

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0131702

(43) 공개일자 2023년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 7/02 (2022.01) B01J 27/25 (2006.01)

C01G 1/00 (2006.01) C01G 37/14 (2006.01)

C25B 11/087 (2021.01) C25B 11/091 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C01F 7/02 (2013.01)

B01J 27/25 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0028930

(22) 출원일자 2022년03월07일

심사청구일자 2022년03월07일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조승호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

장지옥

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

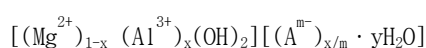
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 다중 금속 화합물, 이를 포함한 촉매, 전극, 및 전자 장치, 상기 다중 금속 화합물의 제조 방법

(57) 요약

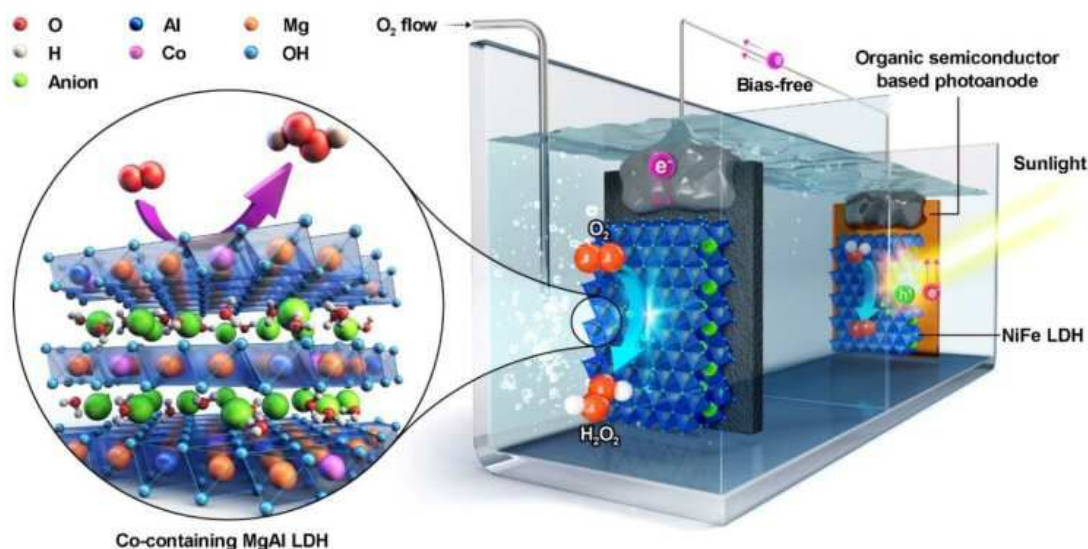
본 발명은 코발트(Co); 및 층상 이중-수산화물(LDH);을 포함하고, 상기 LDH는 하기 화학식 1로 표시되는, 다중 금속 화합물, 이를 포함한 촉매, 상기 다중 금속 화합물을 포함한 전극, 상기 전극을 포함한 전자 장치에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 1/00 (2013.01)
C01G 37/14 (2013.01)
C25B 1/30 (2021.01)
C25B 11/087 (2021.01)
C25B 11/091 (2021.01)
C25B 9/50 (2022.01)
C01P 2002/22 (2013.01)
C01P 2002/85 (2013.01)

(72) 발명자

이준희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

양창덕

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

정후영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

송재중

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

유제민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711132294
 과제번호 2018R1C1B6002342
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 이중층수산화물을 전구체로 이용한 금속산화물 복합체 형성 및 응용 연구
 기 여 율 1/7
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711158825
 과제번호 2019M1A2A2065612
 부처명 기획재정부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기술개발
 연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
 기 여 율 1/7
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711157270
 과제번호 2021M3H4A1A03051383
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 나노소재기술개발
 연구과제명 무독성 유기탄덤 광전극 기반 고효율 bias-free 광-수소 변환 및 분리 기술 개발
 기 여 율 1/7
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345342706
 과제번호 2020R1A6A3A01099311
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
 연구과제명 금속이온 조절을 통한 다양한 무기 나노화합물 합성 및 응용
 기 여 율 1/7
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2021.09.01 ~ 2022.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711163062
 과제번호 2020R1A2C2103126
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단

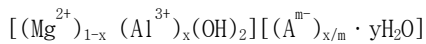
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	Non-symmorphic 대칭성 강유전체 내의 위상 포논의 규명과 응용
기 여 율	1/7
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1711156103
과제번호	2021R1A2C3004202
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	혁신 유기반도체 소재 개발을 통한 에브리웨어 플랫폼-프리소자 개발
기 여 율	1/7
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1415179267
과제번호	20015619
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	제조분야온실가스미세먼지동시저감기술개발
연구과제명	제조분야 다중 가스상 유해물질 동시저감 촉매 개발
기 여 율	1/7
과제수행기관명	한국생산기술연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

코발트(Co); 및 층상 이중-수산화물(LDH);을 포함하고,
상기 LDH는 하기 화학식 1로 표시되는, 다중 금속 화합물:
<화학식 1>



상기 화학식 1 중,
상기 x는 0.20 이상 및 0.33 이하이고,
상기 A^{m-} 는 전하 수가 m인 음이온이고,
상기 y는 양수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,
Co 대 Al^{3+} (Co / Al^{3+})의 몰 비(molar ratio)는 2.40×10^{-n} 이상 및 2.90×10^{-n} 이하이고,
상기 n은 0 이상 및 5 이하인, 다중 금속 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 Co는 Co^{2+} , Co^{3+} , 또는 이의 조합을 포함하는, 다중 금속 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 Co는 Co 2p 영역의 XPS 스펙트럼에서 777.0 eV 내지 783.0 eV 및 792.0 eV 내지 800.0 eV에서 각각 결합 에너지 피크를 갖는, 다중 금속 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 Co는 상기 LDH 상에 담지된, 다중 금속 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 Co는 상기 LDH 상에 균일하게 분산된, 다중 금속 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 Co는 상기 LDH의 (012) 평면에 분산된, 다중 금속 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Mg^{2+} 대 Al^{3+} (Mg^{2+} / Al^{3+})의 몰 비는 1 이상 및 4 이하인, 다중 금속 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중 A^{n-} 는 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 또는 이의 임의의 조합인, 다중 금속 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다중 금속 화합물은 이차원 층상 구조를 갖는, 다중 금속 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다중 금속 화합물의 전자 전달 수(electron transfer number)는 1.80 이상 및 2.50 이하인, 다중 금속 화합물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 다중 금속 화합물을 포함한, 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 다중 금속 화합물을 포함한, 전극.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전극은 과산화수소 발생 전극인, 전극.

청구항 15

캐소드; 광애노드; 및 전해질;을 포함하고,

상기 캐소드는 제13항 또는 제14항에 따른 전극이고,

상기 광애노드는 산소 발생 전극인, 전자 장치.

청구항 16

제15항에 있어서,

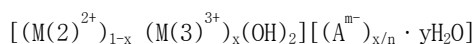
상기 캐소드에 포함된 다중 금속 화합물은 제1 층상 이중-수산화물을 포함하고,

상기 광애노드는 제2 층상 이중-수산화물을 포함하고,

상기 제2 층상 이중-수산화물은 하기 화학식 2로 표시되고,

상기 제1층상 이중-수산화물 및 상기 제2 층상 이중-수산화물은 서로 동일하거나 상이한, 전자 장치:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

상기 $M(2)^{2+}$ 는 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , 또는 Zn^{2+} 이고,

상기 $M(3)^{3+}$ 는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , 또는 Fe^{3+} 이고,

상기 x 는 0.20 이상 및 0.33 이하이고,

상기 A^{m-} 는 전하 수가 m 인 음이온이고,

상기 y 는 양수이다.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 광애노드는 유기 반도체 화합물을 포함한, 전자 장치.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 전자 장치는 바이어스를 비포함한, 전자 장치.

청구항 19

마그네슘 함유 화합물 및 알루미늄 함유 화합물을 혼합한 제1용액을 준비하는 단계;

나트륨 함유 화합물을 포함하는 제2용액을 준비하는 단계;

코발트 함유 화합물을 상기 제1용액에 첨가하는 단계;

상기 코발트 함유 화합물이 첨가된 제1용액 및 제2용액을 교반하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 25℃ 이상 및 90℃ 이하에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 금속 화합물의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 코발트 함유 화합물이 첨가된 제1용액 및 제2용액을 교반하여 혼합물을 얻는 단계에 있어서,

상기 교반은 pH 8 이상 및 pH 11 이하에서 수행하는, 다중 금속 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 코발트 및 층상 이중-수산화물을 포함한 다중 금속 화합물 및 이를 포함한 촉매, 전극, 및 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소는 펄프 산업, 제지 산업, 및 수처리 분야 등에서 환경 친화적인 산화제로서 중요한 물질이다. 또한, 이는 수소를 대체할 수 있는 이상적인 에너지 캐리어이다. 과산화수소 생성을 위하여 주로 안트라퀴논 유도체를 포함한 반응을 수행하나 다단계 반응이 요구되고, 회귀 금속이 필요하며 많은 에너지가 필요하다.

[0003] 이를 대체하기 위하여 금속 복합체를 전기화학 촉매로서 사용하여 과산화수소를 생성하는 반응에 대한 연구가 진행되는데, 상기 반응의 촉매로서 우수한 활성도 및 선택도를 갖는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 촉매가 필요하다. 층상 이중-수산화물은 제조가 용이하고 촉매 효율이 높아 ORR 반응의 촉매로 연구되고 있으나 안정성이 낮아 이에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 코발트 및 층상 이중-수산화물을 포함한 다중 금속 화합물 및 이를 포함한 촉매, 전극, 및 전자 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 코발트(Co); 및 층상 이중-수산화물(LDH);을 포함하고, 상기 LDH는 하기 화학식 1로 표시되는, 다중 금속 화합물이 제공된다:

[0006] <화학식 1>

[0007] $[(Mg^{2+})_{1-x} (Al^{3+})_x(OH)_2][A^{m-}]_{x/m} \cdot yH_2O$

[0008] 상기 화학식 1 중,

[0009] 상기 x는 0.20 이상 및 0.33 이하이고,

[0010] 상기 A^{m-} 는 전하 수가 m인 음이온이고,

[0011] 상기 y는 양수이다.

[0012] 다른 측면에 따르면, 이를 포함한 촉매가 제공된다.

[0013] 또 다른 측면에 따르면, 이를 포함한 전극이 제공된다.

[0014] 또 다른 측면에 따르면, 캐소드; 광애노드; 및 전해질;을 포함하고, 상기 캐소드는 본 명세서에 따른 전극이고, 상기 광애노드는 산소 발생 전극인, 전자 장치가 제공된다.

[0015] 또 다른 측면에 따르면, 마그네슘 함유 화합물 및 알루미늄 함유 화합물을 혼합한 제1용액을 준비하는 단계; 나트륨 함유 화합물을 포함하는 제2용액을 준비하는 단계; 코발트 함유 화합물을 상기 제1용액에 첨가하는 단계; 상기 코발트 함유 화합물이 첨가된 제1용액 및 제2용액을 교반하여 혼합물을 얻는 단계; 상기 혼합물을 25℃ 이상 및 90℃ 이하에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 금속 화합물의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 상기 다중 금속 화합물은 층상 이중-수산화물 상에 조정된 비율의 코발트를 포함하고 규명된 과산화수소 선택도가 우수하기에 2 전자 산소 환원 반응 효율이 우수한 촉매로 사용될 수 있으므로, 이를 사용하여 태양광-화학 변환 효율 및 과산화수소 전하율이 높은 전자 장치를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 구현예에 따른 2 구획 광전기화학 시스템의 개략도이다.

