



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0070124
(43) 공개일자 2019년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/00 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 5/008 (2013.01)
B01J 19/122 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0170638
(22) 출원일자 2017년12월12일
심사청구일자 2017년12월12일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
최호석
대전광역시 유성구 배울1로 147, 203동 403호 (용산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)
윤일선
경기도 성남시 분당구 미금일로 22, 205동 404호 (구미동, 까치마을주공2단지아파트)
트란끼시
대전광역시 유성구 대학로141번길 6, 204호 (궁동)
(74) 대리인
김원준

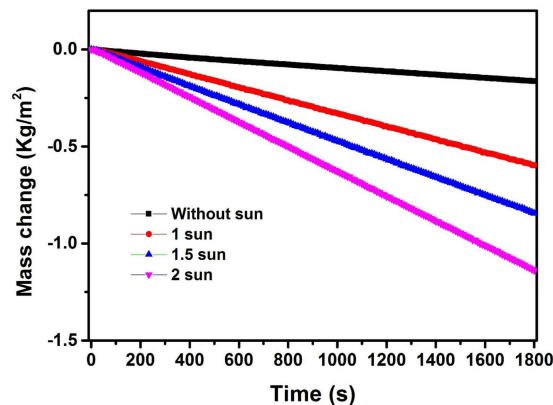
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 광조사에 의한 플라즈모닉 태양열-수증기 생성용 흡수체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광열변환 효율이 높고, 간단한 방법에 의해 대면적으로 제작이 가능한 플라즈모닉 흡수체의 제조방법과 이를 이용한 태양열-수증기 생성 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 친수성 고분자로 이루어진 다공성 기재를 준비하는 단계; (B) 상기 기재에 금 나노입자 전구체 용액을 흡수시키는 단계; 및 (C) 금 나노입자가 전구체 용액이 흡수된 기재를 광조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법과 이를 이용한 태양열-수증기 생성 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도8



Concentration of light	1 sun	1.5 sun	2sun
Efficiency (%)	89.3	83.1	84.7

(52) CPC특허분류

H01L 31/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A4A1015360

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원사업(BRL)

연구과제명 고효율, 광대역 플라즈몬 흡수체 기반 태양-수증기 생성 기초연구실

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 친수성 고분자로 이루어진 다공성 기재를 준비하는 단계;
(B) 상기 기재에 금 나노입자 전구체 용액을 흡수시키는 단계; 및
(C) 금 나노입자가 전구체 용액이 흡수된 기재를 광조사하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 종이, 면, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리아미드, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌글리콜 및 친수성 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금 나노입자 전구체 용액의 농도는 10~1000 mM인 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (B) 단계와 (C) 단계 사이에,

(B)' 기재에 흡수된 금 나노입자 전구체 용액을 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (B) 및 (B)' 단계 또는,

(B) 단계 및 (C) 단계 또는,

(B) 단계, (B)' 단계 및 (C) 단계를 2~5회 반복하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광조사는 자외선, 가시광선, 태양광 또는 모의 태양광인 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항의 방법에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광열변환 효율이 높고, 간단한 방법에 의해 대면적으로 제작이 가능한 플라즈모닉 흡수체의 제조방법과 이를 이용한 태양열-수증기 생성 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환경문제에 대한 관심이 고조되면서, 자연상태에서 변형 또는 소멸되는 에너지를 획득하여 가용의 에너지로 변환시키는 무공해 재생 에너지의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 재생에너지의 예로는 풍력에너지, 태양에너지, 조력에너지, 파력에너지, 지열에너지를 들 수 있으며, 석탄이나 오일과 같은 화석에너지를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 태양에너지는 이 중에서도 보편적이고, 깨끗하며, 친환경적이고, 지속가능한 특성으로 인하여 가장 많은 관심을 받고 있으며, 수소의 생산이나, 발전, 광촉매, 정수, 담수화 등에 폭넓게 사용되어 왔다.

[0003] 상 전이과정인 물의 증발에 의한 수증기의 생산은 산업적으로는 두 가지 방법으로 이루어진다. 하나는 수증기의 생산을 위하여 석탄과 같은 화석 연료를 사용하여 수증기 엔진에서 대량의 물을 가열하는 것이나, 이는 환경 공해를 야기한다. 두 번째 방법은 태양열-수증기 생산으로 알려진 것이다. 전통적인 태양열-수증기 생산 시스템은 전력생산에 사용되는 것으로, 태양광을 각종 광학기기를 사용하여 수집기에 의해 태양광을 반사/집광하여 물을 끓는 점까지 가열하는 것이다. 발생된 수증기는 터빈을 회전시켜 전력을 생산하게 된다. 이에 대해서는 수십년간 많은 연구가 이루어져 왔으나, 아직까지는 비용이 많이 들고 효율이 낮은 문제가 있다.

[0004] 최근들어 태양광을 열로 변환하는 효율이 높은 플라즈모닉 광열 물질(plasmonic photothermal materials)을 이용한 플라즈몬에 의한 태양열-수증기 생산(plasmonic solar-driven steam generation, PSSG) 시스템이라고 하는 새로운 태양열-수증기 생산 방법이 개발되었다. 플라즈모닉 광열 물질은 전자 이완(relaxation)을 통한 빠른 에너지 방출에 의해 빛을 열로 변환시키는 변환기로 작용하여, 종래의 전통적인 태양열-수증기 생산 시스템과는 다른 환경에서 수초간의 광조사만으로도 빠르게 물을 증발시킨다.

[0005] 액상에서 광열 변환 물질의 위치에 따라, PSSG 시스템은 두 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째 분류는 작업 액체 내에 작은 입자들이 분산되어 있는 현탁 시스템이고, 두 번째 분류는 입자의 집합체들이 작업 액체의 표면에 떠 있는 플로팅 시스템이다. 현탁 시스템에서는 대용량의 작업 액체가 끓는 점까지 가열되어야 하므로, 대용량의 물로부터 열 방사에 의해 열손실이 일어나기 때문에 수증기 생성 효율이 낮아진다. 플로팅 시스템은 광 흡수 물질을 물 표면층에 띄우는 것에 의해 물 표면에 열이 집중되므로, 아래쪽 물에 의한 열의 손실을 피할 수 있다.

