전극 구조 내 내부구조를 확대한 도이다.
- [80] 도 8을 참고하면, 본 발명에 따른 광전기화학 전극은 다공성 기재; 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속산화물층; 및 상기 금속산화물층 표면의 전부 또는 일부에 위치한 전이금속 디칼코게나이드층을 포함한다. 상기 광전기화학 전극 제조방법과 중복된 내용은 생략하고 구성을 설명하도록 한다.
- [81] 상기 다공성 기재는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)로써, 다공성 기재는 전체 부피 100% 기준 기공률이 80% 내지 95%일 수 있다. 상기 범위를 벗어나 기공률이 너무 낮으면 좁아진 표면적 비율로 인한 효율이 감소되는 단점이 있다.
- [82] 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속산화물층은 광촉매의 역할을 하는 층으로써, 금속산화물층의 두께는 300nm 내지 1 μm 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 금속산화물층의 두께가 너무 얇으면 빛을 흡수하는 층이 줄어들어 효율이 감소되는 단점이 있고, 너무 두꺼우면 물질의 투과도가

감소하여 광촉매 효율이 감소인 단점이 있다.

- [83] 또한, 상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한, 또는 상기 금속산화물층 표면의 전부 또는 일부에 위치할 수 있는 금속 디칼코게나이드층은 광감응물질을 포함하여 전해질 내에서의 광반응으로 인한 전자 및 홀의 이동을 발생시키는 활물질 층의 역할을 하는 층으로써, 금속 디칼코게나이드 입자가 집합한 꽃 형상 또는 성게 형상을 포함할 수 있다. 상기 금속 디칼코게나이드층이 금속 디칼코게나이드 입자가 집합한 꽃 형상 또는 성게 형상을 포함함으로써, 다공성 구조를 갖으며 넓은 표면적으로 광촉매 반응을 할 수 있을 뿐만 아니라 내부 층인 다공성 기재를 완전히 감싼 형태로 전해질이 직접적으로 다공성 기재에 닿게 되어 효율이 떨어지지 않는 구조적 장점 있다.

- [84] 즉, 상기 특성을 만족하는 본 발명에 따른 광전기화학 전극은 광전극 특성 및 광촉매 효율을 향상시키는 특징이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [85] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[86]

- [87] 실시예 1 : 광전기화학 전극 제조

- [88] 다공성 기재를 하기와 같이 준비하였다.

- [89] 구체적으로, 탄소 섬유(Carbon fiber)로 Oxi-PAN(Oxidized PolyAcryloNitril)을 준비하였다. 상기 탄소 섬유를 20가닥 준비하여 방적 공정을 통해 탄소섬유 방적사(C-fiber spun yarn)를 제조한 후, 상기 탄소섬유 방적사(C-fiber spun yarn)를 직조하여 기공률 80~95%인 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 준비하였다. 그 다음, 상기 준비한 다공성 기재인 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)를 알루미늄(Al_2O_3) 튜브 중앙에 위치시키고 아르곤 가스를 300 sccm의량으로 가열로(Furnace)에서 1100도로 2시간 열처리를 진행한 후 -5°C/시간의 냉각속도로 상온(25°C)까지 냉각시켰다.

- [90] 상기 금속산화물층을 형성시킨 결과물의 표면 상에 하기 방법으로 금속 디칼코게나이드층을 형성시켰다.

- [91] 구체적으로, 디칼코게나이드 입자 전구체인 Ammonium tetrathiomolybdate($(NH_4)_2MoS_4$) 100mg와 함께 용매인 Dimethylformamide (DMF)와 올레일아민(Oleylamine)의 1:1 비율의 혼합물 50mL에 넣고 혼합하여 성장용액을 제조하였다. 그 다음, 다공성 기재와 성장용액을 10분간 초음파 분산으로 분산시켰다. 상기 분산시킨 결과물을 수열 합성 장치(Hydrothermal autoclave)안에 넣고 밀봉한 다음, 수열 합성 장치를 진공 오븐에 넣고 오븐 내부를 용매 누출을 방지하기 위해 진공 상태로 만들었다. 그 다음, 오븐을

250°C로 5시간 동안 가열하여 다공성 기재 표면 상에 디칼코게나이드층을 형성시켰다.

[92]

[93] 실시예 2 및 실시예 3: 광전기 화학 전극 제조

[94] 실시예 1과 비교했을 때,

[95] 디칼코게나이드 입자 전구체인 Ammonium tetrathiomolybdate($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$)를 150 mg 사용하여 탄소직조물 기반 디칼코게나이드 광전기화학 전극을 제조한 것(실시예 2), 및

[96] 디칼코게나이드 입자 전구체인 Ammonium tetrathiomolybdate($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$)를 200 mg 사용하여 탄소직조물 기반 디칼코게나이드 광전기화학 전극을 제조한 것(실시예 3)을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 광전기 화학 전극을 제조하였다.

[97]

[98] 실시예 4: 금속산화물층을 포함하는 광전기화학 전극 제조

[99] 다공성 기재는 하기와 같이 준비하였다.

[100] 구체적으로, 탄소 섬유(Carbon fiber)로 Oxi-PAN(Oxidized PolyAcryloNitril)을 준비하였다. 상기 탄소 섬유를 20가닥 준비하여 방적 공정을 통해 탄소섬유 방적사(C-fiber spun yarn)를 제조한 후, 상기 탄소섬유 방적사(C-fiber spun yarn)를 직조하여 기공률 80~95%인 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 준비하였다. 그 다음, 상기 준비한 다공성 기재인 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)를 알루미늄(Al_2O_3) 튜브 중앙에 위치시키고 아르곤 가스를 300sccm의량으로 가열로(Furnace)에서 1100도로 2시간 열처리를 진행한 후 -5°C/시간의 냉각속도로 상온(25°C)까지 냉각시켰다.

[101] 상기 다공성 기재인 탄화시킨 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 실온에서 300mm 폭 인라인 스퍼터링 시스템을 사용하여 금속산화물층을 형성시켰다. 구체적으로, 스퍼터링 장비를 4.5×10^{-6} Torr까지 진공을 유지한 후, 비활성 기체인 100sccm의 5N 아르곤 가스와 10sccm의 산소 가스를 장비 내로 도입하여 3.5mTorr 압력을 유지시켰다. 그 다음, 1.5kW의 펄스 전력을 4N 금속산화물 나노입자인 TiO_2 를 타겟으로 60분 동안 적용하여 스퍼터링 플라즈마를 생성시켜 상기 다공성 기재 표면 상에 금속산화물 층인 TiO_2 포함하는 층으로 코팅시켜 두께 1 μm 인 금속산화물층을 형성시킨 결과물을 제조하였다.

[102] 상기 금속산화물층을 형성시킨 결과물의 표면 상에 하기 방법으로 전이금속 디칼코게나이드층을 형성시켰다.

[103] 구체적으로, 디칼코게나이드 입자 전구체인 Ammonium tetrathiomolybdate($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) 100mg와 함께 용매인 Dimethylformamide (DMF)와 올레일아민(Oleylamine)의 1:1 비율의 혼합물 25mL에 넣고 혼합하여 성장용액을 제조하였다. 그 다음, 상기 금속산화물층을 형성시킨 결과물과 성장용액을 10분간 초음파 분산으로 분산시켰다. 상기 분산시킨 결과물을 수열 합성 장치(Hydrothermal autoclave)안에 넣고 밀봉한 다음, 수열 합성 장치를 진공

오븐에 넣고 오븐 내부를 용매 누출을 방지하기 위해 진공 상태로 만들었다. 그 다음, 오븐을 250°C로 5시간 동안 가열하여, 디칼코게나이드 입자 전구체를 디칼코게나이드 입자인 MoS_2 가 집합한 꽃 형상 또는 성게 형상으로 형성시켜 금속산화물층을 형성시킨 결과물의 표면 상에 디칼코게나이드층을 형성시켰다.

[104]

[105]

[106] **비교예 1 : 필름기재에 디칼코게나이트층을 형성시킨 광전기화학 전극**

[107] 실시에 1과 비교했을 때, (S10)에 따른 다공성 기재 대신, FTO 기반 필름형 기판을 사용한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 광전기화학 전극을 제조하였다.