도 2는 화합물 1[(10⁻³ Co)-MgAl LDH] 및 3[(10⁻¹ Co)-MgAl LDH]의 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 측정 결과(scale bar = 100 nm)이다.

도 3a 내지 3h는 화합물 1의 특성을 분석한 결과이다. 도 3a는 화합물 1의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 도 3b는 화합물 1의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다. 도 3c는 화합물 1의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) θ -2 θ 스캔 패턴 결과이다. 도 3d 내지 3f는 화합물 1 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다. 도 3g는 화합물 1의 고해상도 고각 암시야(HAADF) 스캐닝 TEM(STEM) 이미지이다. 선택된 단일 Co 원자 및 얇은 층 영역은 각각 붉은 원 및 흰색 점선으로 표시하였다. 도 3h는 화합물 1의 STEM-EDS 전자 맵핑 이미지이다.

도 4a 내지 4c는 화합물 3 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다. 도 4d 내지 4f는 화합물 2[(10⁻² Co)-MgAl LDH] 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다.

도 5a 및 5b는 화합물 A[CoAl LDH]의 HAADF-STEM 이미지 및 STEM-EDS 전자 맵핑 이미지이다.

도 6a 내지 6c는 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 ORR 특성 및 H₂O₂ 생성능을 측정한 결과이다. 도 6a는 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 선형 주사 전압전류법(LSV) 측정 결과이다. 도 6b는 회전 링 디스크 전극

(rotating ring-disk electrode, RRDE) 방법에 의해 측정된 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 H_2O_2 선택도를 나타낸 결과이다. 도 6c는 각각 상이한 전위(0.3V, 0.35V, 0.4V, 0.45V)에서 0.1 M KOH 전해질(pH 13) 내 실시예 1의 Koutecky-Levich(K-L) 플롯이다.

도 7a 내지 7d는 각각 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 분극 곡선이다.

도 8a 내지 8e는 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 순환 전류 전압 측정 결과 및 상이한 스캔 속도에 따른 전류 밀도 변화량(ΔJ) 및 C_{dl} 을 측정된 결과이다.

도 9a 내지 9c는 실시예 2-1 및 2-2의 ORR 특성 및 H_2O_2 생성능을 측정된 결과이다.

도 9a는 실시예 2-1 중 1개 모듈인 광애노드(LDH/Ni/eu@nfOP), 실시예 2-1의 광애노드(광애노드가 2개 모듈인 경우, 2m-LDH/Ni/eu@nfOP), 실시예 2-2의 광애노드(rutile TiO_2)의 LSV 측정 결과이다.

도 9b는 실시예 2-1 및 2-2 각각의 광애노드에서 단위 면적(실시예 2-1[2m-LDH/Ni/eu@nfOP]: 0.6 cm^2 , 실시예 2-2[rutile TiO_2]: 4 cm^2)당 H_2O_2 생성 농도를 측정된 결과이다.

도 9c는 각각 실시예 2-1(분홍색) 및 실시예 2-2(녹색)에서 태양광-화학 변환 효율(SCC, 컬럼) 및 전환율(점)을 측정된 결과이다.

도 10는 실시예 2-2 및 비교예 2-1의 광애노드에서 단위 면적 당 H_2O_2 생성 농도를 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정된 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.
- [0021] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0022] 일 측면에 따른 다중 금속 화합물은, 코발트(Co); 및 층상 이중-수산화물(LDH);을 포함하고, 상기 LDH는 하기 화학식 1로 표시된다:
- [0023] <화학식 1>
- [0024] $[(Mg^{2+})_{1-x} (Al^{3+})_x(OH)_2][(A^{m-})_{x/m} \cdot yH_2O]$
- [0025] 상기 화학식 1 중,
- [0026] 상기 x는 0.20 이상 및 0.33 이하이고,
- [0027] 상기 A^{m-} 는 전하 수가 m인 음이온이고,

- [0028] 상기 y는 양수이다.
- [0029] 상기 다중 금속 화합물은 Co 및 LDH를 포함하고 상기 LDH는 상기 화학식 1로 표시되어, Co 원자가 무기 LDH 매트릭스(즉, Mg 및 Al을 포함한 LDH 매트릭스)에 담지될 수 있고, 이에 따라 2 전자($2e^-$) 과정을 통해 과산화수소가 생성되므로 상기 다중 금속 화합물의 H_2O_2 생성능 및 안정성이 향상된다.
- [0030] 또한, 상기 다중 금속 화합물의 Co 함량이 낮을수록 LDH에 주요 결정학적 평면인 (003) 평면 및/또는 (012) 평면의 활성 자리에 배치되는 Co가 적어져 응집된 Co의 비율이 낮아지므로, H_2O_2 생성능은 더욱 향상된다.
- [0031] 따라서 상기 다중 금속 화합물을 포함한 촉매, 및 전극은 바이어스 없이도 높은 태양광-화학 변환 효율을 가지며, 우수한 H_2O_2 생성능을 갖는 고품위 전자 장치의 제작에 활용할 수 있다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 Co 대 Al^{3+} (Co / Al^{3+})의 몰 비(molar ratio)는 2.40×10^{-n} 이상 및 2.90×10^{-n} 이하이고, 상기 n은 0 이상 및 5 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 0 이상 및 3 이하일 수 있다. 또 다른 예를 들어, 상기 n은 0, 1, 2, 3, 4, 또는 5일 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 상기 Co는 Co^{2+} , Co^{3+} , 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 상기 Co는 Co 2p 영역의 XPS 스펙트럼에서 777.0 eV 내지 783.0 eV 및 792.0 eV 내지 800.0 eV에서 각각 결합 에너지 피크를 가질 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 상기 Co는 상기 LDH 상에 담지될 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 상기 Co는 상기 LDH 상에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 상기 Co는 상기 LDH의 (012) 평면에 분산될 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물 중 Mg^{2+} 대 Al^{3+} (Mg^{2+} / Al^{3+})의 몰 비는 1 이상 및 4 이하일 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중 A^{n-} 는 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 또는 이의 임의의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 A^{n-} 는 NO_3^- 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물은 이차원 층상 구조를 가질 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물의 전자 전달 수(electron transfer number)는 1.80 이상 및 2.50 이하일 수 있다.
- [0042] 다른 측면에 따르면, 본 명세서에 따른 다중 금속 화합물을 포함한, 촉매가 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 과산화수소 발생용일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 또 다른 측면에 따르면, 본 명세서에 따른 다중 금속 화합물을 포함한, 전극이 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 중 상기 다중 금속 화합물은 촉매일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 과산화수소 발생 전극일 수 있다.
- [0044] 또 다른 측면에 따르면, 캐소드; 광애노드; 및 전해질;을 포함하고, 상기 캐소드는 본 명세서에 따른 전극이고, 상기 광애노드는 산소 발생 전극인, 전자 장치가 제공될 수 있다.
- [0045] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 장치 중 상기 캐소드에 포함된 다중 금속 화합물은 제1 층상 이중-수산화물을 포함하고, 상기 광애노드는 제2 층상 이중-수산화물을 포함하고, 상기 제2 층상 이중-수산화물은 하기 화학식 2로 표시되고, 상기 제1층상 이중-수산화물 및 상기 제2 층상 이중-수산화물은 서로 동일하거나 상이할 수 있다:
- [0046] <화학식 2>
- [0047] $[(M(2)^{2+})_{1-x} (M(3)^{3+})_x(OH)_2][(A^{m-})_{x/n} \cdot yH_2O]$
- [0048] 상기 화학식 2 중,

- [0049] 상기 $M(2)^{2+}$ 는 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 또는 Zn^{2+} 이고,
- [0050] 상기 $M(3)^{3+}$ 는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , 또는 Fe^{3+} 이고,
- [0051] 상기 x 는 0.20 이상 및 0.33 이하이고,
- [0052] 상기 A^{m-} 는 전하 수가 m 인 음이온이고,
- [0053] 상기 y 는 양수이다.
- [0054] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 장치 중 상기 광애노드는 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 장치는 바이어스를 비포함할 수 있다. 즉, 상기 전자 장치는 별도의 외부 전압 없이 구동될 수 있다.
- [0056] 또 다른 측면에 따르면, 마그네슘 함유 화합물 및 알루미늄 함유 화합물을 혼합한 제1용액을 준비하는 단계; 나트륨 함유 화합물을 포함하는 제2용액을 준비하는 단계; 코발트 함유 화합물을 상기 제1용액에 첨가하는 단계; 상기 코발트 함유 화합물이 첨가된 제1용액 및 제2용액을 교반하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 25℃ 이상 및 90℃ 이하에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 금속 화합물의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 화합물의 제조 방법 중 상기 코발트 함유 화합물이 첨가된 제1용액 및 제2용액을 교반하여 혼합물을 얻는 단계에 있어서, 상기 교반은 pH 8 이상 및 pH 11 이하에서 수행할 수 있다.
- [0058] 도 1은 일 구현예에 따른 2 구획 광전기화학 시스템의 개략도이다. 첫번째 구획(후단)은 물 산화가 발생하는 광전기화학 전지의 양극(애노드) 부분이다. 상기 전지는 NiFe LDH-부동태화된 유기 반도체 기반의 광양극 상의 광화학 반응을 위해 후면에 석영 창이 있는 입방체 아크릴 반응기로 구성된다. 상기 광양극은 원 위치(in situ)에서 H_2O_2 생성을 위해 본 발명에 따른 다중 금속 화합물을 포함한 음극(캐소드)에 연결된다. 상기 다중 금속 화합물이 촉매로서 O_2 에서 H_2O_2 로 환원 반응을 연속적으로 수행하기 위해, 상기 캐소드 구획에 연속적인 O_2 가스 공급 장치가 장착된다.
- [0059] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0060] **[실시예]**
- [0061] **원료**
- [0062] 별도의 정제 없이, Sigma-Aldrich로부터 구매한 질산 마그네슘(Magnesium nitrate, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 질산 알루미늄(Aluminum nitrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 및 질산 코발트(Cobalt nitrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하였다. 탈이온수 (DI)는 Millipore 여과 시스템을 사용하여 삼중 증류 및 정제하여 사용하였다. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NaOH, 및 Na_2CO_3 의 수용액은 증류수를 사용하여 제조하였다.
- [0063] **합성예 1: 화합물 1[(10^{-3} Co)-MgAl LDH]의 합성**
- [0064] DI(60 mL)에 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Mg^{2+}/Al^{3+} 몰 비 = 3)를 포함하는 1M의 금속 이온 함유 제1용액을 준비하였다. NaOH, Na_2CO_3 , 및 DI(60 mL)을 교반한 제2용액을 준비하였다. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Co^{2+}/Al^{3+} 몰 비 = 3×10^{-3})를 상기 제1용액에 첨가하였다. 250 mL의 플라스크에서 상기 제1용액 및 제2용액을 pH 10, 및 23℃ 조건 하 교반한 혼합액을 얻었다. 상기 혼합액을 밀봉하여 24시간 동안 60℃ 동안 유지하여 반응물을 얻었다. 상기 반응물을 원심분리하여 침전물을 얻고 상기 침전물을 깨끗한 DI로 다시 재분산하는 방식을 3번 반복하여 정제하였다. 상기 침전물을 밤새 60℃ 하 오븐에서 건조하여 화합물 1을 얻었다.
- [0065] **합성예 2 및 3: 화합물 2[(10^{-2} Co)-MgAl LDH] 및 화합물 3[(10^{-1} Co)-MgAl LDH]의 합성**
- [0066] 상기 합성예 1 중 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Co^{2+}/Al^{3+} 몰 비 = 3×10^{-3})를 사용하는 대신 각각 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Co^{2+}/Al^{3+}

몰 비 = 3×10^{-2}), 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 몰 비 = 3×10^{-1})를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 화합물 2 및 3을 합성하였다.