[0006] 플로팅 PSSG 시스템 중 대표적인 것은 금속의 플라즈모닉 특성을 활용한 것이다. 배 등(Nat. Commun., 2015, 6, 10103)은 양극산화, 습식 에칭 및 스퍼터링 방법을 조합하여 블랙 골드 박막으로 이루어진 흡수체를 제시하였으며, 1 kW/m²의 광조사에 대한 광열 변환 효율은 26~45%였다. Deng 등(Small, 2014, 10, 3234-3239)은 금 나노입자의 자기 조립 공정을 이용하여 금 나노입자 박막을 제조하여, 10.18 W/m²의 광조사에 대한 광열 변환 효율이 금 나노입자의 현탁 시스템에서의 두배 이상인 44%에 달함을 보고하였다. 더 나아가 동일 그룹은 작업 액체 중 증발이 일어나지 않는 부분으로의 열전도에 의한 에너지 손실과 자기 조립된 금 나노입자 박막의 불안전성을 보완하기 위하여, 지지체와 단열층으로서 종이와 광열 변환체로서의 금 박막의 이중층으로 이루어진 흡수체를 개발하였다(Adv. Mater., 2015, 27, 2768-2774). 즉, 비이커의 중간에 종이를 지지체로 고정시키고, 금 나노입자의 용액을 넣어 용액의 표면에서 금 나노입자의 자기 조립에 의한 박막이 형성되도록 한 후, 주사기를 사용해 용액을 제거하여 종이 위에 금 나노입자 박막층을 형성하는 것에 의해 흡수체를 제조하였다. 종이는 난반사를 통하여 입사광의 흡수를 증가시키며, 모세관력에 의해 증발될 물을 제공하는 한편, 물의 증발 면적을 증가시키는 역할을 한다. 이러한 구성에 의해 광열 변환 효율은 4.5 kW/m²의 광조사에 대해 77.8%로 증가하였다.

[0007] 전술한 바와 같이 활발한 연구에도 불구하고 아직까지 태양열-수증기 생성용 흡수체의 광열 변환 효율은 아직도 더욱 향상될 여지가 많으며, 이를 재생에너지로써 활용하기 위해서는 보다 저비용으로 간단한 공정에 의해 대면적의 흡수체를 제조할 수 있는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 공개특허 제10-2017-0023527호
(특허문헌 0002) 공개특허 제10-2016-0038209호
(특허문헌 0003) 공개특허 제10-2017-0059080호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Nat. Commun., 2015, 6, 10103
(비특허문헌 0002) Small, 2014, 10, 3234-3239
(비특허문헌 0003) Adv. Mater., 2015, 27, 2768-2774

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 광열 변환 효율이 우수한 플라즈모닉 흡수체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
[0011] 또한 본 발명은 특수한 장비 없이도 저가의 재료를 사용하여, 간단한 방법에 의해 대면적으로 플라즈모닉 흡수체를 제조할 수 있는 경제적인 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 친수성 고분자로 이루어진 다공성 기재를 준비하는 단계; (B) 상기 기재에 금 나노입자 전구체 용액을 흡수시키는 단계; 및 (C) 금 나노입자가 전구체 용액이 흡수된 기재를 광조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈모닉 흡수체의 제조방법에 관한 것이다.
[0014] 플라즈모닉 흡수체는 플라즈모닉 물질에 의한 열을 빠르게 전달받아 물을 증발시켜야 하므로 흡수체 자체가 친수성 고분자로 이루어져 있어야 하며, 플라즈모닉 물질의 흡착 및 이에 의한 물의 증발을 위한 유효면적이 극대화될 수 있도록 다공성 구조를 갖는 것이 필요하다. 상기 친수성 고분자는 천연 고분자 또는 합성 고분자일 수 있으며, 종이나 면, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리아미드, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌글리콜 및 친수성 폴리우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
[0015] 이하, 각 단계를 상세히 설명한다.
[0016] 상기 (A) 단계는 플라즈모닉 흡수체의 기재를 준비하는 단계로, 기재의 준비는 세척과 같은 전처리 과정을 포함한다.
[0017] 기재의 두께는 1 μm ~ 5 mm 인 것이 바람직하다. 기재의 두께가 너무 얇으면 흡착되는 플라즈모닉 물질의 양이 너무 적을 수 있으며, 기재의 두께가 너무 두꺼우면 열손실로 인하여 효율이 낮아질 수 있다. 최적의 기재의 두께는 재질에 따라 공극율이나 공극의 크기, 공극간 간격을 고려하여 설정될 수 있을 것이며, 이는 당업자에게는 용이할 것이다. 공극의 크기나, 공극간 간격, 공극율 역시 재질 및 기재의 세부 구조에 따라 용이하게 최적의 조건을 설정할 수 있을 것이다.
[0018] 하기 실시예에서는 기재로 종이를 사용한 흡수체만을 예시하였으나, 면직물이나 다공성 구조를 갖는 합성 또는

천연 친수성 고분자 역시 동일한 방법에 의해 플라즈몬 효과를 나타내는 블랙골드 나노입자가 형성되는 것을 확인하여 흡수체의 기재로 사용할 수 있음을 확인하였다.