[108]

[109] **비교예 2 : 필름기재에 디칼코게나이트층을 형성시킨 광전기화학 전극**[110] 비교예 1과 비교했을 때, 디칼코게나이드 입자 전구체인 Ammonium tetrathiomolybdate($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$)를 200 mg 사용하여 광전기화학 전극을 제조한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 광전기화학 전극을 제조하였다.

[111]

[112] **비교예 3 : 전이금속 디칼코게나이트층을 제외한 광전기화학 전극 제조**

[113] 실시에 4과 비교했을 때, 디칼코게나이트층을 형성시키는 단계를 제외한 것을 제외하고, 실시에 4과 동일하게 광전기화학 전극을 제조하였다.

[114]

[115] **비교예 4 : FTO/Glass 기판을 사용한 광전기화학 전극 제조**

[116] 실시에 4과 비교했을 때, 다공성 기재 대신 FTO/Glass 기판을 사용한 것을 제외하고, 실시에 4과 동일하게 광전기화학 전극을 제조하였다.

[117]

[118] **실험예 1 : 광전기화학 전극 분석**

[119] 실시에 1 내지 실시에 3에 따른 광전기화학 전극의 표면을 관찰하고 그 결과를 SEM 이미지로 나타내었다.

[120] 구체적으로, 도 2a 내지 도 2c는 각각 실시에 1의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2a), 실시에 2의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2b), 및 실시에 3의 광전기 화학 전극의 SEM 이미지(도 2c)이다.

[121] 상기 도 2a 내지 도 2c를 참고하면, 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 표면 상에 금속 디칼코게나이드 입자가 집합하여 꽃 형상이 형성된 금속 디칼코게나이드층이 형성된 것을 확인할 수 있었고, 금속 디칼코게나이드 입자의 질량이 증가함에 따라 금속 디칼코게나이드층의 규모도 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[122]

[123] **실험예 2 : 광전기화학 전극의 전기적 특성 분석**

[124] 실시에 1 내지 실시에 3에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도와 수소발생량을

하기와 같은 실험을 통해 확인하였다. 구체적으로, 0.5M Na₂SO₄ 수용액 내에서 기준전극 Ag/AgCl(NaCl 3M) 및 카운터 Pt 전극을 사용, PEC반응을 확인하기 위해 0V ~ 1.25V(E vs RHE)의 전압 범위에서 전류밀도를 분석하였다. 또한, 1.23V(E vs RHE)를 고정으로 하여 시간 vs 용존수소량(umol/L)을 수소 센서를 이용하는 방법으로 수소발생량을 분석하였다. 그 결과를 전류밀도 그래프, 및 수소발생 그래프로 나타내었다.

- [125] 구체적으로, 도 3a 내지 도 3c는 각각 실시예 1(도 3a), 실시예 2(도 3b), 및 실시예 3(도 3c)에 따른 광전기화학 전극의 수소발생량 결과를 나타낸 그래프이다. 또한, 도 4는 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이다.
- [126] 상기 전류밀도 그래프는 On/Off 갭이 클수록 광감응물질이 빛을 흡수하더 많은 전류 밀도를 발생시키는 것으로 고효율의 광전기화학 특성을 나타낸다. 도 4를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도는 금속 디칼코게나이드 입자의 질량이 증가함에 따라 전류밀도가 높아짐을 알 수 있었다.
- [127] 또한, 도 3a 내지 도 3c를 참고하면, 상기 전류밀도 증가에 비례하여 수소 발생률이 비례하여 증가함을 알 수 있었다.
- [128] 도 4 내지 도 6을 참고하면, 각각 디칼코게나이드 입자 전구체 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 1sun(Photoelectrochemical 측정 시 태양 빛에 유사한 빛의 세기 = 1sun(고정값))으로 빛을 쬌어주면 금속 디칼코게나이드층에 있는 디칼코게나이드 입자가 빛을 받아 전류를 발생(광효율)시키는 데, 전구체 함량 증가에 따라 전류밀도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 어둠(dark) 상태에서 빛에 의한 전류없이 금속 디칼코게나이드층에 있는 디칼코게나이드 입자가 전류를 발생시키는 지 확인하기 위한 것으로, 전압 변화만을 가해 발생한 전류밀도로써 빛반응없이 오직 전류밀도에 의한 물분해반응인 수전해효율도 전구체 함량 증가에 따라 상승하는 것을 확인할 수 있었다.
- [129] 또한, 도 4 및 도 7과 도 6 및 도 7을 각각 참고하면, 디칼코게나이드 입자 전구체의 함량이 같음에도 실시예 1 및 실시예 3에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도가 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도보다 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.
- [130] 즉, 본 발명에 따른 광전기화학 전극은 다공성 기재에 전이금속 디칼코게나이드층이 갖는 극대화된 표면적 및 넓은 면적을 제작 시에도 광전기화학 전극 내부에서의 거리에 따른 전위차가 일정하여 고효율을 유지 할 수 있어 필름형 구조에 비해 높은 반응성 및 신뢰성이 높은 성능 재현율을 갖으므로 광전극 특성 및 수전해 효율을 향상시키는 특징이 있다.

[131]

[132] 실험예 3: 광전기화학 전극 분석

- [133] 실시예 4 및 비교예 3에 따른 광전기화학 전극 및 다공성 기재인 탄화시킨 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)의 표면을 관찰하고 그 결과를 SEM 이미지로 나타내었다.
- [134] 구체적으로, 도 9a 내지 도 9c는 각각 다공성 기재인 탄화시킨 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)의 SEM 이미지(도 9a), 비교예 3에 따른 광전기화학 전극의 SEM 이미지(도 9b), 및 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 SEM 이미지(도 9c)이다. 또한, 도 10은 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 저배율 SEM 이미지이다.
- [135] 상기 도 9a 내지 도 9c를 참고하면, 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 표면은 매끈하나, 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 표면에 금속산화물층이 형성됨으로써 오돌토돌한 표면을 형성되는 것을 확인할 수 있었고, 상기 금속산화물층 표면 상에 전이금속 디칼코게나이드 입자가 집합하여 꽃 형상이 형성된 전이금속 디칼코네이드층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [136] 또한, 상기 도 4를 참고하면, 일반 기재에 비해 다공성 기재로 광전기화학 전극을 제조하는 바 다공성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [137]
- [138] **실험예 4 : 광전기화학 전극 내 계면 분석**
- [139] 실시예 4에 따른 광전기화학 전극 내 다공성 기재와 금속산화물층의 계면, 및 금속산화물층의 계면과 전이금속 디칼코게나이드층의 계면을 관찰하고 그 결과를 TEM 이미지로 나타내었다.
- [140] 도 11a는 광전기화학 전극 내 금속산화물층의 계면과 전이금속 디칼코게나이드층의 계면을 나타낸 TEM 이미지이고, 도 11b는 광전기화학 전극 내 다공성 기재와 금속산화물층의 계면을 나타낸 TEM 이미지이다.
- [141] 상기 도 11a를 참고하면, 금속산화물층인 TiO_2 층과 전이금속 디칼코게나이드층인 MoS_2 층 계면에서 불순물 없이 접합하여 성장된 구조로 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 11b를 참고하면, 비정질의 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 상에 금속산화물층인 TiO_2 층이 결정질로 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.
- [142] 또한, 도 12은 금속산화물층의 계면과 전이금속 디칼코게나이드층의 계면을 나타낸 STEM 이미지이고, 도 13a 내지 도 13d는 상기 도 13에서 EDX 원소 성분 분석으로 각각 Ti원소를 매핑한 이미지(도 13a), O원소를 매핑한 이미지(도 13b), Mo원소를 매핑한 이미지(도 13c), 및 S원소를 매핑한 이미지(도 13d)이다.
- [143] 상기 도 12 및 도 13a 내지 도 13d를 참고하면, 각 계면을 기준으로 각 층에 배치된 원소를 통해 금속산화물층은 TiO_2 가 포함된 것을, 전이금속 디칼코게나이드층은 MoS_2 가 포함된 것을 확인할 수 있었다.