[0067] 비교 합성에 1: 화합물 A[CoAl LDH]의 합성

[0068] 상기 합성에 1 중 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 몰 비 = 3)를 사용하는 대신 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 몰 비 = 3)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 화합물 A를 합성하였다.

[0069] [평가예 1: 화합물의 물리 화학적 특성 분석]

[0070] (1) 평가 방법

[0071] SEM 이미지는 Hitachi S-4800으로 측정하였고, TEM 이미지 및 나노스케일 EDS 데이터는 JEOL JEM-2100F로 측정하였다.

[0072] XRD 및 XPS는 각각 Bruker AXS D8 Advance X선 diffractometer 및 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250XI로 측정하였다.

[0073] HAADF-STEM 이미지 및 고해상도 EDS 맵핑 이미지는 옹스트룀 이하의 공간 분해능을 얻기 위한 cs-corrector와 함께 FEI Titan G2 (60-300kV)로 측정하였다.

[0074] XPS 프로파일은 ThermoFisher K-알파 분광계(단색 Al K α , λ = 8.339 Å)로 측정하였다.

[0075] (2) 평가 결과

표 1

화합물	Co(mol/kg)	Al(mol/kg)	Mg(mol/kg)	Mg/Al 비	Co/Al 비
화합물 1	0.0078	3.183	9.163	2.87	2.45×10^{-3}
화합물 2	0.0754	2.645	8.493	3.21	2.85×10^{-2}
화합물 3	0.7700	3.024	7.789	2.58	2.55×10^{-1}

[0077] 표 1은 화합물 1 내지 3의 유도 결합된 플라즈마 광 방출 분광법 (ICP-OES) 측정 결과이다. 상기 표 1로부터 (10^{-3} Co)-MgAl LDH로 명명된 각 샘플의 Co : Al 몰 비는 2.40×10^{-3} 이상 및 2.90×10^{-3} 이하의 범위임을 알 수 있다.

[0078] 도 2는 화합물 1 및 3의 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 측정 결과(scale bar = 100 nm)이다. 도 2를 참조하면, 화합물 내 금속 양이온이 각각 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0079] 도 3a 내지 3h는 화합물 1의 특성을 분석한 결과이다. 도 3a는 화합물 1의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 도 3b는 화합물 1의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다. 도 3c는 화합물 1의 X선 회절(XRD) θ -2 θ 스캔 패턴 결과이다. 도 3d 내지 3f는 화합물 1 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다. 도 3g는 화합물 1의 고해상도 고각 암시야(HAADF) 스캐닝 TEM(STEM) 이미지이다. 선택된 단일 Co 원자 및 얇은 층 영역은 각각 붉은 원 및 흰색 점선으로 표시하였다. 도 3h는 화합물 1의 STEM-EDS 전자 맵핑 이미지이다.

[0080] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 화합물 1은 이차원 층상 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0081] 도 3c를 참조하면, 화합물 1은 전형적인 LDH와 동일한 피크인 결정학적 평면에 해당하는 뾰족한(sharp) 피크를 가짐을 알 수 있다.

[0082] 도 3d 내지 3f는, 화합물 1에서 Co, Mg, 및 Al의 화학적 상태를 측정하기 위해 원자 레벨의 XPS를 측정한 결과이다. 도 3d를 참조하면, Co 2p 영역의 스펙트럼에서 780.6 eV 및 796.5 eV의 결합 에너지(BE) 피크를 가짐을 알 수 있다. 상기 피크는 각각 Co 2p $_{3/2}$ 및 Co 2p $_{1/2}$ 에 해당하며, 상기 피크를 두개의 쌍으로 분리 및 분석하여 Co의 다른 산화상태가 있음을 확인하였다. 분리된 Co 2p XPS 피크는 Co $^{2+}$ (798.1 eV 및 782.2 eV)와 Co $^{3+}$

(796.3 eV 및 780.4 eV) 산화상태가 화합물 1에 존재함을 보여준다. Satellite 피크 분석을 통해서도 Co^{2+} 를 나타내는 강한 satellite 피크 (801.9 eV 및 786.0 eV) 와 Co^{3+} 를 나타내는 약한 satellite 피크 (806.3 eV 및 786.0 eV)의 확인을 통해 코발트가 Co^{2+} 및 Co^{3+} 산화상태를 가지는 상태임을 알 수 있다. 도 3e는 원자 레벨 Mg 1s의 결합 에너지 및 디콘볼루션 스펙트럼을 나타낸다. 피크가 1303.3 eV이므로, Mg는 Mg^{2+} 상태임을 알 수 있다.

[0083] 도 3f를 참조하면, Al 2p 피크가 74.0 eV이므로, Al은 Al^{3+} 상태임을 알 수 있다.

[0084] 화합물 1에서 단일 원자인 Co의 구성을 확인하기 위하여, 화합물 1 내 원자의 원자 번호 변화에 대해 민감한 HAADF-STEM를 측정하였다. 도 3g를 참조하면, 화합물 1의 HAADF-STEM 이미지 중 초소형의 흰색 점은 원자적으로 분산된 Co임을 알 수 있다.

[0085] 도 3h를 참조하면, 화합물 1 내에 Co가 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 즉, 화합물 1은 Co 양이온이 원자적으로 분산된 Co-분산된 매트릭스 구조임을 알 수 있다.

[0086] 도 4a 내지 4c는 화합물 3 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다. 도 4d 내지 4f는 화합물 2 중 각각 Co 2p, Mg 1s, 및 Al 2p의 X선 광전자 분광(XPS) 측정 결과이다.

[0087] 도 4a 내지 4f를 참조하면, 화합물 내 Co 비율이 상이하더라도 Co, Mg, Al의 XPS 피크 위치 및 모양은 유사함을 알 수 있다.

[0088] 도 5a 및 5b는 화합물 A의 HAADF-STEM 이미지 및 STEM-EDS 전자 맵핑 이미지이다.

[0089] 도 5a를 참조하면, 화합물 A의 HAADF-STEM 이미지 중 밝은 영역은 상대적으로 많은 양의 Co 원소로 인해 국부적으로 담지된 Co 원자를 나타낸다. 도 5b를 참조하면, 화합물 A 내 Co 원자가 불균일하게 분산되어 있음을 나타낸다.

[0090] 실시예 1-1: 전극 1 제조

[0091] 화합물 1[(10^{-3} Co)-MgAl LDH](5 mg)을 나피온(5 wt%, 20 μL) 용액, DI(980 μL), 및 이소 프로판올(1 mL)을 포함한 용액(2 mL)에 60분 동안 초음파 분산하여 균일한 잉크를 제조하였다. 상기 잉크(10 μL)를 유리 탄소 전극(면적: 0.247 cm^2)에 0.101 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 만큼 로딩한 후 공기 조건 하 상온에서 건조하여 전극 1을 제조하였다.

[0092] 실시예 1-2 및 1-3 및 비교예 1-1: 전극 2, 3, 및 A 제조

[0093] 상기 실시예 1-1 중 화합물 1 대신 각각 화합물 2[(10^{-2} Co)-MgAl LDH], 3[(10^{-1} Co)-MgAl LDH], 및 A[CoAl LDH]를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 2, 3, 및 A를 제조하였다.

[0094] [평가예 2: 화합물의 전기촉매 특성 분석]

[0095] (1) 평가 방법

[0096] 실시예 1 내지 3에서 제조된 전극을 각각 작업 전극으로 사용하고, 사용하였다. Hg/HgO 전극이 기준 전극인 전위(E (vs. Hg/HgO))는 하기 식 1을 이용하여, 가역 수소 전극(RHE)이 기준 전극인 전위(E (vs. RHE))로 변환하였다.

[0097] <식 1>

$$E \text{ (vs. RHE)} = E \text{ (vs. Hg/HgO)} + (0.0592 \times \text{pH}) + E^{\circ}_{\text{ref, Hg/HgO}}$$

[0099] 전기촉매 성능은 RRDE(PINE Research Instrumentation Inc., Grove City, PA, USA)를 사용하고, 0.1 μM KOH 수용액(pH 13, 삼전 Chemical)에서 측정하였다. 측정 전에 가스 포화를 위해 Ar 또는 O_2 를 최소 15분 동안 퍼지하였다. 유리질 탄소 디스크 및 Pt 링 전극에서 각각 O_2 환원 및 H_2O 산화 전류를 측정하였다.

[0100] LSV 곡선은 10 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 0.9 V 내지 0.3 V (vs. RHE)로 표시하였다.

[0101] H_2O_2 선택도 및 전자 이동 수(electron transfer number)는 하기 식 2 및 3으로 계산하여 얻었고, 이를 위해 O_2

포화된 0.1 M KOH 전해질(pH 13) 내 ORR 분극 곡선을 측정하였다. Pt 링 곡선은 H₂O₂ 산화를 위하여 전위 1.3 V vs. RHE로 고정하여 측정하였다.

<식 2>

$$H_2O_2 \text{ 선택도}(\%) = \frac{200}{1 + \frac{N \times i_d}{i_r}}$$

<식 3>

$$\text{전자 이동 수}(n) = \frac{4 \times i_d}{i_d + \frac{i_r}{N}}$$

상기 식 2 및 3 중,

i_d는 디스크 전류이고, i_r은 링 전류이고, N은 Pt 링 전극의 수집 효율(제조 값 37%)이다.

Koutecky-Levich (K-L) 곡선은 측정된 전류, 회전 속도, 및 전자 전달 수의 관계를 나타낸다.

ORR 분극 곡선은 1,600rpm에서 얻었다.

전기화학적 이중층 전기용량(C_{dl})는 상이한 스캔 속도(5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 30 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹)에 따라 순환 전압 전류법으로 측정한 후, 비패러데이 영역에서 평균 전류 밀도 대 스캔 속도의 선형 기울기로부터 평균 C_{dl}을 계산하였다.

(2) 평가 결과

도 6a 내지 6c는 바이어스 없이 광애노드 및 캐소드를 사용하여 ORR 특성 및 H₂O₂ 생성능을 측정한 결과이다. 도 6a는 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 선형 주사 전압전류법(LSV) 측정 결과이다. 도 6b는 회전 링 디스크 전극(rotating ring-disk electrode, RRDE) 방법에 의해 측정한 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 H₂O₂ 선택도를 나타낸 결과이다. 도 6c는 각각 상이한 전위(0.3V, 0.35V, 0.4V, 0.45V)에서 0.1 M KOH 전해질(pH 13) 내 실시예 1의 Koutecky-Levich(K-L) 플롯이다.

ORR 반응은 2e⁻ 경로를 통해 H₂O₂를 생성하거나, 4e⁻ 경로를 통해 H₂O를 생성(U⁰O₂/H₂O = 1.23 V)할 수 있다. 도 6a를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3의 전류 밀도는 RHE 대비 0.45 V에서 -0.8 mA cm⁻² 내지 -1.0 mA cm⁻² 이다. 상기 실시예 1-1 내지 1-3의 H₂O₂ 생성 onset 전위는 0.70 V (vs. RHE)에서 시작하는데 이는 H₂O₂ 생성의 ORR 열역학 전위인 0.76 V (vs. RHE)와 매우 유사한 값이다.