- [0019] 상기 (B) 단계는 상기 기재에 금 나노입자 전구체 용액을 흡수시키는 것에 의해 기재 내에 금 나노입자 전구체를 담지시키는 단계이다. 상기 금 나노입자 전구체는 플라즈마 처리에 의해 금 나노입자로 환원될 수 있는 것이라면 어떤 것이든 사용가능하며, 종래 기술에서 금 나노입자의 제조 시 사용되는 통상의 전구체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 사염화금산, 삼염화금, 사염화금칼륨, 수산화금, 산화금 또는 황화금을 예로 들 수 있다. 금 나노입자 전구체의 농도는 10 ~ 1000 mM인 것이 바람직하며, 10 ~ 200 mM인 것이 더욱 바람직하다.
- [0020] 기재에 상기 금 나노입자 전구체의 용액을 흡수시키기 위해서는 기재를 금 나노입자 전구체 용액에 침지하였다가 꺼내거나, 드랍코팅하거나, 스프레이로 뿌려주거나, 면적이 넓은 경우 붓 등을 사용하여 발라주는 등 여러 가지 방법을 사용할 수 있으며, 기판에 용액을 고르게 흡수시킬 수 있다면 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다.
- [0021] 일단 흡수된 금 나노입자 전구체 용액은 (B)' 별도의 건조과정을 거친 후 다음 단계를 진행하거나, 혹은 하기 (C) 단계의 광조사와 건조가 동시에 진행되도록 할 수 있다. 건조 방법은 가열건조, 진공건조, 자연건조 등 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다.
- [0022] 금 나노입자 전구체 용액의 농도는 추후 흡수체 중 함유될 플라즈모닉 물질의 양에 영향을 미친다. 그러나 금 나노입자 전구체의 농도가 1000 mM을 초과하는 경우에는 금 나노입자의 응집이 일어날 수 있으며, 한 번에 높은 농도의 전구체 용액을 처리하는 것보다는 낮은 농도의 전구체 용액을 사용하여 본 단계를 반복하여 처리하는 것이 더욱 효과적이었다. 즉, 200 mM 농도의 금 나노입자 전구체로 한번 처리하고 건조하는 것에 비해, 100 mM 농도의 금 나노입자 전구체 용액을 처리하고 건조하는 과정을 2회 반복하는 것이 더욱 효과적이었다. 그러나 전구체 용액의 농도가 낮아질수록 플라즈모닉 흡수체의 흡광도를 높이기 위해서는 반복 처리 횟수가 증가하므로 공정 상의 경제성을 고려하여 2~5회 반복처리하는 정도에서 적절한 조건을 선정하여 사용할 수 있다.
- [0023] 본 단계의 처리에 의하면, 기재 내에 금 나노입자 전구체 용액이 흡수됨에 따라 기재가 연노랑색을 나타내었다.
- [0024] 상기 (C) 단계는 (B) 단계에서 금 나노입자 전구체를 담지시킨 기재에 광조사하는 것에 의해 금 나노입자 전구체를 플라즈모닉 물질인 블랙골드 나노입자로 환원시키는 단계이다. 본 단계의 처리에 생성되는 블랙골드 나노입자는 다공성 기재에 고르게 분산되어 존재하게 된다. 종래 기술에서 PVD에 의해 금 박막이 형성된 흡수체는 다공성 기판 내에도 코팅이 되어 있긴 하지만 박막의 형태로 존재하기 때문에 표면적이 작고, 기공 내에 존재하는 물만을 증발시킬 수 있을 뿐 기재에 흡수되어 있는 물의 증발은 효과적이지 못하였다. 그러나 본 발명의 플라즈모닉 흡수체는 도 3 및 도 4에서 확인할 수 있듯이 기재에 나노입자가 분산되어 흡착되어 있는 형태이기 때문에 기재에 의해 형성된 기공에 존재하는 물은 물론, 기재 내에 흡수되어 있는 물 역시 효과적으로 증발시켜 수증기를 생성할 수 있다. 이로 인하여 Zhu 등이 다공성 알루미늄 기재를 사용하여, PVD에 의해 금 박막을 형성시키는 것에 의해 제조한 플라즈모닉 흡수체의 광열변환 효율이 4 sun 광도에서는 90% 정도에 달하지만 1 sun 광도에서는 ~65%에 불과한 것에 반하여, 다공성 기재에 블랙 골드 나노입자를 분산시킨 본 발명의 플라즈모닉 흡수체는 1 sun 광도에서의 광열변환 효율이 89.3%로 매우 우수하였다. 특히, 태양열-수증기 발전을 위한 광원으로는 태양광을 사용하여야 하므로 1 sun 광도에서 높은 효율을 나타내는 본 발명의 흡수체는 실질적으로 태양열-수증기 생성용 흡수체로서의 유용성이 더욱 현저하다.
- [0025] 본 발명에서의 광조사 시 광원으로는 자외선, 가시광선, 태양광 또는 모의태양광을 사용할 수 있으며, 경제성을 고려할 때 별도의 인위적인 광원보다는 태양광을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 적외선 역시 금 나노입자 전구체를 블랙골드 나노입자로 환원시킬 수 있음을 확인하였으나, 다른 광원에 비해 효율적이지는 못하였다. 본 단계의 광조사는 상온, 상압에서 이루어질 수 있다. 그러나 진공 또는 압력이 가해진 상태나 승온 또는 냉각된 상태에서 광조사를 가하는 것을 배제하는 것은 아니므로, 상기 조건에서 처리할 필요가 발생한다면, 해당 조건에서 광조사를 하여도 무방하다. 예를 들어, 상기 (B) 단계가 별도의 건조 단계를 거치지 않았다면, 빠른 건조를 위하여 승온된 상태나 진공상태에서 광조사를 할 수 있다.
- [0026] 상기 광조사 시간은 금 나노입자 전구체 용액의 농도, 처리량, 광원의 종류나 강도, 광조사 각도 등을 고려하여 적절하게 조절할 수 있다. 또한 금 나노입자 전구체 용액의 농도 뿐 아니라 광조사 시간을 조절하는 것에 의해 블랙골드 나노입자의 수와 크기, 입자간 간격을 제어할 수 있다.
- [0027] 상기 (B)와 (B)'단계의 금 나노입자 전구체 용액의 처리 및 건조과정이 2~5회로 반복되는 경우, 본 단계의 광조사 과정 역시 (B) 및 (B)'단계와 함께 반복될 수 있다. 즉, (B) 및 (B)'단계의 금 나노입자 전구체 용액의 처

리 및 건조 과정의 반복이 최종적으로 완료된 후 광조사를 할 수도 있으나, 금 나노입자 전구체 용액의 처리, 건조 후 광조사하는 단계를 합하여 반복하여 이루어질 수도 있다. 또한 본 (C) 단계가 반복되는 경우에는 광조사 과정에서 용액의 건조가 함께 이루어지므로 (B)'의 건조단계를 생략하여도 무방하다.

[0028] 또한 본 단계의 광조사는 상기 기재의 양면이 모두 처리되는 것이 더욱 바람직하다. 일면만을 처리하는 경우에는 특히 기재가 두꺼운 경우 처리되지 않은 쪽의 블랙골드 나노입자로의 환원이 충분하지 않을 수 있다.

[0029] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체에 관한 것이다. 본 발명의 플라즈모닉 흡수체는 저가의 재료를 사용하여, 특별한 장비 없이도 용이하게 제조할 수 있을 뿐 아니라 대면적 생산이 용이하여 저가의 플라즈모닉 흡수체를 산업적으로 대량생산하는 데 적합하다.

발명의 효과

[0030] 이상과 같이 본 발명의 방법에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체는 1 sun 입사광도에서도 90%의 수준의 광열 변환 효율을 나타내어 종래 보고된 플라즈모닉 흡수체에 비해 현저하게 우수하여 태양열-수증기 생성용 장치 등에서 흡수체로 유용하게 사용될 수 있다.