[144]

[145] **실험예 5 : 광전기화학 전극의 전기적 특성 분석**

[146] 실시예 4, 비교예 3, 및 비교예 4에 따른 광전기화학 전극의

전류밀도와수소발생량을 0.5M Na₂SO₄ 수용액 내에서 기준전극 Ag/AgCl(NaCl 3M) 및 카운터 Pt 전극을 사용, PEC반응을 확인하기 위해 0V ~ 1.5V의 전압 범위에서 전류밀도를, 그리고 1.23V(E vs RHE)를 고정으로 하여 시간 vs 용존수소량(umol/L)을 수소 센서를 이용하는 방법으로 수소발생량을 분석하고 그 결과를 전류밀도 그래프, 및 수소발생 그래프로 나타내었고, 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 광촉매효율을 분석하고 그 결과를 그래프로 나타내었다.

[147] 구체적으로, 도 14a 내지 도 14c는 각각 실시예 4(도 14a), 비교예 3(도 14b), 및 비교예 4(도 14c)에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 결과를 나타낸 그래프이고, 도 15a 내지 도 15b는 각각 실시예 4(도 15a), 및 비교예 3(도 15b)에 따른 광전기화학 전극의 수소발생량 결과를 나타낸 그래프이다. 또한, 도 16은 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 광촉매 효율 결과를 나타낸 그래프이다.

[148] 상기 전류밀도 그래프는 On/Off 갭이 클수록 광감응물질이 빛을 흡수하여더 많은 전류 밀도를 발생시키는 것으로 고효율의 광전기화학 특성을 나타낸다.

[149] 상기 도 14a 내지 도 14b를 참고하면, 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 갭이 비교예 1에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도 갭에 비해 큼에 따라 전류밀도 값이 각각 13.94mA/cm²(실시예 4), 9.87mA/cm²(비교예 3) 확인할 수 있었는 바 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 전류밀도가 가장 높다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 14a와 도 14c를 참고하면, 비교예 4에 따른 전류밀도 값은 0.74mA/cm² 확인할 수 있었는 바 실시예 4에 따라 다공성 기제로 제조한 광전기화학 전극의 전류밀도가 비교예 4에 따라 FTO/Glass 기제로 제조한 광전기화학 전극의 전류밀도에 비해 상대적으로 높다는 것 또한 확인할 수 있었다. 상기 도 15a 내지 도 15b를 참고하면, 상기 전류밀도 갭에 따라 수소 발생률이 비례하여 증가하여 광/수소변환효율(η_{STH}) 값을 하기 계산식 1을 통해 계산할 수 있었다.

[150] [계산식 1]

$$[151] \quad \eta(\%) = \frac{H_2 \text{생산율} \times \Delta G}{\text{총입사태양에너지} \times \text{Area}(cm^2)}$$

[152] 상기 값을 계산한 결과, 각각 17.15%(실시예 4), 12.14% (비교예 3), 및 0.15%(비교예 4) 것을 확인할 수 있었는 바 실시예 1에 따른 광전기화학 전극의 수소발생률 또한 가장 높다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 16을 참고하면, 실시예 4에 따른 광전기화학 전극의 광촉매 효율이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[153] 즉, 본 발명에 따른 광전기화학 전극은 다공성 기제에서 합성된 금속산화물층 및 전이금속 디칼코게나이드층이 갖는 극대화된 표면적 및 상호간의 결합에너지가 발생함으로 인해 필름형 구조에 비해 높은 반응성을 갖으므로 광전극 특성 및 광촉매 효율을 향상시키는 특징이 있다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 기재를 준비하는 단계;
상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계를 포함하는 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)인 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재 준비 후,
950°C 내지 1050°C의 온도 조건으로 30분 내지 90분동안 열처리시켜 탄화시키는 단계를 더 포함하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 디칼코게나이드층을 형성시키는 단계는
금속 디칼코게나이드 입자를 포함하는 성장용액을 준비하는 단계;
상기 성장용액과 상기 다공성 기재를 혼합하여 분산시키는 단계; 및
상기 분산된 결과물을 240°C 내지 260°C의 온도로 4시간 내지 6시간동안 가열시키는 단계를 포함하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 금속 디칼코게나이드 입자는
몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 및 레늄(Re) 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속; 및
황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 적어도 하나를 포함하는 칼코겐 원소;를 포함하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 금속산화물층을 형성시키는 단계를 더 포함하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 금속산화물층을 형성시키는 단계는
상기 다공성 기재를 금속산화물 나노입자를 스퍼터링 시스템으로 코팅시키는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 금속산화물 나노입자는 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn)산화물, 인듐(In) 산화물, 마그네슘(Mg)산화물, 마그네슘아연(MgZn) 산화물, 인듐아연(InZn)산화물, 구리알루미늄(CuAl)산화물, 실버(Ag)산화물, 갈륨(Ga)산화물, 아연주석산화물(ZnSnO), 및 아연인듐주석(ZIS)산화물, 니켈(Ni)산화물, 로듐(Rh)산화물, 루세늄(Ru)산화물, 이리듐(Ir)산화물, 구리(Cu)산화물, 코발트(Co)산화물, 텅스텐(W)산화물,

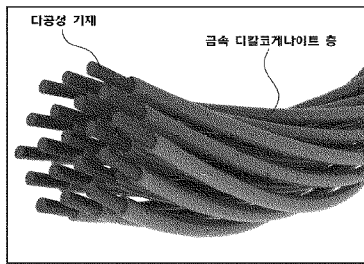
지르코늄(Zr)산화물, 스트론튬(Sr)산화물, 란타넘(La)산화물, 바나듐(V)산화물, 몰리브데넘(Mo) 산화물, 나이오븀(Nb)산화물, 알루미늄(Al)산화물, 이트륨(Y)산화물, 스칸듐(Sc)산화물, 사마륨(Sm)산화물, 스트론튬타이타늄(SrTi)산화물, 및 바나듐산화물(V)로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.

- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 금속산화물층을 형성시키는 단계는 비활성 기체가 포함된 분위기 하에서 하에서 0.5mTorr 이상의 압력 조건으로 수행하는 것인 광전기화학 전극 제조방법.
- [청구항 10] 다공성 기재; 및
상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속 디칼코게나이드층을 포함하는 광전기화학 전극.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 다공성 기재는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)인 것인 광전기화학 전극.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 금속 디칼코게나이드층은 금속 디칼코게나이드 입자가 집합한 꽃 형상 또는 성게 형상, 그리고 박막 형상이 포함되어 있는 것인 광전기화학 전극.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 금속 디칼코게나이드 입자는 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 및 레늄(Re) 중에서 적어도 하나를 포함하는 금속; 및 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중에서 적어도 하나를 포함하는 칼코겐 원소;를 포함하는 것인 광전기화학 전극.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 다공성 기재 표면의 전부 또는 일부에 위치한 금속산화물층을 더포함하는 것인 광전지화학 전극.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 금속산화물층에 포함된 금속산화물 나노입자는 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn)산화물, 인듐(In) 산화물, 마그네슘(Mg)산화물, 마그네슘아연(MgZn) 산화물, 인듐아연(InZn)산화물, 구리알루미늄(CuAl)산화물, 실버(Ag)산화물, 갈륨(Ga)산화물, 아연주석산화물(ZnSnO), 및 아연인듐주석(ZIS)산화물, 니켈(Ni)산화물, 로듐(Rh)산화물, 루세늄(Ru)산화물, 이리듐(Ir)산화물, 구리(Cu)산화물, 코발트(Co)산화물, 텅스텐(W)산화물, 지르코늄(Zr)산화물, 스트론튬(Sr)산화물, 란타넘(La)산화물, 바나듐(V)산화물,