도 6b를 참조하면, 실시예 1-1의 H₂O₂ 선택도가 0.60 V 전위에서 97.3±3.66% 약 100%로 가장 높으며 전자 전달 수는 2.05±0.07임을 알 수 있는데 이는 2e⁻ 경로가 우세함을 나타낸다. 각 실험값은 실험 시행횟수 3회의 평균 및 표준편차와 최대값을 기입하였다. 반면에 실시예 1-2 및 1-3 및 비교예 1-1의 H₂O₂ 선택도는 각각 실시예 1-1의 선택도보다 낮은 76.5±0.85%, 69.6±4.57%, 및 32.6±2.86%이고, 전자 전달 수는 각각 실시예 1-1의 전자 전달 수보다 높은 2.47±0.02, 2.61±0.09, 및 3.35±0.06임을 알 수 있었다.

도 6c를 참조하면, 실시예 1-1은 H₂O₂ 선택도가 우수하고, 상이한 전위에서 각각 전자 전달 수 2.02 내지 2.16를 가짐을 알 수 있다.

원자적으로 분산된 Co 원자 이외에 ORR 성능이 상이한 원인을 분석하기 위하여, 촉매의 부반응을 확인할 수 있도록 RRDE를 사용하여 전류를 측정하였다.

도 7a 내지 7d는 각각 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 분극 곡선이다. 도 7a 내지 7d를 참조하면, Ar 포화된 상태에서 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 전극에 전류가 흐르지 않음을 알 수 있었다. 이로써 O₂-포

화된 조건 하에서 측정된 전류는 모두 본 발명의 다중 금속 화합물을 포함한 촉매에서 산소 반응물에 의한 전기 화학 활성에 의한 것임을 알 수 있다.

[0120] 화합물 1 내지 3 및 A의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적 및 전기화학적 이중층 전기용량(C_{dl})을 분석하여 기하학적 및 전기화학적 표면적을 측정하였다.

표 2

화합물	BET 비표면적(m^2/g)	기공 부피(cm^3/g)	평균 기공 크기(nm)
화합물 1	55.4150	0.165851	11.97157
화합물 2	68.6105	0.184242	10.74131
화합물 3	66.9839	0.173048	10.33368
화합물 A	60.7846	0.249298	16.40533

[0122] 표 2를 참조하면, 화합물 1 내지 3에서 BET 표면적 및 기공 특성은 유사함을 알 수 있었다.

[0123] 도 8a 내지 8e는 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1의 순환 전류 전압 측정 결과 및 상이한 스캔 속도에 따른 전류 밀도 변화량(ΔJ) 및 C_{dl} 을 측정한 결과이다.

[0124] C_{dl} 결과에 의해 LDH 촉매의 전기화학 표면적(ECSA)는 거의 유사함을 알 수 있었다. 또한, Co 함량이 낮아질 수록 ORR 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 결과적으로, isolated-Co 원자 구성이 ORR 선택도에 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

[0125] 참고로, 실시예 1-1에서 제조된 전극 1은 Chronoamperometry 측정에 의해 12시간 동안 0.6 V(vs. RHE)으로 이는 ORR 반응에서 높은 안정성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 상기 전극 1을 각각 RRDE(0.247 cm^2) 및 카본 페이퍼 (4 cm^2) 상에서 측정한 LSV 측정 결과를 통해, 측정된 전류 밀도는 서로 유사하며, 0.7 V (vs. RHE)에서 H_2O_2 생성 전류가 발생함을 알 수 있었다.

[0126] 실시예 2-1: 2 구획 광전기화학 시스템의 제조

[0127] 1) PBDB-T:ITIC 유기 광전지의 제조

[0128] 유기 광전지는 ITO/ZnO/활성층(active layer)/ MoO_3 /Au 구성으로 제작하였다.

[0129] 유리 기판($15\ \Omega^{-1}$, $1.5 \times 1.5\text{ cm}^2$) 상에 패터닝된 ITO를 코팅한 후 세제, 아세톤, 및 이소프로판올로 행구고 밤새 80°C 오븐에서 건조하였다.

[0130] 상기 ITO 상에 아세트산 아연(0.2 g), 에탄올 아민(0.045 mL), alc 2-메톡시에탄올(2 mL)을 혼합한 ZnO 전구체 용매를 스핀 코팅(3,000 rpm)하였다. 그 후 공기 조건 하 60분 동안 200°C 에서 구운 후, 질소로 채워진 글로브 박스로 이동하였다.

[0131] 상기 ZnO 상에 PBDB-T 및 ITIC (1:1 w/w%)을 포함한 클로로벤젠 용액을 스핀 코팅하여 활성층을 형성하였다. PBDB-T는 Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]이고, ITIC는 3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene이다. 1,8-diiodooctane도 첨가제로서 0.5 vol%(v/v 비율)로 첨가하였다. 열처리 어닐링을 수행하여 10분 동안 150°C 에서 ITIC와 혼합하였다.

[0132] 그 후 MoO_3 (두께 10nm) 및 Au 필름(두께 100 nm)을 진공 하에 열 증발시켜 PBDB-T:ITIC 유기 광전지를 제작하였다(활성 면적 0.3 cm^2).

[0133] 2) 광애노드(2m-LDH/Ni/eu@nfOP)의 제조

[0134] 상기 PBDB-T:ITIC 유기 광전지를 NiFe LDH/Ni foil 촉매와 함께 공지된 방법으로 제조하여 1개의 모듈(LDH/Ni/eu@nfOP)을 제조하였다. 그 후 실버 페이스트로 상기 모듈을 2개 연결하여 광애노드(2m-

LDH/Ni/eu@nfOP)를 제조하였다(활성 면적 = 0.6 cm^2)

[0135] 3) 캐소드의 제조

[0136] 화합물 1을 카본 블랙과 함께 4 cm^2 의 카본 페이퍼(101 mg cm^{-2})에 로딩하여 캐소드를 제조하였다.

[0137] 4) 2 구획 광전기화학 시스템의 제조

[0138] 상기 광애노드, 상기 캐소드, 및 분리막(Nafion 막)을 사용하였다. 전해질로서 0.1 M KOH (pH 13)(22 mL) 사용하고, 상기 광애노드 및 상기 캐소드는 구리 와이어로 연결하여 2 구획 광전기화학 시스템을 제조하였다.

[0139] **실시예 2-2**

[0140] 상기 실시예 2-1 중 광애노드로서, 하기 방법으로 제조된 rutile TiO_2 나노로드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 2 구획 광전기화학 시스템을 제조하였다.

[0141] 1) rutile TiO_2 광애노드의 제조

[0142] 수열법에 의해 FTO(플루오린이 도핑된 주석 산화물)에 rutile TiO_2 나노로드를 성장시켰다.

[0143] 먼저, 염산(35%, 삼전화학)을 15 mL의 DI에 첨가한 후, 0.5 mL의 티타늄(IV) 부톡사이드(Sigma-Aldrich, 97%)을 첨가한 후 교반하였다. 그 후 FTO 기판과 함께 오토클레이브에 상기 용액을 첨가하였다. 상기 오토클레이브를 밀봉한 후 오븐에서 5시간 동안 150°C 반응시켜 FTO 기판에 TiO_2 나노로드를 성장시켰다. 이후 오토클레이브를 상온으로 식힌 후 DI로 세척하였다. 상기 TiO_2 나노로드의 결정성을 높이기 위해, 3 시간 동안 550°C 에서 어닐링함으로써, rutile TiO_2 광애노드를 제조하였다.

[0144] **비교예 2-1**

[0145] 상기 실시예 2-2 중 캐소드로서 화합물 1 대신 화합물 A를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-2와 동일한 방법으로 2 구획 광전기화학 시스템을 제조하였다.

[0146] **[평가예 3: 2 구획 광전기화학 시스템의 성능 분석]**

[0147] (1) 평가 방법

[0148] 1) 광애노드의 성능 평가

[0149] 상기 실시예 2-1 중 광애노드의 성능은 3전극 시스템을 사용하여 측정하였다. 조건은 다음과 같다: 상대 전극 및 기준 전극으로 각각 백금 mesh 및 Hg/HgO 전극을 사용하고, 전해질로 Ar-포화된 0.1 M KOH 수용액(pH 13)을 사용하고, 공기 질량 1.5 g global(AM 1.5G) 필터와 함께 300 W 제논 램프(Newprot, 66902)를 사용하였다.

[0150] 광애노드의 반전지 태양-수소 전환 효율($\eta(\text{half-STH})$)은 하기 식 4로 계산하였다.

[0151] <식 4>

$$\eta(\text{half-STH}) = \frac{(1.23 - V(\text{app})) \times J(\text{op})}{P(\text{in})} \times 100\%$$

[0152] 상기 식 4 중 $V(\text{app})$ 는 인가된 외부 전압이고, $J(\text{op})$ 는 1 태양 조명 하 광전류 밀도이고, $P(\text{in})$ 은 조사된 광($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)에서의 전력 밀도이다.

[0153] 2) 2 구획 광전기화학 시스템의 과산화수소 발생 특성 평가

[0154] 과산화수소 농도는 DPD 방법으로 측정하였다. 용매로서, N,N-diethyl-1,4-phenylene-diamine sulphate(DPD) 0.05 g 을 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (5 mL)에 녹인 후 암실에 두었다. 0.005 g 의 peroxidase(POD)을 DI(5 mL)에 녹였다. 상기 두 용액 모두 5°C 에서 보관하였다. $0.1 \text{ M sodium phosphate buffer}$ (pH 6.0)(2.7 mL), analyte ($200 \mu\text{L}$), 상기 DPD를 포함한 용액($50 \mu\text{L}$), 및 상기 POD를 포함한 용액($50 \mu\text{L}$)를 순서대로 혼합하였다. 상기 analyte은 H_2O_2 농도에 따라 전해질에 희석하였다. 상기 POD가 첨가될 때 용액의 색깔은 무색에서 분홍색으로 변하였고, 이는 551 nm 에서의 흡수 파장과 동일하였다. 상기 흡수 파장은 UV-vis spectrophotometry (UV-2600, Shimadzu)로

측정하였다.

[0156] 태양 에너지에서 화학적 에너지로의 전환(solar-to-chemical conversion, SCC) 효율은 하기 식 5에 의하여 계산하였다.

[0157] <식 5>

$$[0158] \text{SCC (\%)} = \frac{\Delta G(\text{H}_2\text{O}_2) \times \text{Conversion rate}(\text{H}_2\text{O}_2)}{P(\text{in}) \times \text{Area of photoelectrode}} \times 100$$

[0159] 상기 식 5 중,

[0160] $\Delta G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 는 H_2O_2 생성 자유 에너지이고 단위는 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이며, 그 값은 $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다. Conversion rate(H_2O_2)는 전환율로서 단위는 $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1}$ 이고, 도 9c의 데이터 값이다. $P(\text{in})$ 은 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이다. Area of photoelectrode는 광전극 면적으로 단위는 cm^2 이고, 실시예 2-1의 광애노드(2m-LDH/Ni/eu@nfOP)인 경우 0.6 cm^2 이다.

[0161] (2) 평가 결과

[0162] 도 9a 내지 9c는 실시예 2-1 및 2-2의 ORR 특성 및 H_2O_2 생성능을 측정한 결과이다.

[0163] 도 9a는 실시예 2-1 중 1개 모듈인 광애노드(LDH/Ni/eu@nfOP), 실시예 2-1의 광애노드(광애노드가 2개 모듈인 경우, 2m-LDH/Ni/eu@nfOP), 실시예 2-2의 광애노드(rutile TiO_2)의 LSV 측정 결과이다.

[0164] 도 9b는 실시예 2-1 및 2-2 각각의 광애노드에서 단위 면적(2m-LDH/Ni/eu@nfOP: 0.6 cm^2 , rutile TiO_2 : 4 cm^2)당 H_2O_2 생성 농도를 측정한 결과이다.