[0031] 또한 본 발명의 방법에 의하면 간단한 공정에 의해 특수한 장비를 사용하지 않고도 종이나 면, 합성수지 등 저렴한 기판을 사용하여 상온, 상압에서 태양광을 조사하는 것만으로 대면적으로 플라즈모닉 흡수체의 제조가 가능하여, 저가로 공급이 가능하므로 산업적 이용에 적합하다.

[0032] 또한 기재의 다공성이나, 두께, 사용되는 금 나노입자 전구체 용액의 농도, 광 조사 시간 등에 의해 금 나노입자의 크기나 입자 간격 등을 간편하게 조절할 수 있어 태양광 흡수율 및 열방사율을 간편하게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 플라즈몬 흡수체의 제조과정 및 사용된 금 나노입자 전구체 농도에 따른 흡수체의 사진.

도 2는 광조사 시간에 따른 흡수체의 사진.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체의 SEM 이미지.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체의 고해상도 TEM 이미지.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체의 XRD 회절 분석 스펙트럼.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체의 FT-IR 스펙트럼.

도 7은 본 발명의 일 실시예에서 광열 변환 효율의 측정을 위해 사용된 장비의 모식도 및 실사 사진.

도 8은 도 7의 장비를 사용하여 측정한 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 플라즈모닉 흡수체의 물의 누적 증발량 및 광열 변환 효율.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0035] **실시예 1 : 태양열-수증기 생성용 플라즈모닉 흡수체의 제조**

[0036] 흡수체 제조를 위한 지지체(기재)로는 Whatman #42 여과지를 사용하였다.

[0037] 상기 여과지를 1.5×1.5 cm 크기로 자른 후 10%(v/v) HNO_3 용액에 12시간 침지하고, DI 수를 사용하여 세척액의 pH가 DI 수와 같아질 때까지 반복하여 세척하였다. 이후, 다시 10 g/L 농도의 NaHCO_3 수용액에 1시간 동안 침지시킨 후 DI 수를 사용하여 세척액의 pH가 DI 수와 같아질 때까지 반복하여 세척하고 40℃, N_2 환경에서 2시간 동안 건조하였다.

[0038] 사염화금산($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)을 10~100 mM의 농도로 에탄올에 녹인 후, 150 μL 를 세척하여 건조한 종이 위에 떨어뜨

리고 공기 중에서 2시간동안 건조하였다.

[0039] 건조된 종이는 2시간동안 태양광을 조사하였다. 도 1의 상단은 세척 전-태양광 조사 전-태양광 조사 후의 흡수체를 왼쪽으로부터 순서대로 보여주는 사진이며, 도 1의 하단은 사염화금산 농도에 따른 2시간 태양광 조사 후 흡수체의 사진이다.

[0040] 태양광 대신 자외선, 가시광선 또는 모의 태양광(solar simulator)을 조사하는 경우에도, 흡수체의 색이 검게 변하여 광조사에 의해 블랙골드 나노입자가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 적외선 역시 블랙골드 나노입자를 생성시켰으나, 그 속도는 자외선이나 태양광에 비해 느렸다. 도 2는 모의 태양광을 사용하여 1 sun 광도의 빛을 조사한 경우 시간의 경과에 따른 흡수체의 변화를 보여주는 사진이다. 흡수체에 태양광을 조사한 경우 초기에는 색의 변화가 느리게 진행되었으나, 일단 검은색으로 변하기 시작하면서 그 속도가 가속되었다.

[0041] **실시예 2 : 태양열-수증기 생성용 플라즈마닉 흡수체의 구조적 특성 분석**

[0042] 실시예 1에서 제조한 태양열-수증기 생성용 플라즈마닉 흡수체의 구조적 특성 분석을 위하여 주사전자현미경(SEM; JSM-7000F, JEOL, Japan)과 투과전자현미경(TEM; JEM-2100F, JEOL, Japan)을 사용하여 태양열-수증기 생성용 플라즈마닉 흡수체의 표면을 관측하였다. 도 3은 왼쪽 상단부터 시계방향으로 10 mM, 20 mM, 50 mM 및 100 mM의 사염화금산을 사용하여 제조한 흡수체의 SEM 이미지로, 하얀색 점으로 표시되는 금 나노입자가 셀룰로오스의 표면에 흡착되어 있으며 사염화금산의 농도가 증가할수록 금 나노입자의 농도 역시 증가됨을 보여준다.

[0043] 도 4는 광조사 시간의 경과에 따른 흡수체의 고해상도 TEM 이미지로, 반응 초기 금 나노입자가 셀룰로오스 표면에 흡착되며, 시간의 경과에 따라 결정이 성장하며 결정의 농도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0044] 도 5는 흡수체의 제조를 위해 사용한 여과지의 세척 전 후, 및 흡수체에 대해 측정된 X선 회절 분석 스펙트럼이다. 광원으로 태양광과 모의 태양광(1 Sun)을 사용하여 제조한 흡수체의 XRD 스펙트럼을 각각 도시하였으며, 비교를 위하여 본 발명자들이 출원한 특허출원 10-2017-0127303호에 기재된 플라즈마 처리에 의해 제조한 흡수체의 XRD 스펙트럼을 함께 도시하였다. 도 5에서 *로 표시된 피크는 모놀리식(monolithic) 셀룰로오스의 피크에 해당하며, 흡수체에서는 금 나노입자의 (111), (200), (220) 및 (311) 면에 해당하는 피크가 추가로 관측되었다. 또한 태양광 또는 모의 태양광의 조사에 의해 제조한 흡수체의 XRD 스펙트럼은 플라즈마 처리에 의해 제조한 흡수체의 XRD 스펙트럼과 거의 동일하였다.

[0045] 플라즈마 처리가 금 나노입자의 형성 뿐 아니라 셀룰로오스 여과지의 조성에도 영향을 미치는 지, FTIR(Nicolet 6700 spectrometer)에 의해 확인하였다. 수분에 의한 오염을 방지하기 위하여 시료는 분석 전 50℃ 진공상태에서 2시간 건조하였으며, 건조된 N₂ 분위기 하에서 시료를 다루었다. 도 6은 세척 전 후의 여과지와 제조 방법에 따른 흡수체의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 태양광 조사 자체는 여과지에서 C=O 결합의 생성을 유발하지 않았으나, 금 나노입자 용액을 처리하고 광조사를 한 경우 광원의 종류와 무관하게 C=O 결합이 생성된 것을 확인할 수 있는데, 이는 셀룰로오스 표면의 -OH 기가 산화된 것에 기인한다.