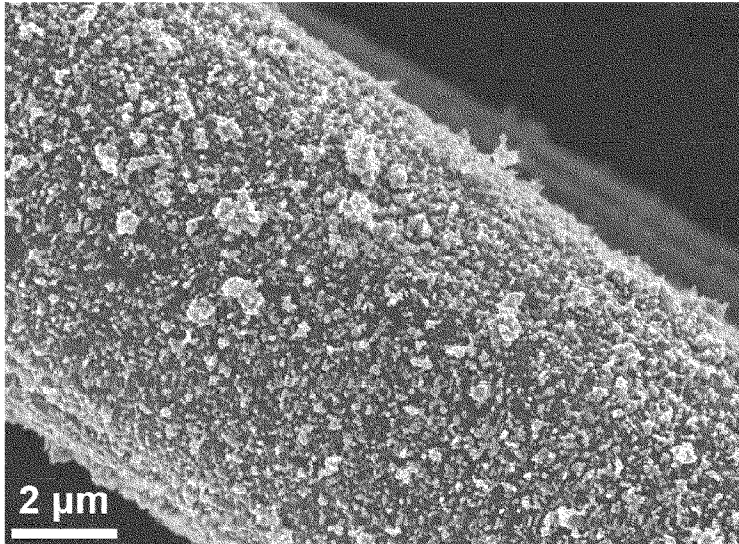
몰리브데넘(Mo) 산화물, 나이오븀(Nb)산화물, 알루미늄(Al)산화물, 이트륨(Y)산화물, 스칸듐(Sc)산화물, 사마륨(Sm)산화물, 스트론튬타이타늄(SrTi)산화물, 및 바나듐산화물(V)로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 것인 광전기화학 전극.

[청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 금속산화물층의 두께는 300nm 내지 1 μ m인 광전기화학 전극.

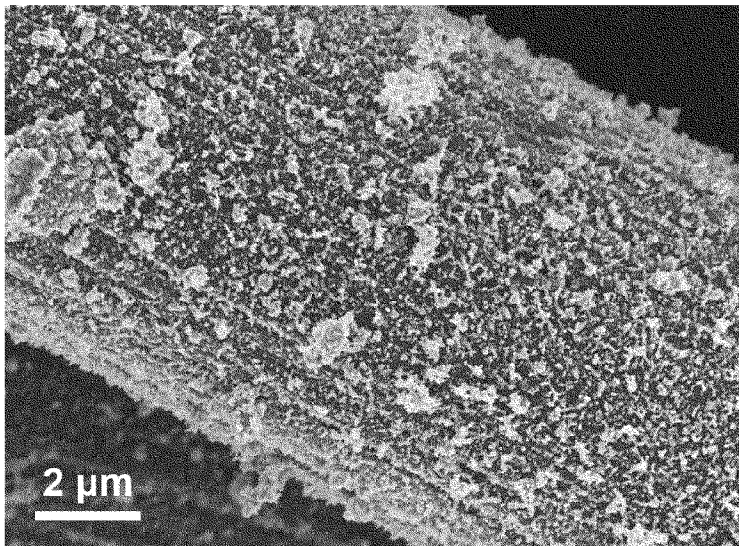
[도1]



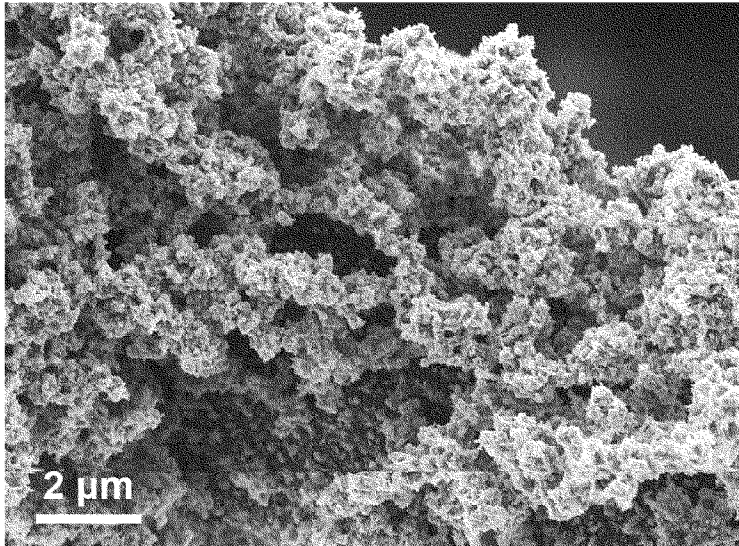
[도2a]



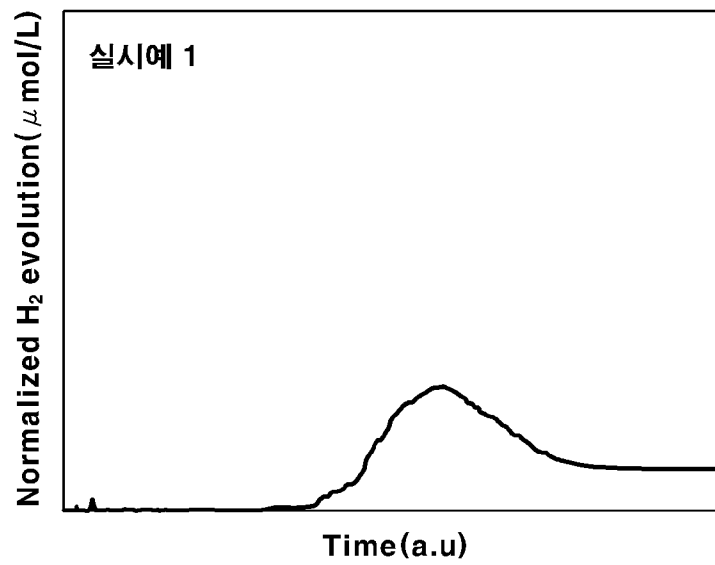
[도2b]



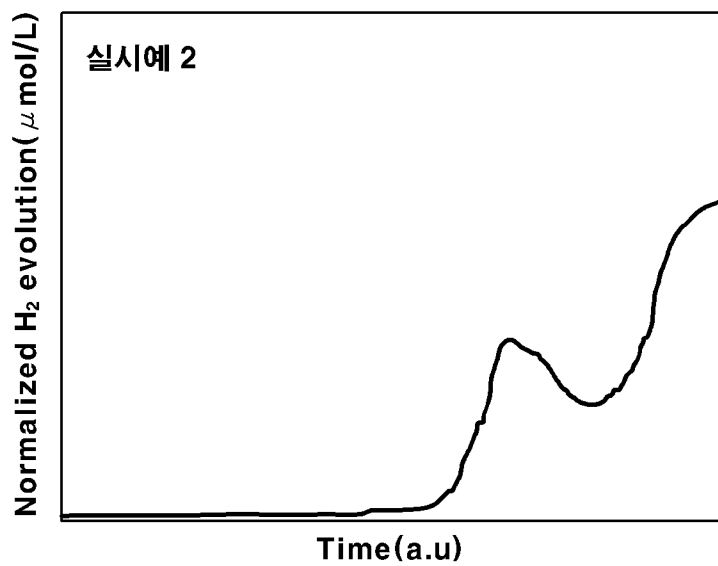
[도2c]



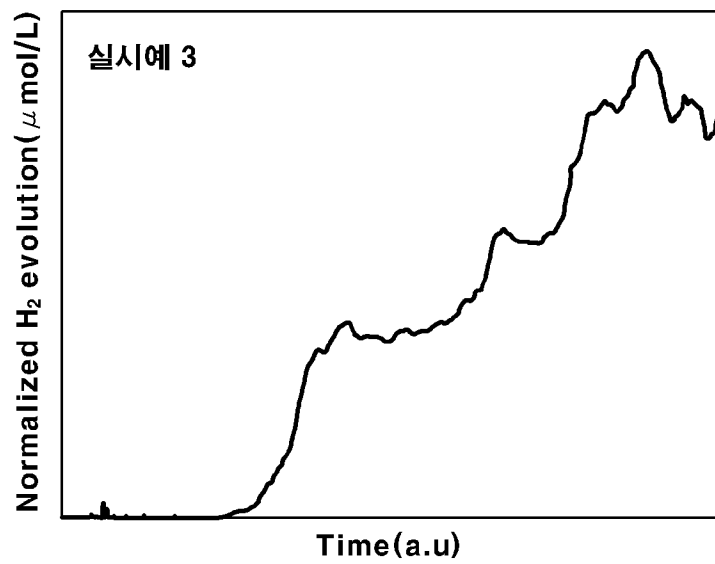
[도3a]