[0165] 도 9c는 각각 실시예 2-1(분홍색) 및 실시예 2-2(녹색)에서 태양광-화학 변환 효율(SCC, 컬럼) 및 전환율(점)을 측정한 결과이다.

[0166] 도 10는 실시예 2-2 및 비교예 2-1의 광애노드에서 단위 면적 당 H_2O_2 생성 농도를 측정한 결과이다.

[0168] 광애노드로서 유기 광전지를 사용할 경우, 광애노드의 효율이 향상된다. 이는 유기 광전지가 무기 광전지에 비하여 우수한 전하-전달 특성을 가지며, 탄소로 구성된 물질로서 밴드 위치 및 밴드갭을 조절하기 쉽기 때문이다. 상기 실시예 2-1의 유기 광전지 중 활성층(PBDB-T:ITIC)은 상기 실시예 2-2의 광애노드인 rutile TiO_2 보다 태양광 흡수 범위가 넓다. 또한, 상기 유기 광전지는 텐덤 또는 모듈 구조를 사용함으로써 광전압 및 광전류를 조절하기 쉬우므로, 이를 포함한 광전극이 특정한 생산물을 발생하도록 구성할 수 있는 장점이 있다.

[0169] 도 9a를 참조하면, 실시예 2-1의 광애노드(2m-LDH/Ni-eu@nfOP)의 onset 전위는 -0.28 V (vs. RHE)이고, 이는 실시예 2-1 중 1개 모듈인 광애노드(LDH/Ni/eu@nfOP)와 비교하여 -0.83 V 만큼 낮음을 알 수 있다. 또한, 실시예 2-1의 광애노드의 전류 밀도는 1.23 V (vs. RHE)에서 $7.59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 으로 실시예 2-1 중 1개 모듈인 광애노드의 전류 밀도와 비교하여 약 2배 이하이다. 실시예 2-1의 광애노드의 반전지 태양-수소 전환 효율(η (half-STH))은 6.51%로 현재까지 공지된 광애노드 중 가장 높은 값이다.

[0170] 실시예 2-1의 광애노드는 10시간 동안 0.1 M KOH (pH 13) 전해질 및 AM 1.5 G 조사 하에 1.3 V (vs. RHE)에서 안정성을 유지하였다. 실시예 2-2의 광애노드도 높은 안정성을 보이나 실시예 2-1이 실시예 2-2에 비하여 높은 성능을 가짐을 알 수 있다.

[0171] 1 태양 조사 하에 광으로부터 유도된 전자가 생성되어 광애노드에서 캐소드로 전달됨에 따라, 광전기촉매에 의해 H_2O_2 가 생성된다. 실시예 2-1 및 2-2의 작동 전압은 각각의 광애노드 및 캐소드 간의 LSV 커브 교차 부분에 의해 측정하였다. 각 교차점의 전류 및 전위는 실시예 2-1(2m-LDH/Ni/eu@nfOP || $(10^{-3} \text{ Co})\text{-MgAl LDH}$)의 경우 0.26 V (vs. RHE)에서 3.89 mA 이고, 실시예 2-2(rutile TiO_2 || $(10^{-3} \text{ Co})\text{-MgAl LDH}$)의 경우 0.48 V (vs. RHE)에서 2.77 mA 이었다.

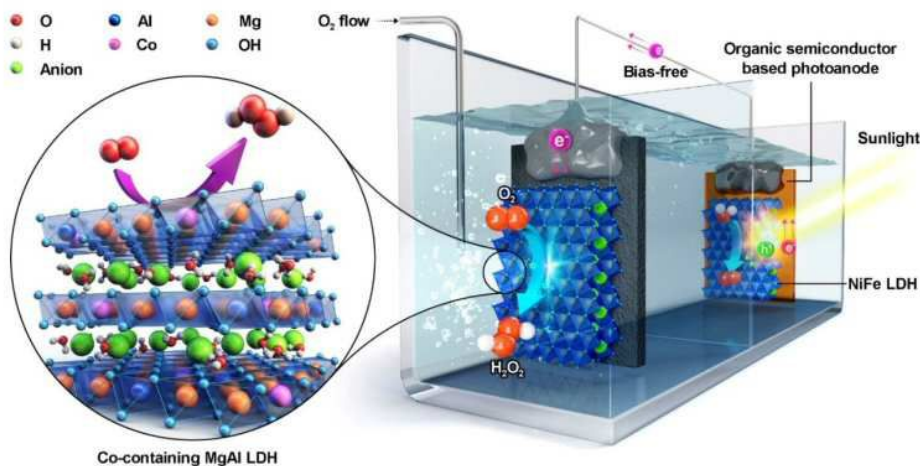
[0172] 도 9c는, 실시예 2-1 및 2-2의 H_2O_2 생성량을 측정하기 위해 비색법을 사용하여 H_2O_2 농도 및 전환속도를 측정하였다. 각 실험값은 실험 시행횟수 3회의 평균 및 표준편차와 최대값을 기입하였다. 캐소드에서 생성된 H_2O_2 의 농도는 시간이 지남에 따라 꾸준히 증가하나 Haber-Weiss 연쇄 반응을 통해 자외선(UV) 조사 하 H_2O_2 가 수소 및 산소로 분해되므로, 상기 H_2O_2 의 생성량의 측정값은 실제값보다 낮다. 광애노드 단위 면적 당 H_2O_2 농도는 24시간 동안 실시예 2-1에서 $95.51 \pm 9.095 \text{ mM cm}^{-2}$ 이고 (가장 높은 수치는 108.2 mM cm^{-2}), 실시예 2-2에서 $9.113 \pm 0.777 \text{ mM cm}^{-2}$ (가장 높은 수치는 10.2 mM cm^{-2}) 이므로, 실시예 2-1에서의 H_2O_2 생성능이 높음을 알 수 있었다. 도 10을 참조하면, 비교예 2-1는 1.41 mM cm^{-2} 의 H_2O_2 를 생성함을 알 수 있는데, 이는 화합물 A의 H_2O_2 선택도가 낮기 때문이다.

[0173] 도 9c를 참조하면, 1시간 동안 실시예 2-1의 태양 에너지에서 화학적 에너지로의 전환 효율(solar-to-chemical conversion, SCC) 및 전환 속도는 각각 $3.13 \pm 0.16\%$ (가장 높은 수치는 3.24%) 및 $0.027 \pm 0.001 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 임을 알 수 있다. 실시예 2-1의 SCC 및 전환 속도는 2-2 (SCC = $0.41 \pm 0.06\%$, Conversion rate = $0.0035 \pm 0.0005 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 대비 높고, 공지된 태양- H_2O_2 전환(solar-to- H_2O_2 conversion) 시스템(a-NiFeOX/CP || O-BP/FM/PSK = 1.46% , FeO(OH)/BiVO₄ || Co^{II} = 0.89% , Hydrogen-treated TiO₂ || Atomically dispersed Co on N-doped CNT = 0.07%) 중에서도 가장 높은 값이다.

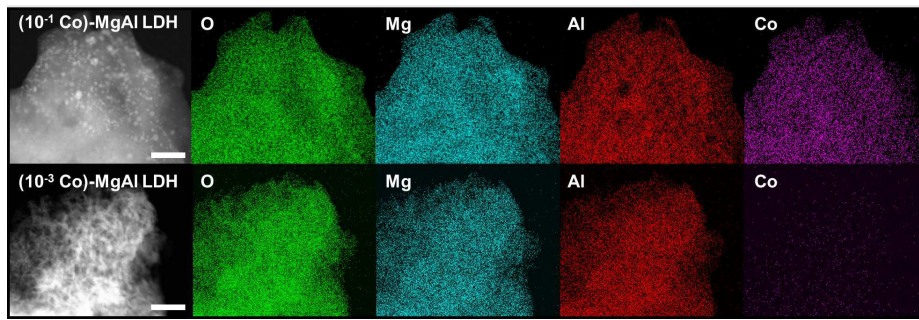
[0174] ORR을 위해 LDH를 포함한 캐소드를 사용하고 OER을 위해 유기 광전지 LDH를 포함한 광애노드를 적용함으로써, 바이어스 없이 우수한 SCC를 갖는 광전기화학 H_2O_2 생성 시스템을 개발하였다. 이로써, 본 발명에 따른 다중 금속 화합물이 물분해 뿐만 아니라 H_2O_2 와 같은 화합물로의 생성에도 응용될 수 있음을 알 수 있었다.