[0046] **실시예 3 : 태양열-수증기 플라즈마닉 흡수체로서의 효율 평가**

[0047] 100 mM 농도의 사염화금산 용액으로 1.5 × 1.5 cm 크기로 제조한 흡수체를 사용하여 태양열-수증기 흡수체로서의 효율을 평가하였다. 흡수체는 실시예 1의 방법에 기재된 방법에 의해 세척하여 건조한 종이 위에 100 mM 사염화금산(HAuCl₄.xH₂O) 에탄올 용액 50 μl를 위에서 떨어뜨리고 공기 중에서 30분간 건조하였다. 사염화금산 용액의 처리를 총 3회 반복한 후 50℃ 진공 오븐에서 10분간 건조하고, 태양광을 2시간 동안 조사하여 흡수체를 제조하여 태양열-수증기 흡수체로서의 효율을 평가하였다.

[0048] 흡수체의 물 증발 속도를 측정하기 위하여, 50 mL 컵의 내벽을 폴리스티렌 폼으로 코팅하였다. 폴리스티렌 폼으로 코팅된 컵을 컴퓨터에 연결된 저울 위에 올려놓고 상부에 모의 태양광(solar simulator)을 위치시켰다. 2 × 2 cm 크기로 확장시킨 폴리스티렌 폼(EPS) 접시를 내벽이 폴리스티렌 폼으로 코팅된 컵에 넣고, 2 × 4 cm의 하얀 셀룰로오스 종이를 EPS 접시의 가운데에 올려놓고 양 말단을 안으로 접어 추후 물에 잠길 수 있도록 하였다. 종이 위에 흡수체를 올리고, 수위가 EPS 접시보다 아래에 있으면서 종이의 양 말단이 물에 잠길만큼 컵 안에 물을 넣었다. 흡수체가 완전히 젖으면 모의 태양광을 켜고 30초마다 무게를 측정하여 증발량을 계산하였다. 도 7의 a는 실험 장치의 모식도이며, b는 실사 사진이다. 도 7의 a에서 ①은 증발에 의해 생성된 수증기, ②는 본 발명의 흡수체, ③은 셀룰로오스 종이, ④는 EPS 접시, ⑤는 물을 나타낸다.

[0049] 도 8은 상기 장비를 사용하여 1~2 sun 광도에서 3분 동안 시간의 경과에 따라 측정된 물의 누적 증발량과, 이로

부터 하기 식에 의해 계산된 광열 변환 효율(η)을 나타낸다.

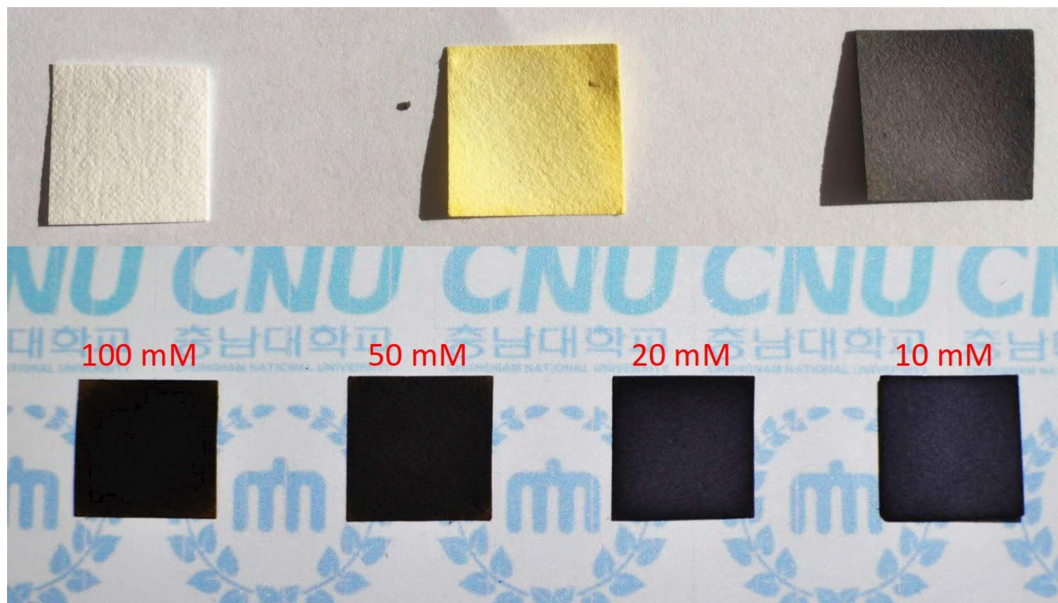
$$\eta = \frac{\dot{m}h_{LV}}{I}$$

이때, $\dot{m}$ 은 증발속도, h_{LV}/I 은 21℃에서 100℃까지 물이 가열되는 데 필요한 엔탈피($4.2 \text{ J/g} \cdot \text{K} \times (100-21)^\circ\text{C} = 332 \text{ J/K}$)와 물의 증발에 필요한 엔탈피($2,250 \text{ J/K}$)의 합($2,582 \text{ J/K}$)이며, I 는 입사된 광도이다.

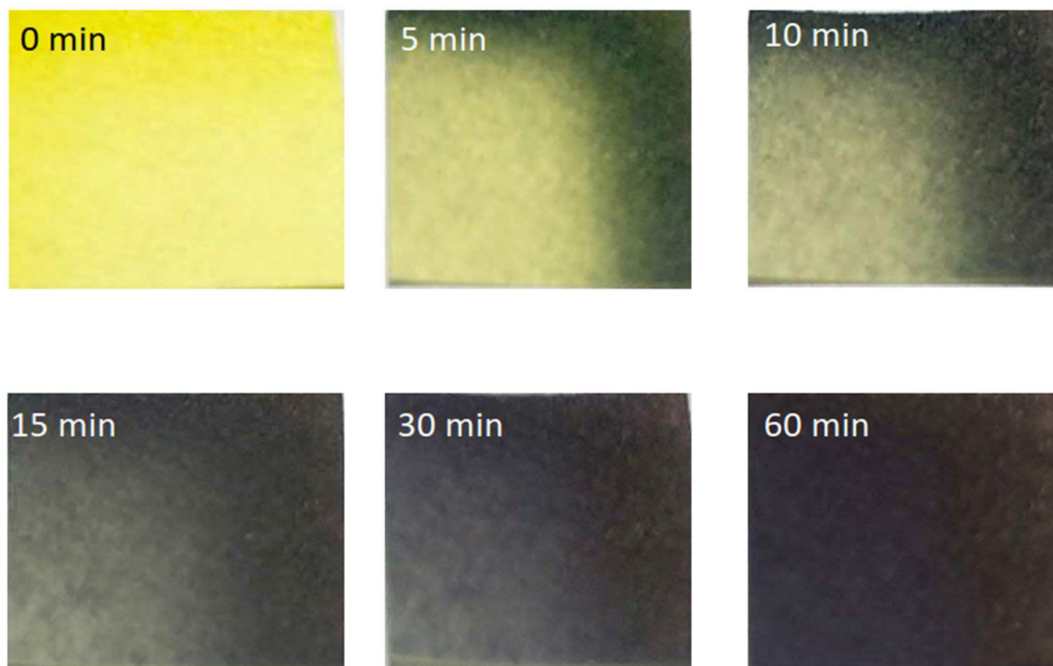
도 8에서 확인할 수 있듯이, 광열 변환 효율은 광도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 광도가 높을 경우 블랙골드 나노입자의 응집이 일어나기 때문으로 예측된다. 1 sun 광도에서의 흡수체의 광열 변환 효율은 89.3%로 종래 보고된 어느 흡수체보다도 광열 변환 효율이 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