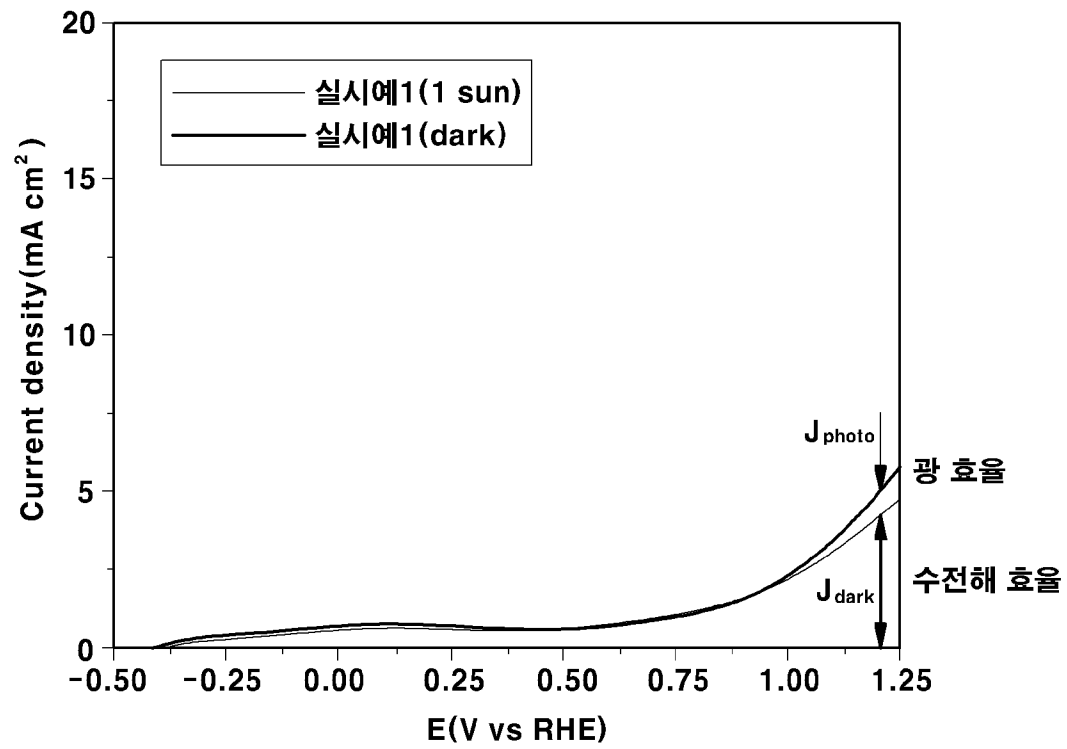
[도3b]



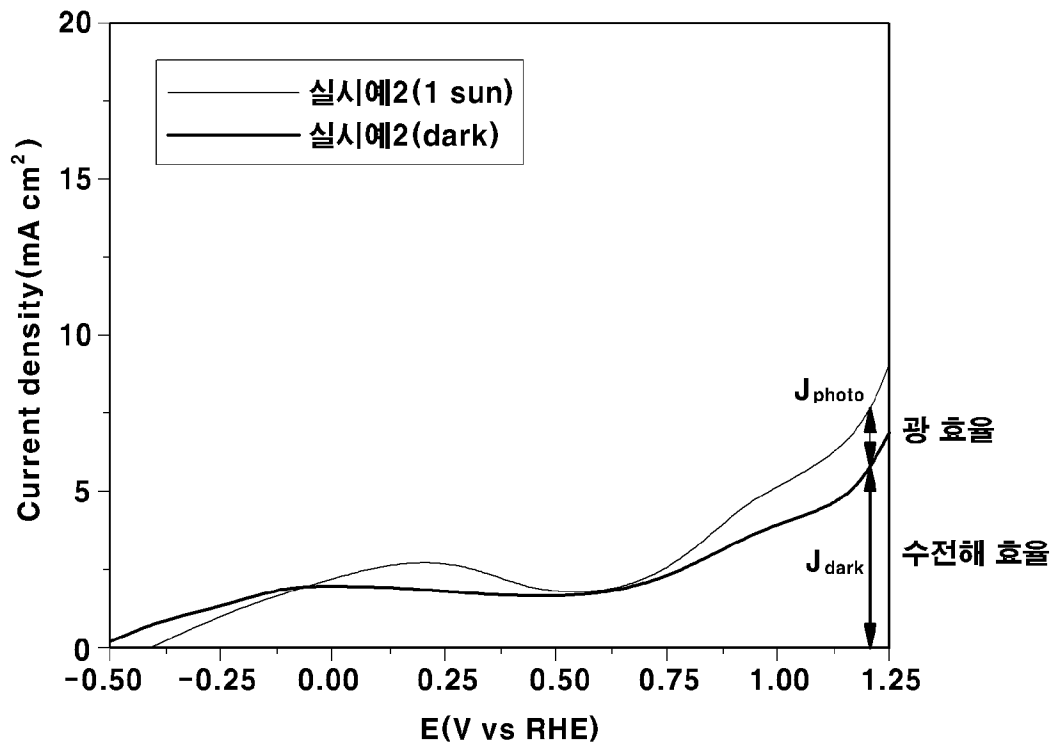
[도3c]



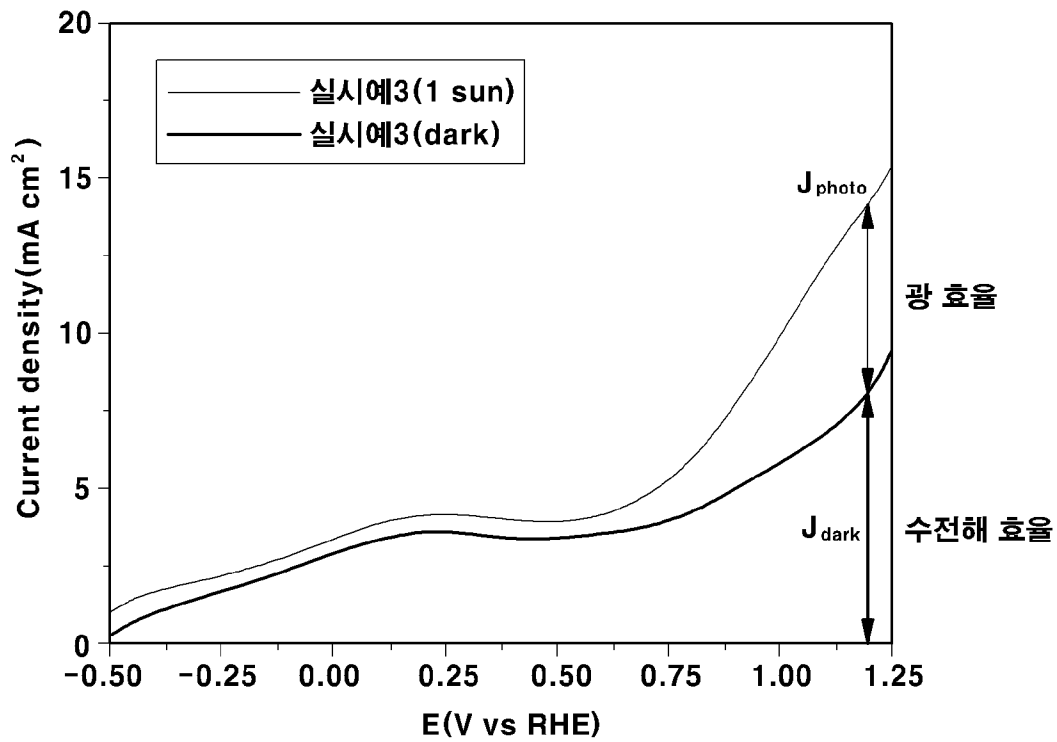
[도4]