도면

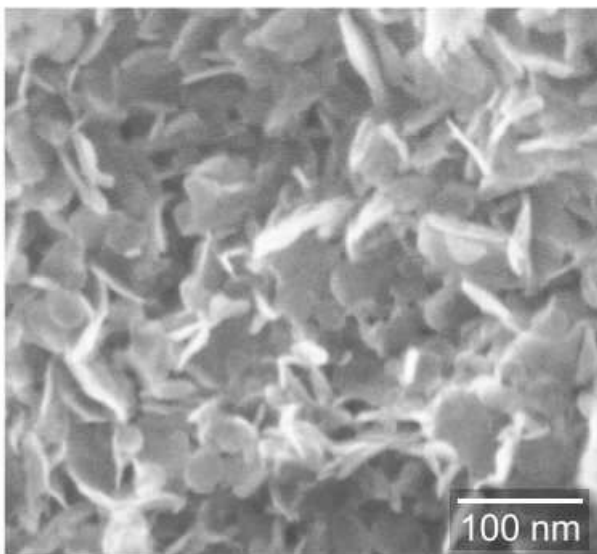
도면1



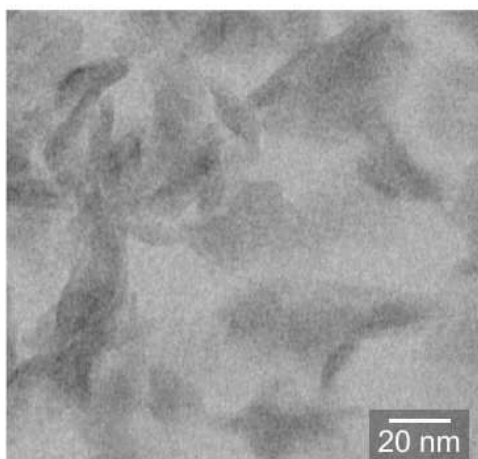
도면2



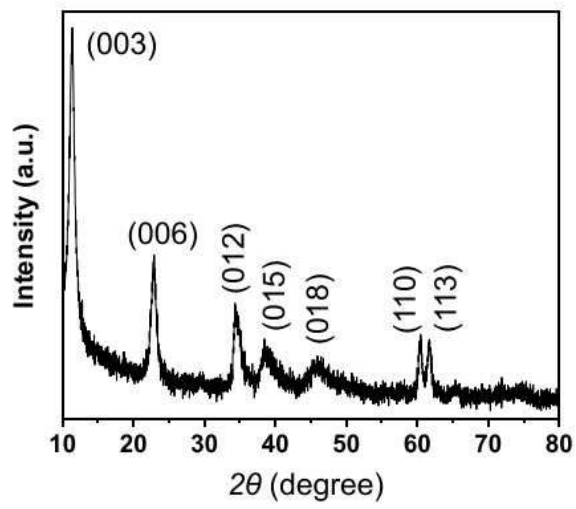
도면3a



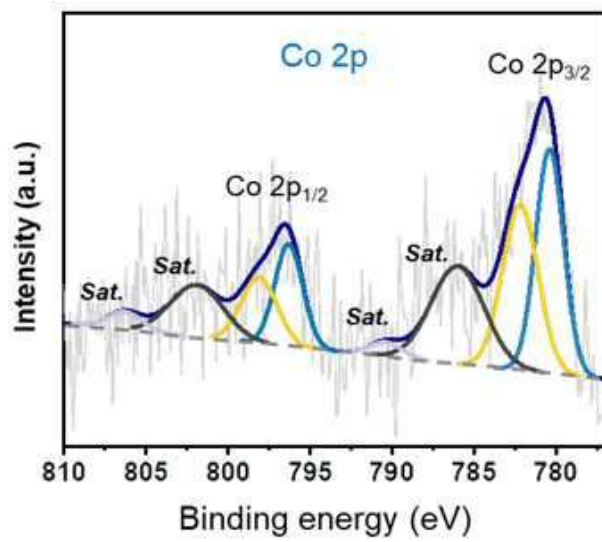
도면3b



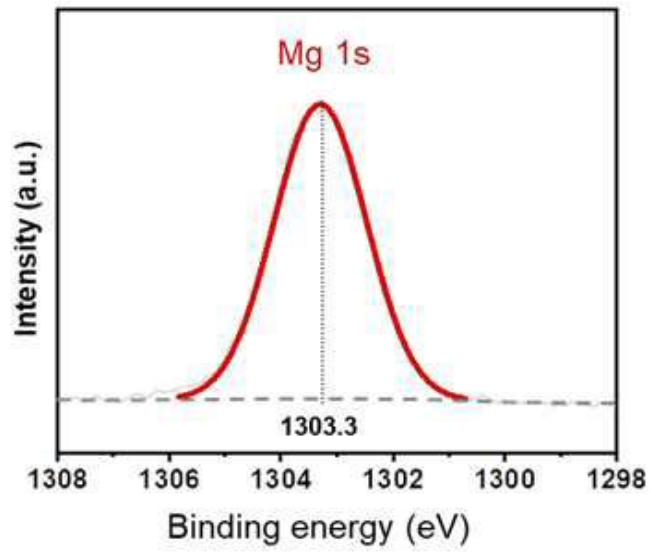
도면3c



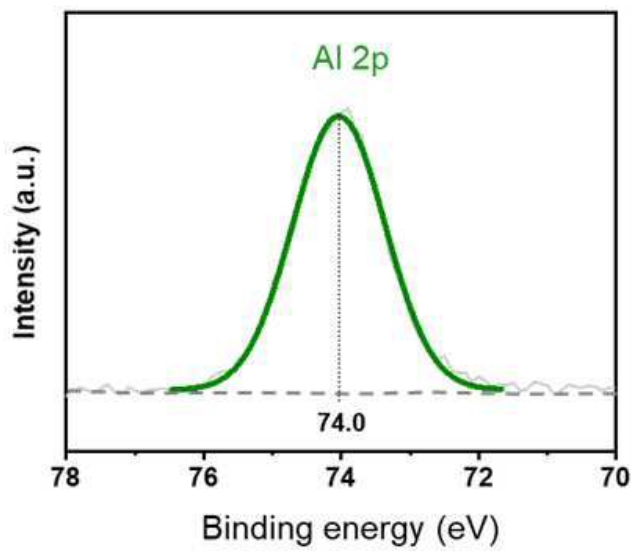
도면3d



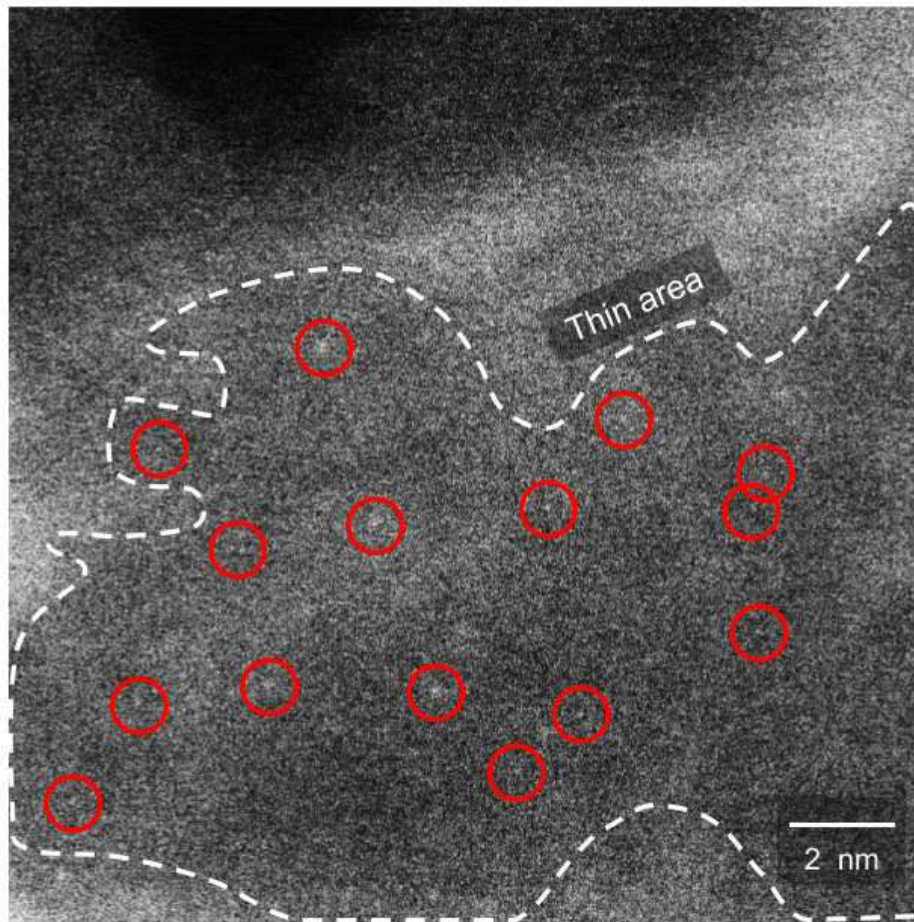
도면3e



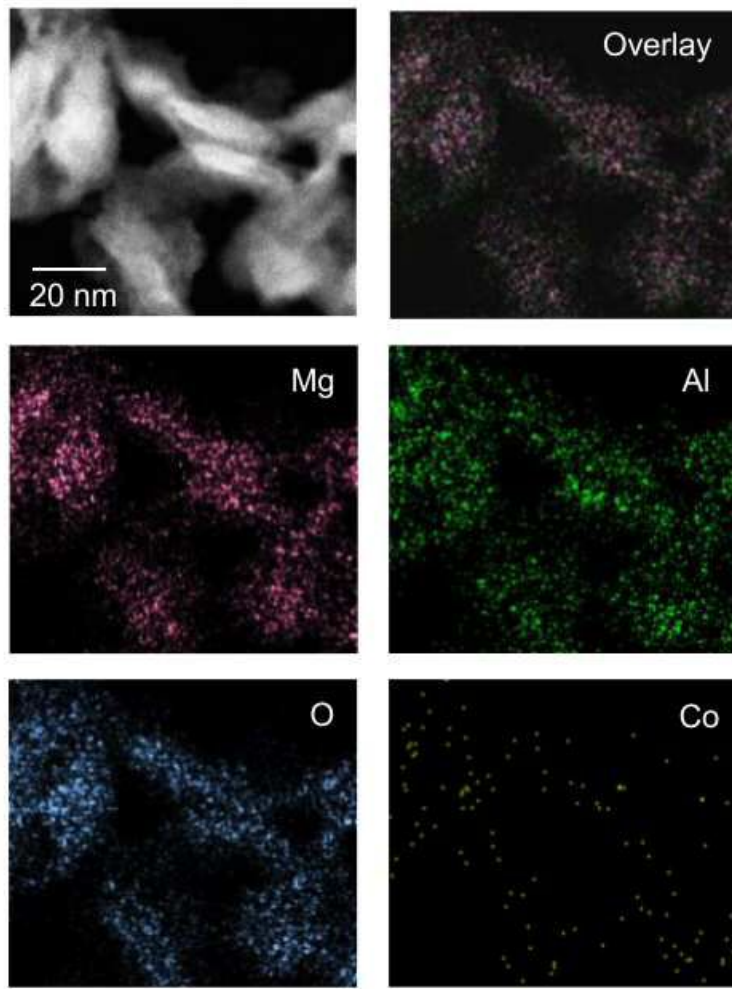
도면3f



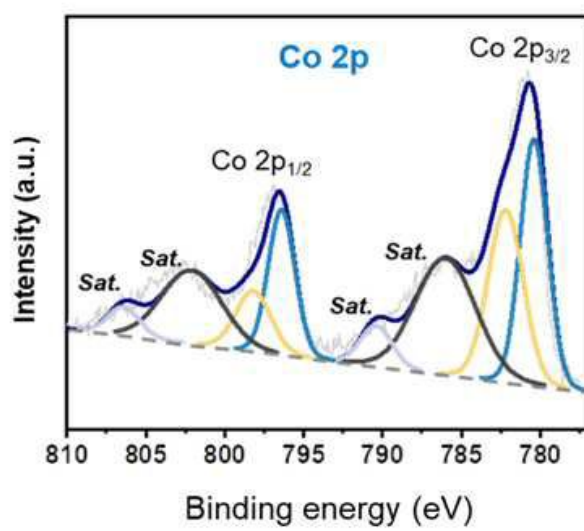
도면3g