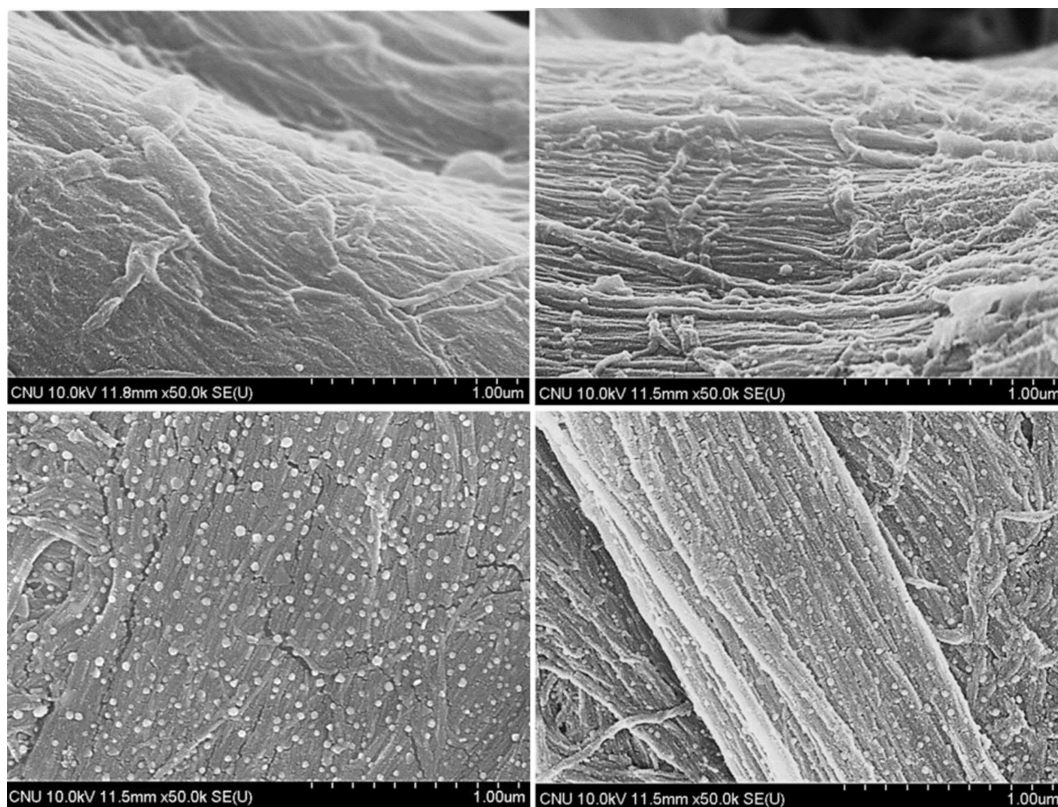
도면1



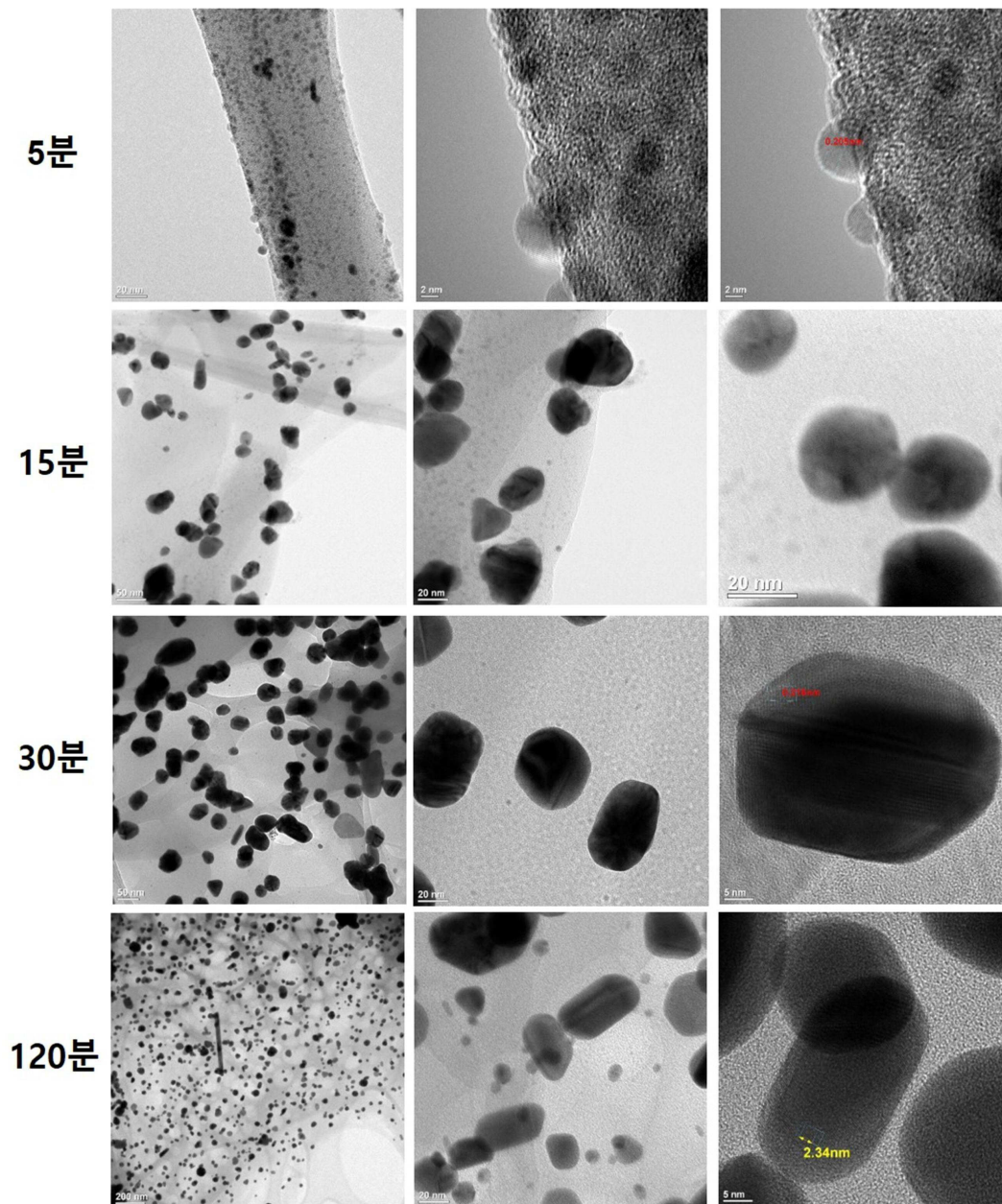
도면2



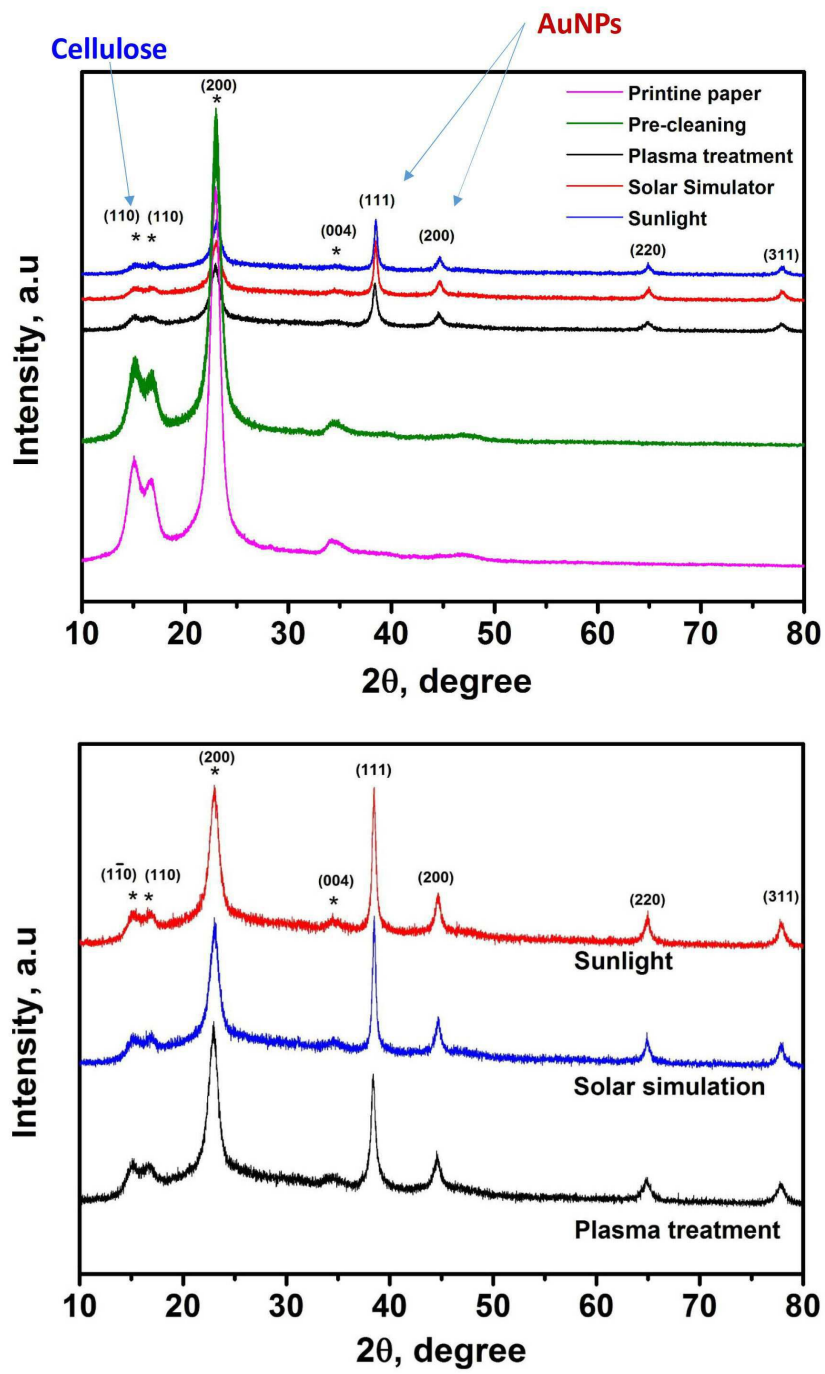