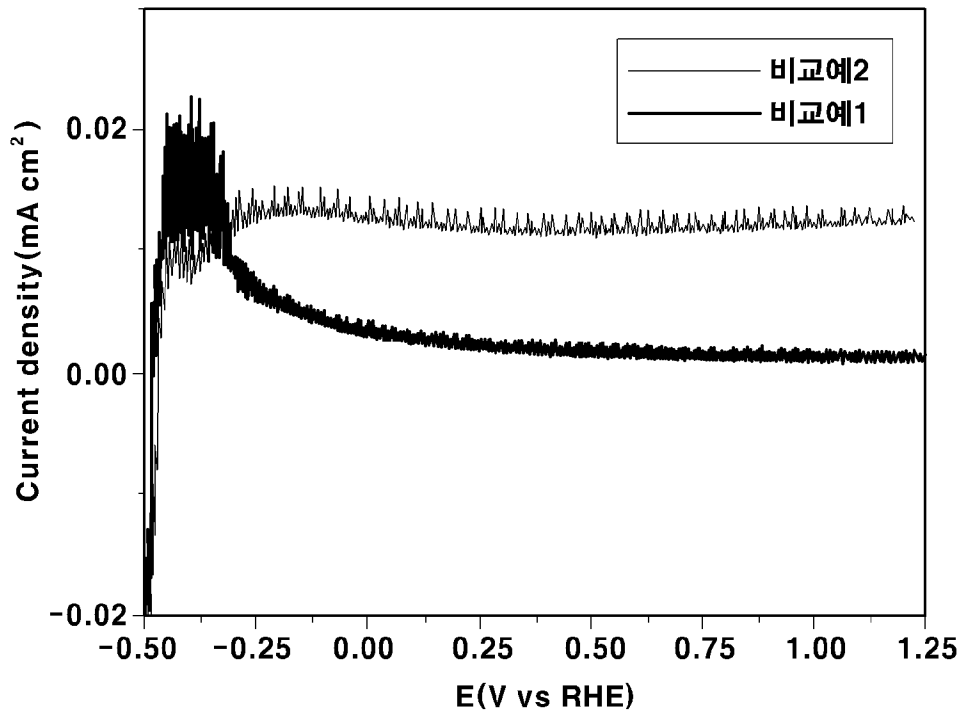
[도5]



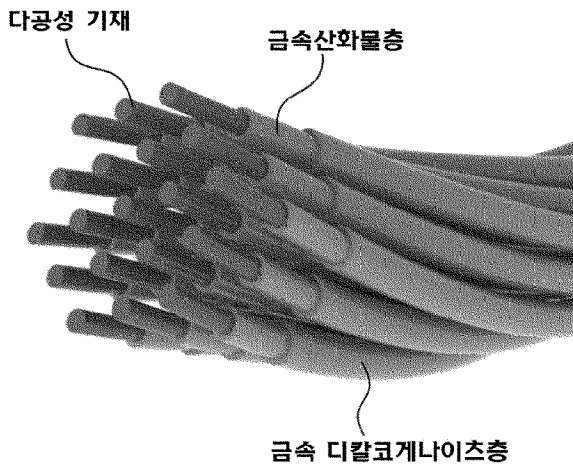
[도6]



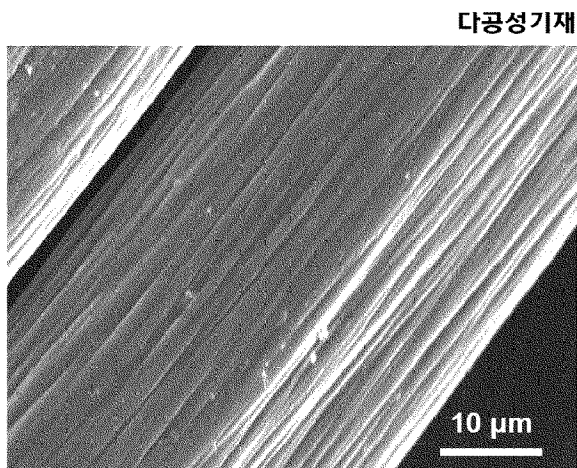
[도7]



[도8]

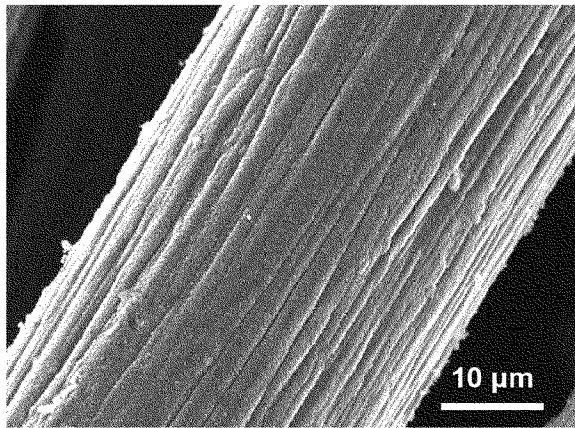


[도9a]



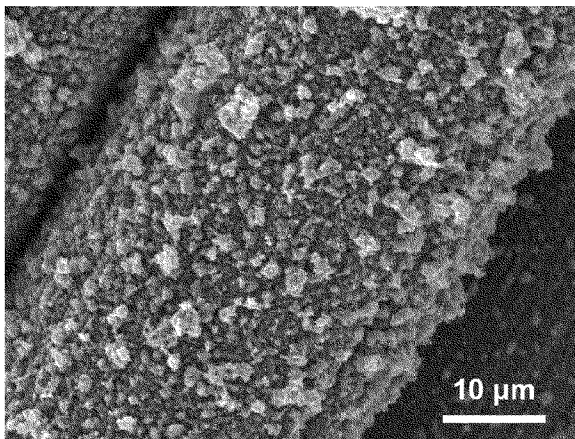
[도9b]

비교예 3



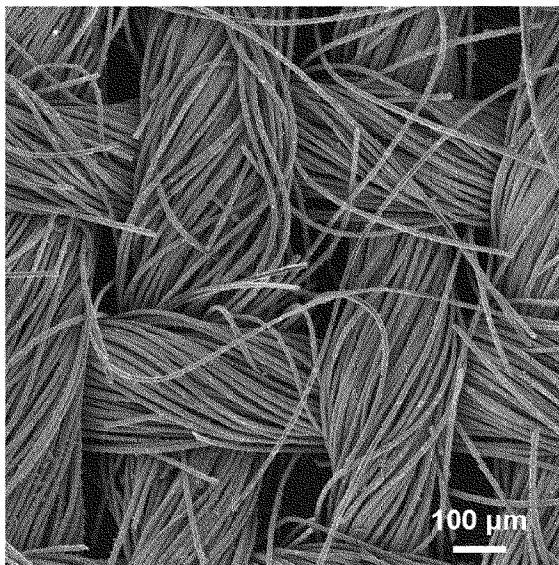
[도9c]

실시예 4

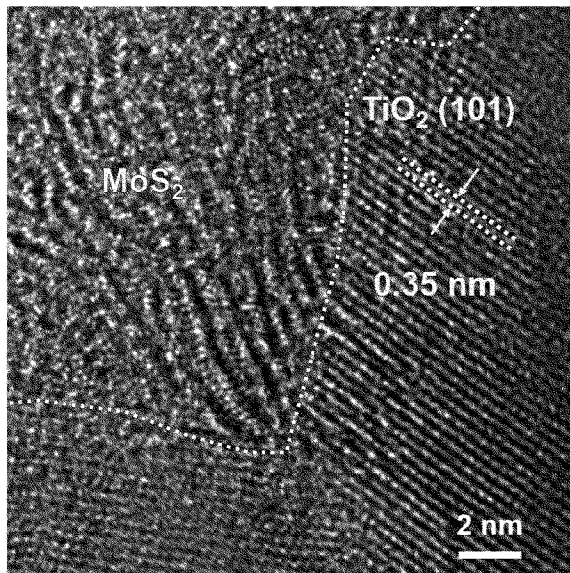


[도10]