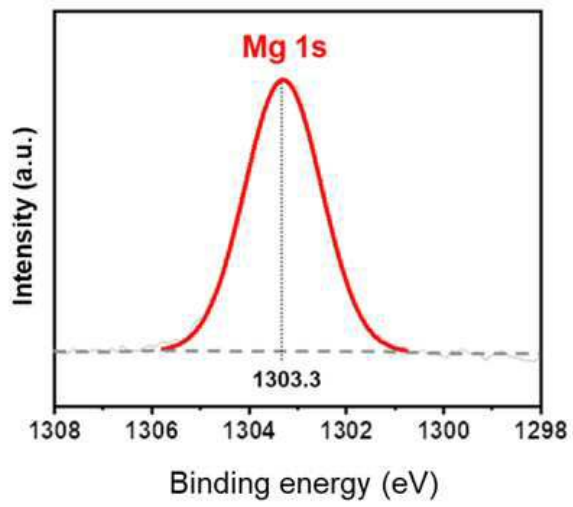
도면3h



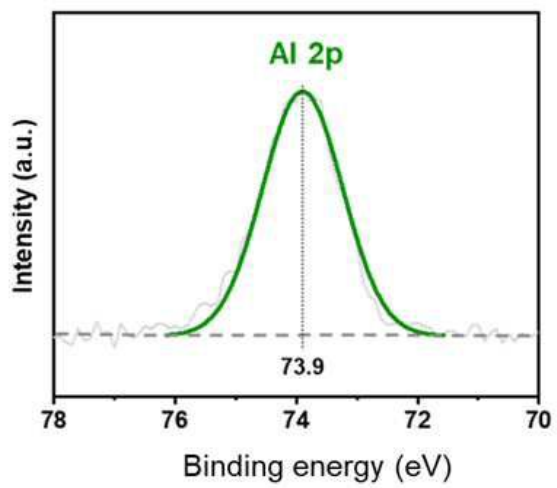
도면4a



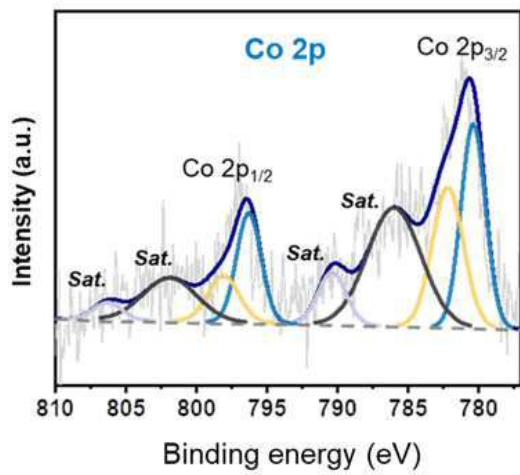
도면4b



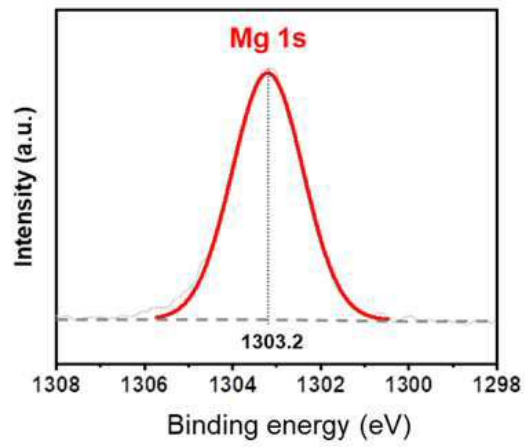
도면4c



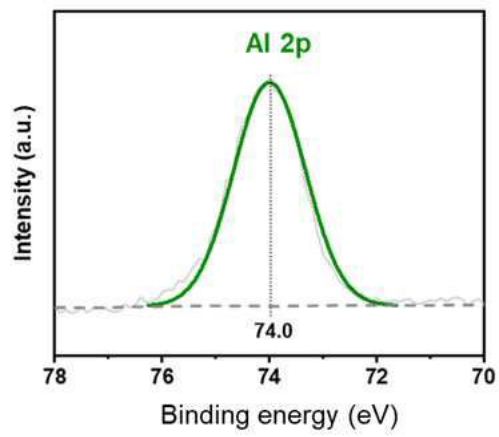
도면4d



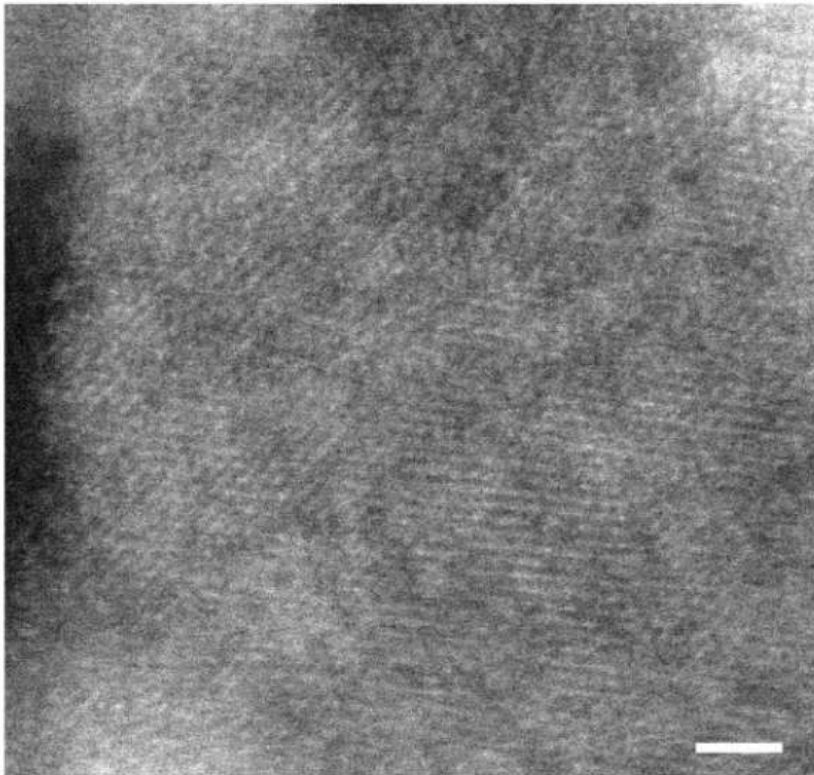
도면4e



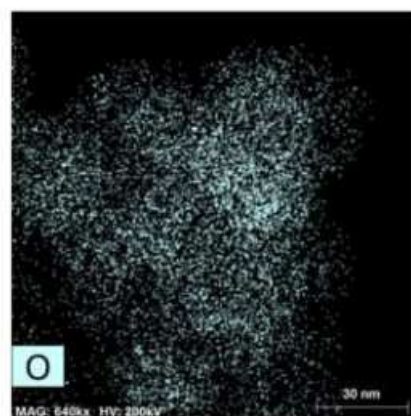
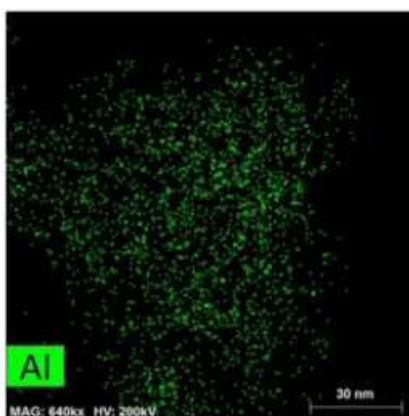
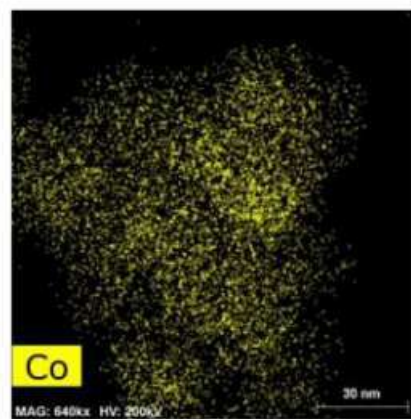
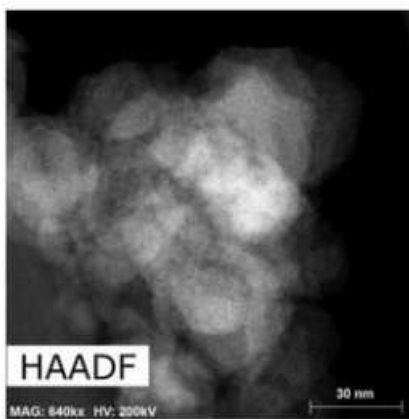
도면4f