도면3



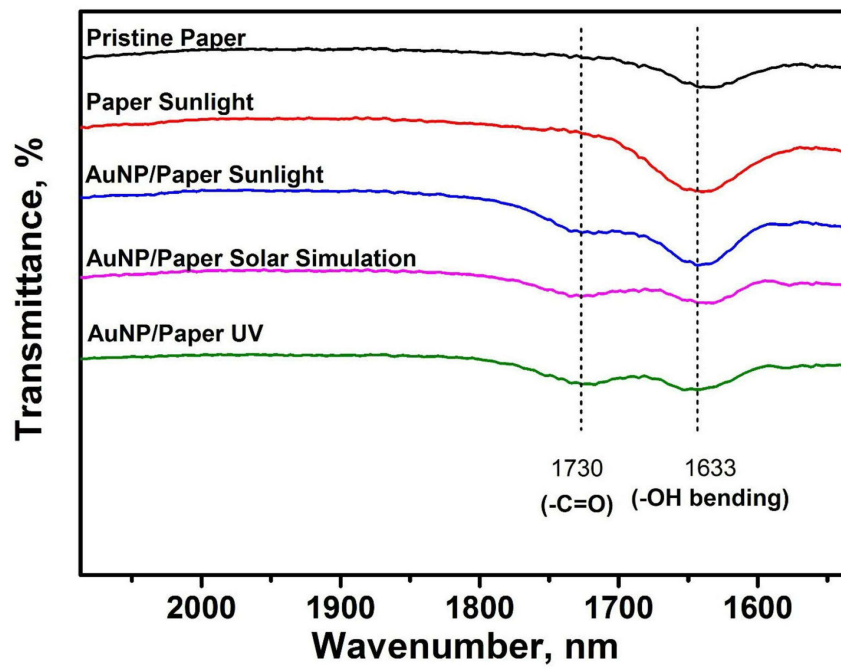
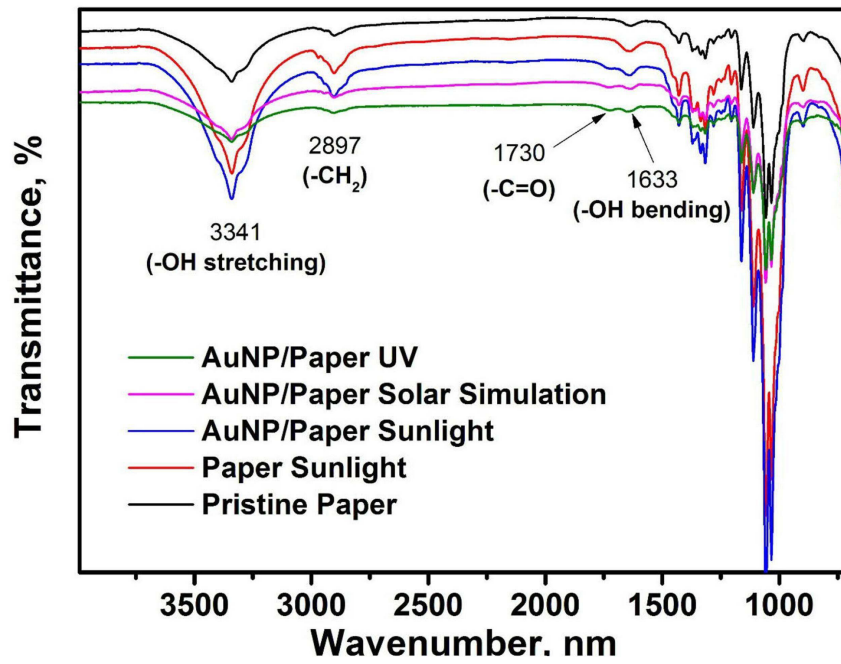
도면4



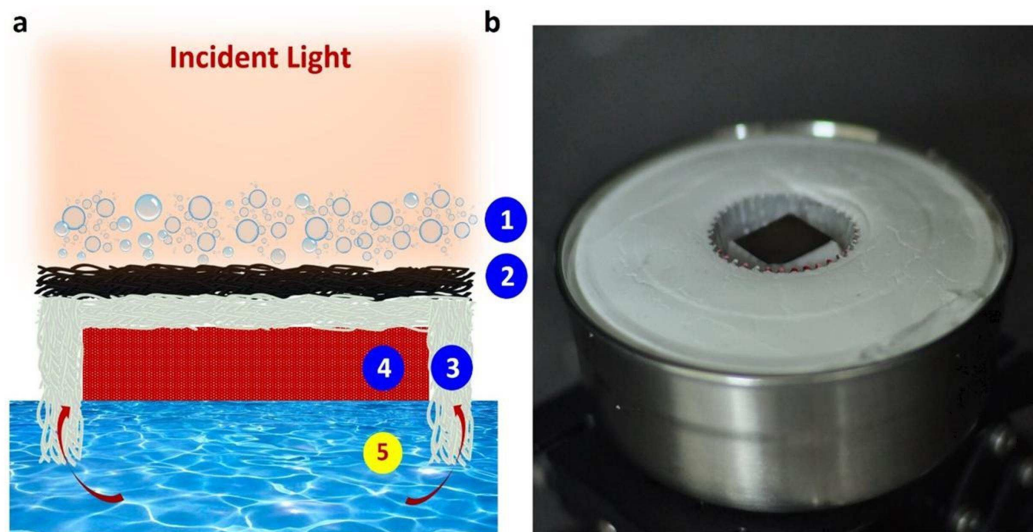