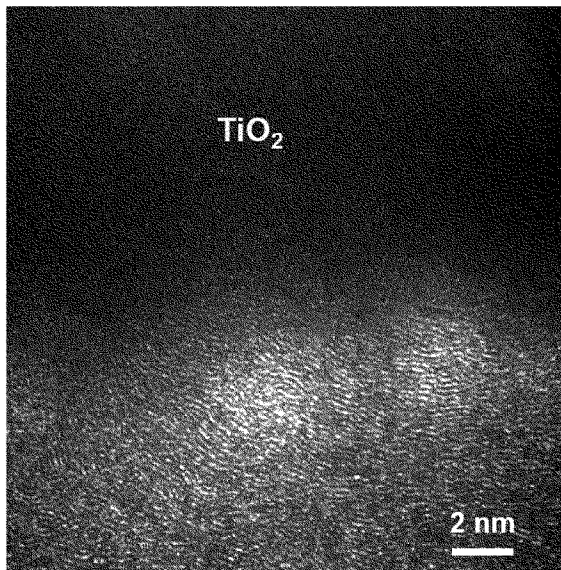
실시예 4



[도11a]

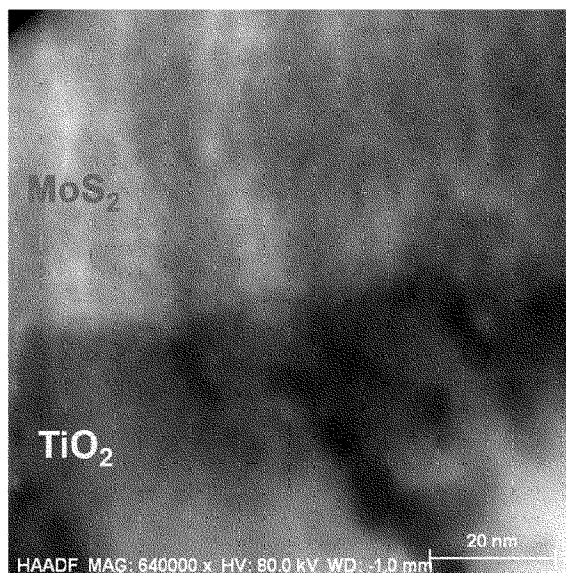


[도11b]

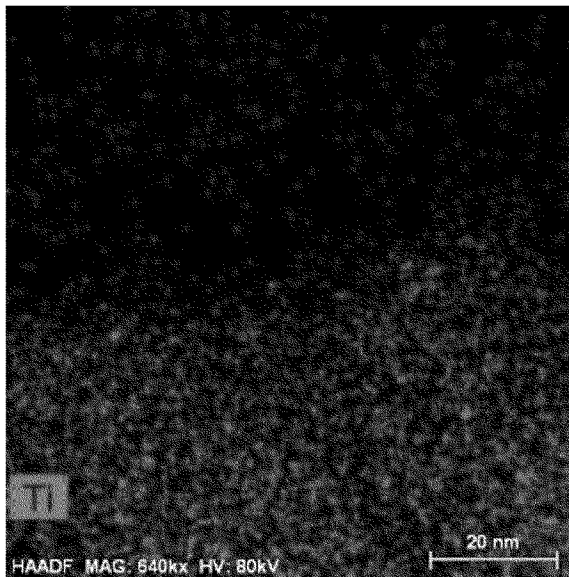


다공성기재

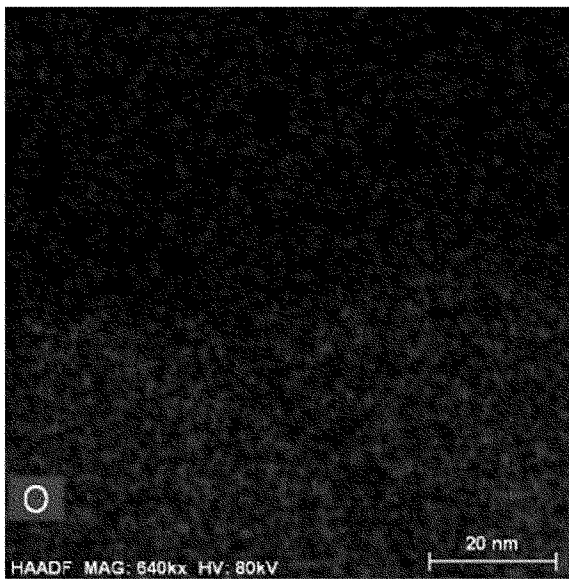
[도12]



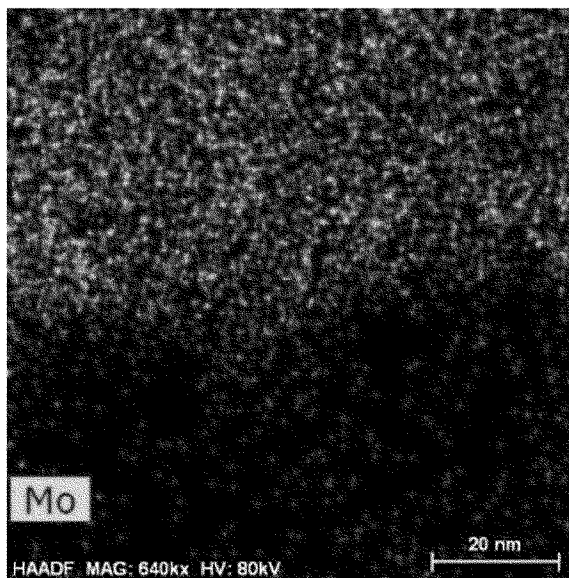
[도 13a]



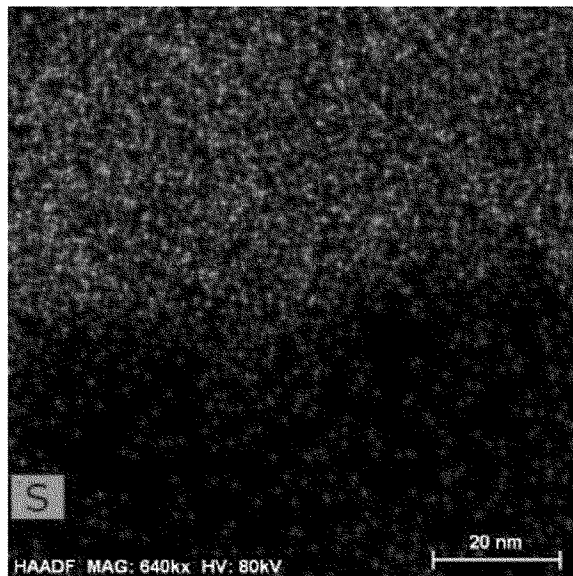
[도 13b]



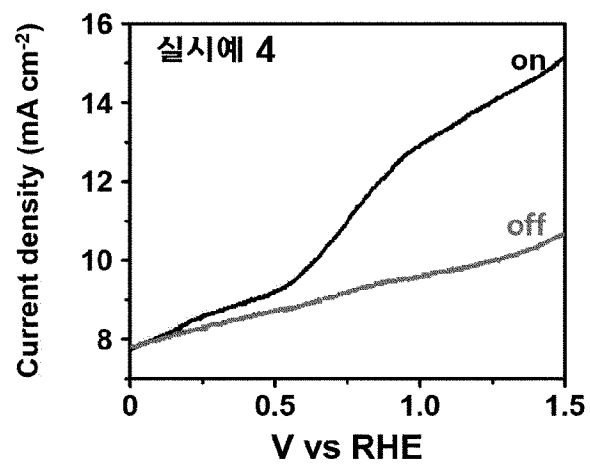
[도 13c]



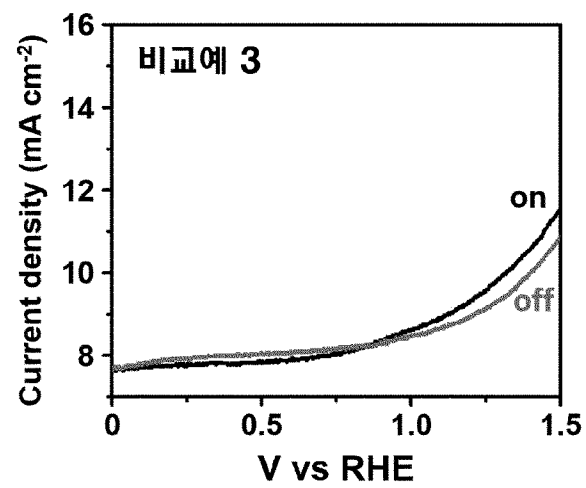
[도13d]