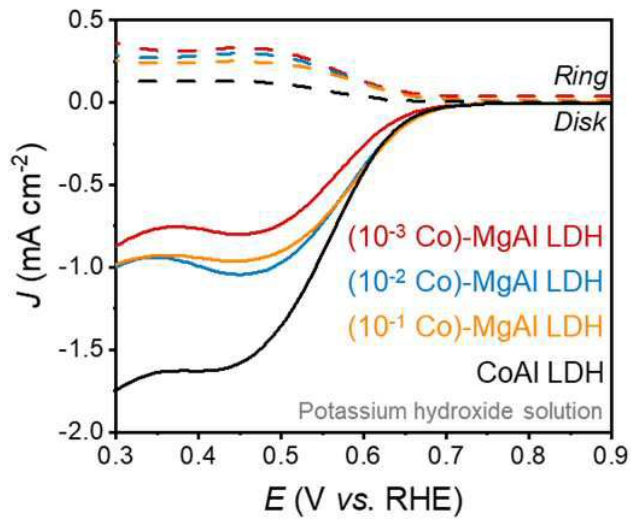
도면5a



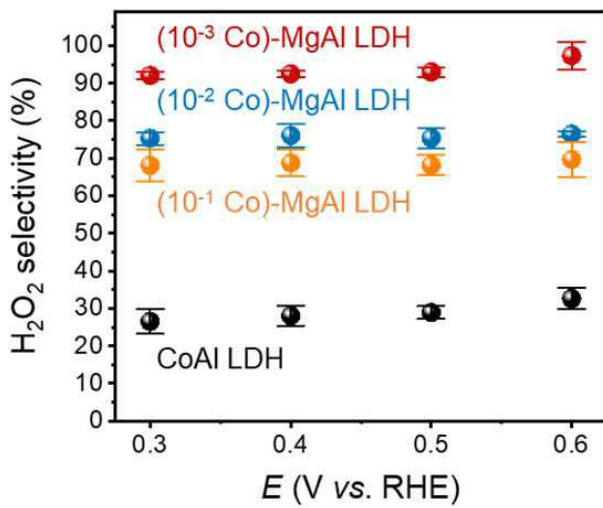
도면5b



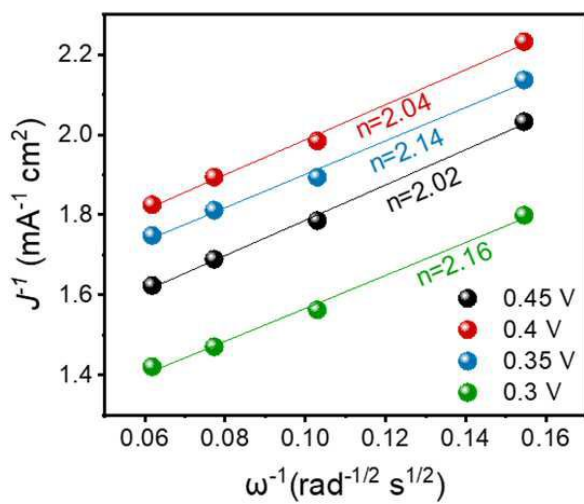
도면6a



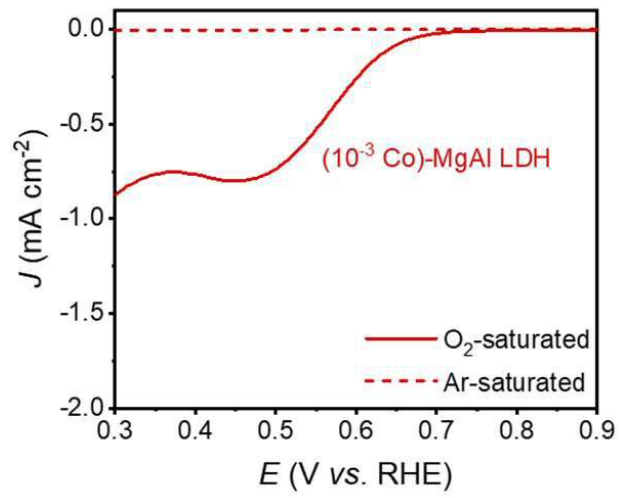
도면6b



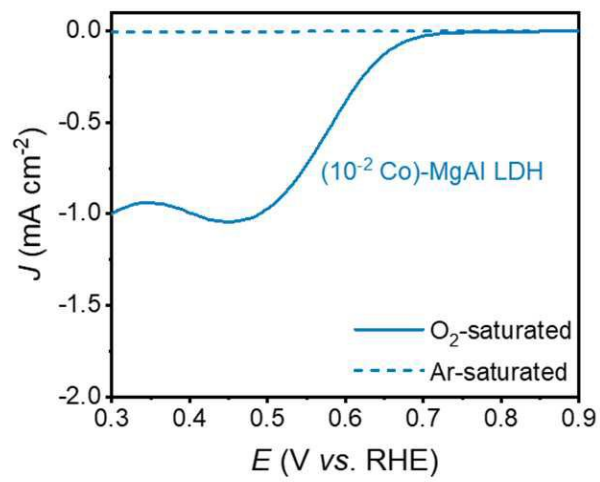
도면6c



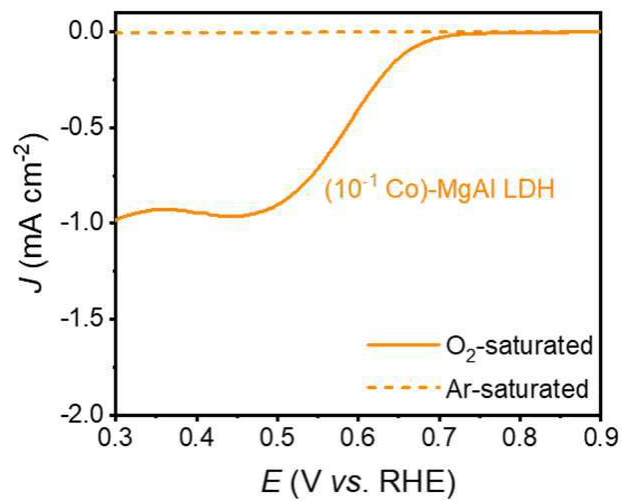
도면7a



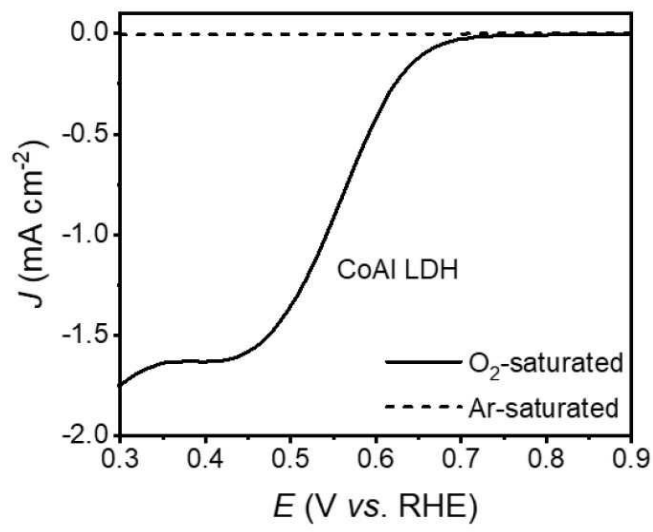
도면7b



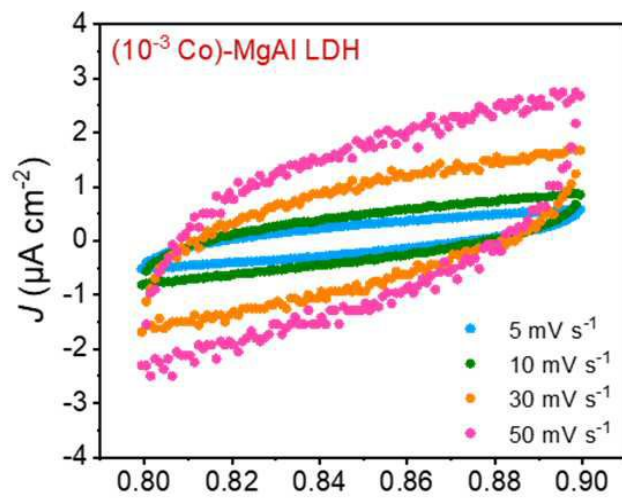
도면7c



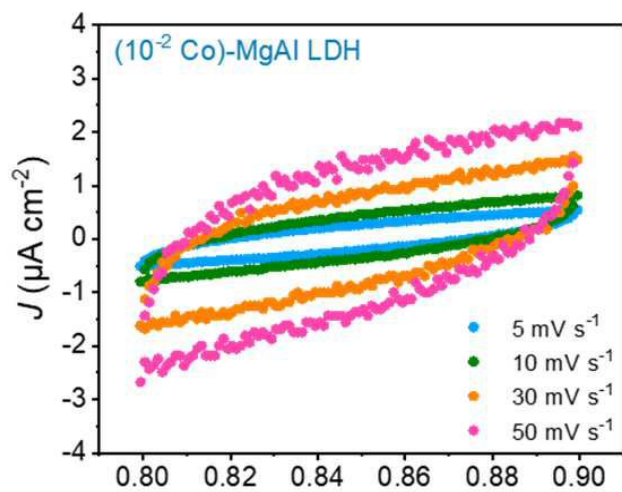
도면7d



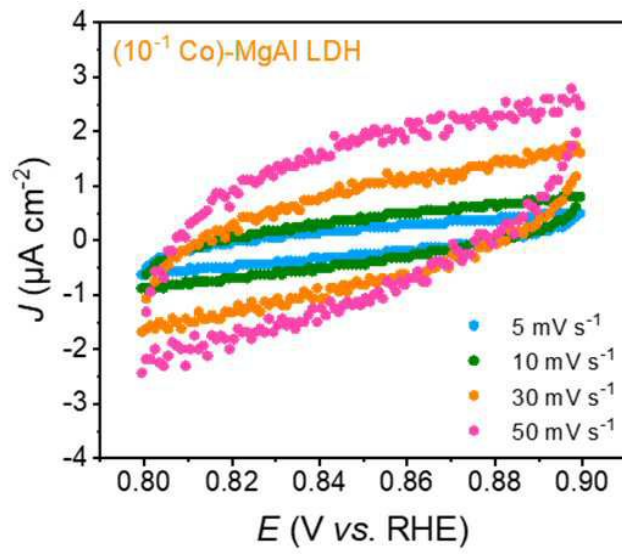
도면8a



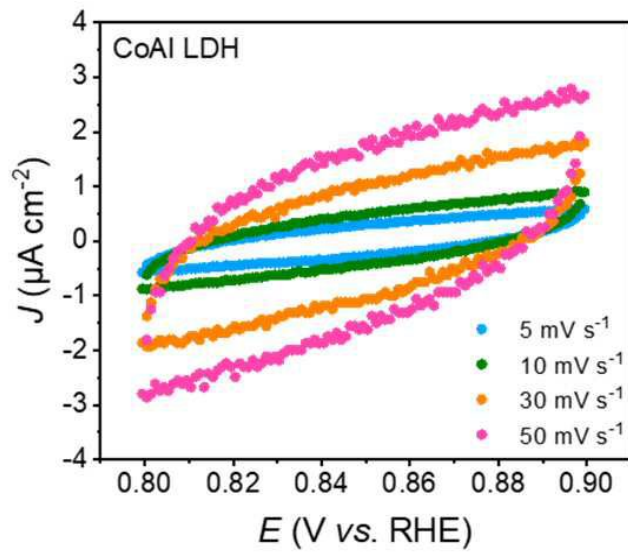
도면8b



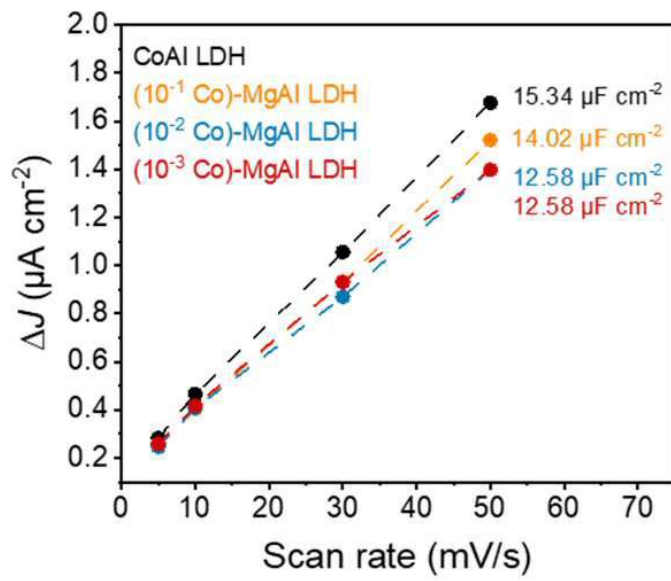
도면8c



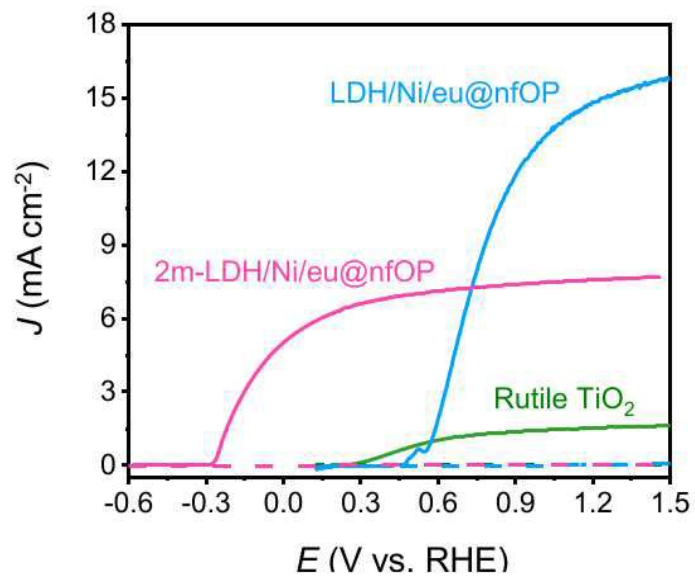
도면8d



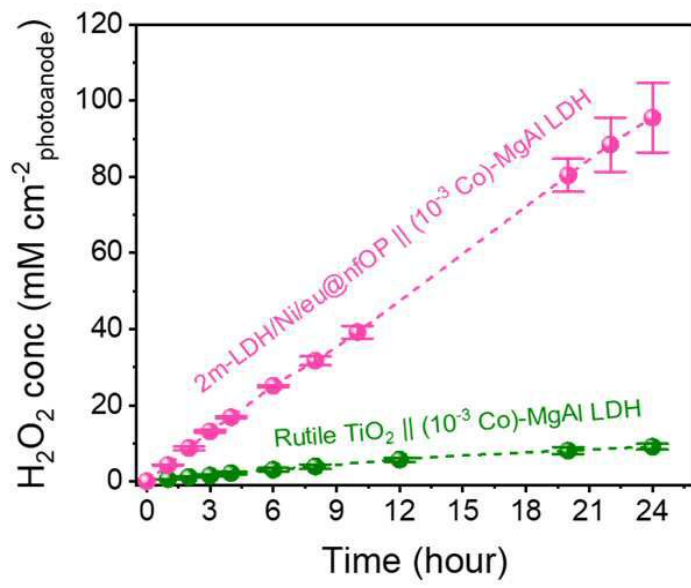
도면8e



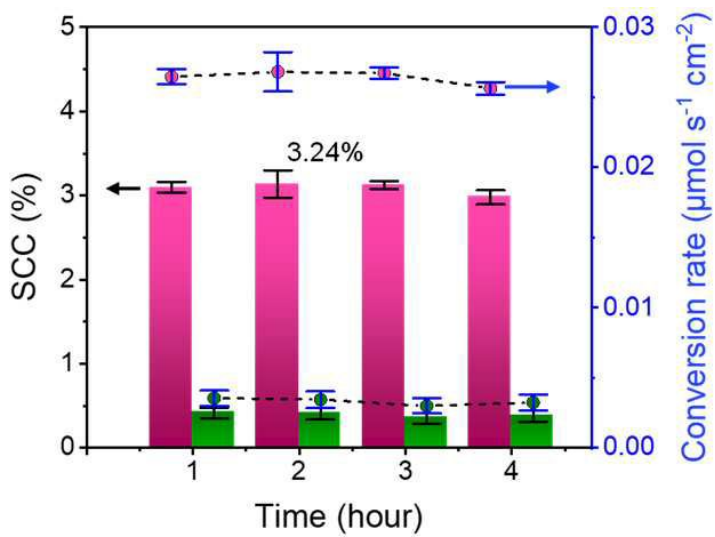
도면9a



도면9b



도면9c



도면10