도면5



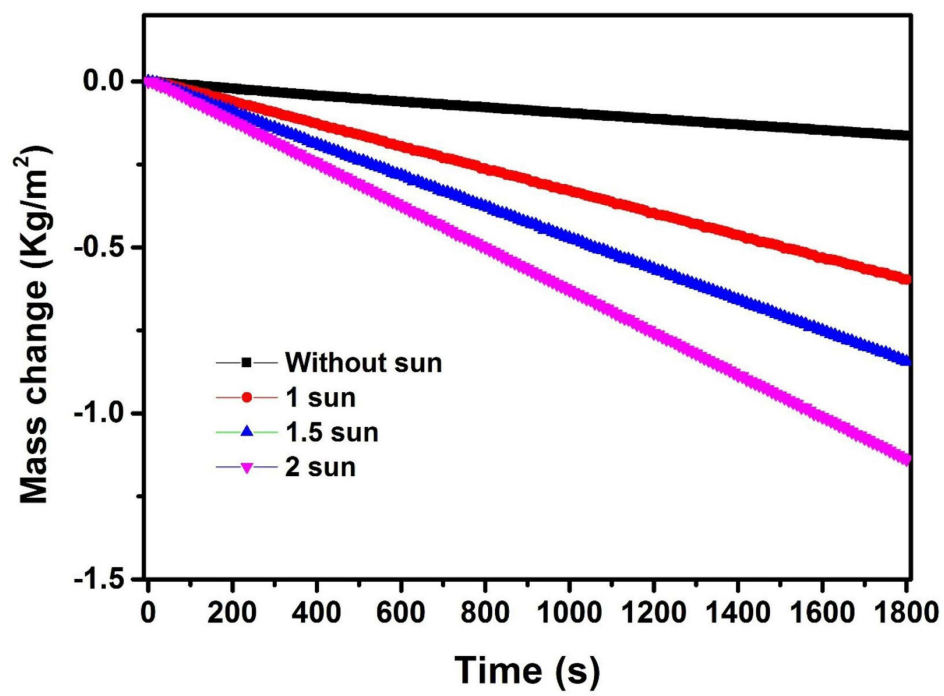
도면6



도면7



도면8



Concentration of light	1 sun	1.5 sun	2sun
Efficiency (%)	89.3	83.1	84.7