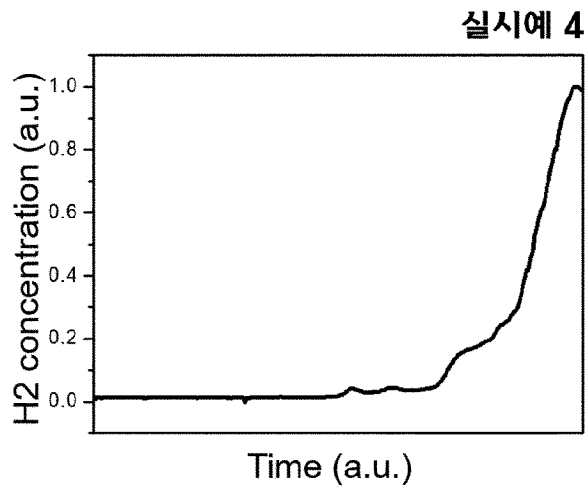
[도14a]



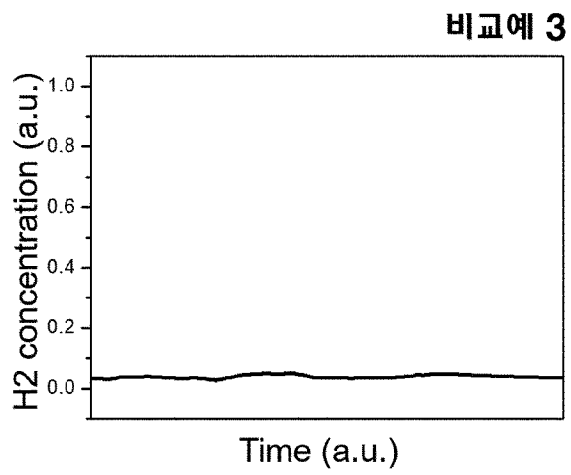
[도14b]



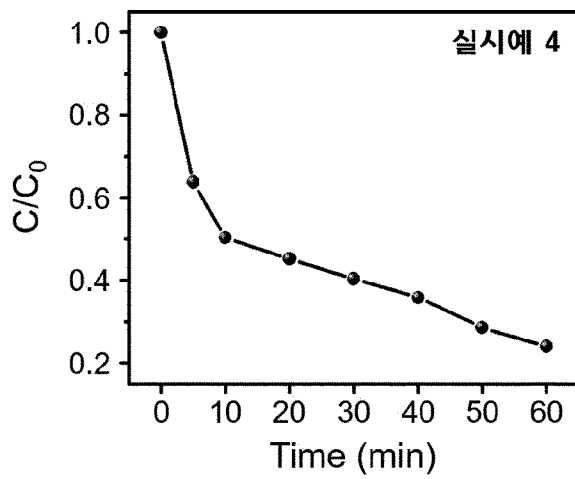
[도15a]



[도15b]



[도16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/013088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 11/055(2021.01)i; C25B 11/056(2021.01)i; C25B 11/073(2021.01)i; C25B 11/031(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B 11/055(2021.01); B01J 23/28(2006.01); B01J 35/00(2006.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 11/04(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 광전기화학 전극(photoelectrochemical electrode), 수소발생반응(hydrogen evolution reaction), 다공성 기재(porous substrate), 금속 디칼코게나이드(metal dichalcogenide), 금속산화물층(metal oxide layer), 이산화 티타늄(TiO ₂ , titanium dioxide), 황화몰리브덴(IV)(molybdenum(IV) sulfide)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG, C. et al. MoS ₂ decorated carbon nanofibers as efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. C : Journal of carbon research. 2017, vol. 3, no. 4, p. 33 (inner pp. 1-12). See 1. Introduction section and 3.1. Synthesis section; inner page 4, lines 1-12; 3.3. Electrochemical Measurements section; and figure 3.	1-5,10-13
Y		6-9,14-16
Y	SHI, Z. et al. TiO ₂ /MoS ₂ heterojunctions-decorated carbon fibers with broad-spectrum response as weaveable photocatalyst/photocatalyst. Materials research bulletin. 2019, vol. 112, pp. 354-362. See abstract; and 3.1. Preparation and characterization of CFs/TiO ₂ /MoS ₂ section.	6-9,14-16
Y	KIKUCHI, H. et al. Extending the photoresponse of TiO ₂ to the visible light region: photoelectrochemical behavior of TiO ₂ thin films prepared by the radio frequency magnetron sputtering deposition method. The journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces & biophysical. 2006, vol. 110, no. 11, pp. 5537-5541. See Experimental Section.	7-9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 April 2022		Date of mailing of the international search report 22 April 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/013088

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LU, F. et al. 3D hierarchical carbon nanofibers/TiO ₂ @MoS ₂ core-shell heterostructures by electrospinning, hydrothermal and in-situ growth for flexible electrode materials. Materials & Design. 2020 (electronic publication date: 16 January 2020), vol. 189, p. 108503 (inner pp. 1-10). See entire document.	1-16
A	KR 10-2020-0018331 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) 19 February 2020 (2020-02-19) See entire document.	1-16
A	KR 10-2018-0090590 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 13 August 2018 (2018-08-13) See entire document.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/013088

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0018331	A	19 February 2020	KR	10-2295733	B1	31 August 2021
KR	10-2018-0090590	A	13 August 2018	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C25B 11/055(2021.01)i; C25B 11/056(2021.01)i; C25B 11/073(2021.01)i; C25B 11/031(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C25B 11/055(2021.01); B01J 23/28(2006.01); B01J 35/00(2006.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 11/04(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 광전기화학 전극(photoelectrochemical electrode), 수소발생반응(hydrogen evolution reaction), 다공성 기재(porous substrate), 금속 디칼코게나이드(metal dichalcogenide), 금속산화물층(metal oxide layer), 이산화 티타늄(TiO ₂ , titanium dioxide), 황화몰리브덴(IV)(molybdenum(IV) sulfide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ZHANG, C. 등, "MoS ₂ decorated carbon nanofibers as efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", C : Journal of carbon research, 2017, 제 3권, 제 4호, 페이지 33(내부 페이지 1-12) 1. Introduction 섹션; 3.1. Synthesis 섹션; 내부 페이지 4, 라인 1-12; 3.3. Electrochemical Measurements 섹션; 도면 3	1-5,10-13
Y		6-9,14-16
Y	SHI, Z. 등, "TiO ₂ /MoS ₂ heterojunctions-decorated carbon fibers with broad-spectrum response as weavable photocatalyst/photoelectrode", Materials research bulletin, 2019, 제 112권, 페이지 354-362 초록; 3.1. Preparation and characterization of CFs/TiO ₂ /MoS ₂ 섹션	6-9,14-16
Y	KIKUCHI, H. 등, "Extending the photoresponse of TiO ₂ to the visible light region: photoelectrochemical behavior of TiO ₂ thin films prepared by the radio frequency magnetron sputtering deposition method", The journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces & biophysical, 2006, 제 110권, 제 11호, 페이지 5537-5541 Experimental Section 참조	7-9
A	LU, F. 등, "3D hierarchical carbon nanofibers/TiO ₂ @MoS ₂ core-shell heterostructures by electrospinning, hydrothermal and in-situ growth for flexible electrode materials", Materials & Design, 2020(전자공개일자: 2020.01.16), 제 189권, 페이지 108503(내부 페이지 1-10) 전문	1-16
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년04월22일(22.04.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년04월22일(22.04.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2020-0018331 A (한양대학교 에리카산학협력단) 2020.02.19 전문	1-16
A	KR 10-2018-0090590 A (성균관대학교산학협력단) 2018.08.13 전문	1-16

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/013088

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0018331 A	2020/02/19	KR 10-2295733 B1	2021/08/31
KR 10-2018-0090590 A	2018/08/13	없음	