

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0146328

(43) 공개일자 2023년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 9/50 (2021.01) C25B 1/02 (2021.01)

C25B 1/55 (2021.01) C25B 11/052 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 9/50 (2022.01)

C25B 1/02 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-0045203

(22) 출원일자 2022년04월12일

심사청구일자 2022년04월12일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

문주호

서울특별시 서초구 반포대로 275(반포동, 래미안 퍼스티지아파트) 115동 1101호

박영선

경기도 화성시 동탄중앙로 171(반송동, 동탄시범 다운마을 우남퍼스트빌) 355동 1903호

이형수

서울특별시 중구 만리재로 175, 서울역 센트럴자아파트 109동 1303호

(74) 대리인

특허법인 플러스

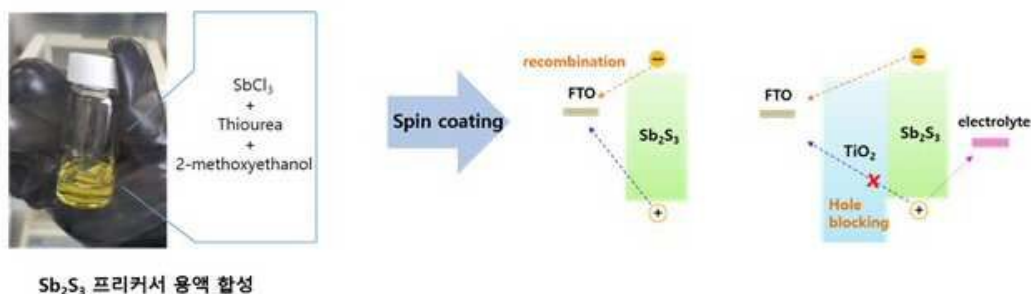
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광전기화학 수소 생산 시스템 및 이에 사용되는 광산화전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광응답 특성 및 수소 생산 효율을 증대시키기 위한 광전기화학 수소 생산 시스템을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템은 광산화전극; 전해질; 및 상대전극을 포함하되, 상기 광산화전극은 전도성 기관 및 상기 전도성 기관 상의 전이후금속칼코겐 화합물을 포함하는 제1 광흡수층;을 포함하고, 상기 전해질은 상기 전이후금속칼코겐에서 산화 반응이 진행되는 음이온을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/052 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135250
과제번호	2021M3H4A1A03049662
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	광전극 텅텅 소자 기반 저가 고순도 그린수소 생산 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.04.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711138816
과제번호	2021R1A3B106892011
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	리더연구자지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)스핀-그린 수소 연구단(1/3)(1/3단계)(2021.06.01~2030.02.28)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

광산화전극; 전해질; 및 상대전극을 포함하되,

상기 광산화전극은 전도성 기관 및 상기 전도성 기관 상의 전이후금속칼코겐 화합물을 포함하는 제1 광흡수층; 을 포함하고,

상기 전해질은 상기 전이후금속칼코겐에서 산화 반응이 진행되는 음이온을 포함하는 것;을 특징으로 하는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 기관 및 상기 제1 광흡수층 사이에 제2 광흡수층을 더 포함하는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 광흡수층은 티타늄, 철, 텅스텐 및 바나듐 중 하나 이상의 산화물을 포함하는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb 에서 하나 이상 선택되는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 칼코겐은 S, Se 및 Te 에서 하나 이상 선택되는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해질은 요오드 이온 및 염소 이온에서 하나 이상 선택되는 광전기화학 수소 생산 시스템.

청구항 7

기관을 준비하는 단계;

전이후금속 전구체, 칼코겐 전구체 및 알코올계 용매를 포함하는 용액을 준비하는 단계;

상기 용액을 기관 상에 증착하는 단계; 및

건조 후 어닐링(annealing)하는 단계;
를 포함하는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 용액을 기판 상에 증착하기 전에 기판 상에 티타늄, 철, 텅스텐 및 바나듐 중 하나 이상의 산화물 층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb 에서 하나 이상 선택되는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 칼코젠은 S, Se 및 Te 에서 하나 이상 선택되는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 알코올계 용매는 3-메톡시-1-뷰탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-뷰톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시-1-프로판올, 1-(1-메틸에톡시)에탄올, 3-(1-메틸에톡시)뷰탄-1-올, 3-(2,2-다이메틸프로폭시)뷰탄-1-올, 1-(2,2-다이메틸프로폭시)프로판올, 2-아이소프로폭시프로판-2-올 중 하나 이상 선택되는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 전이후금속 전구체 : 상기 칼코젠 전구체의 몰비는 1 : 0.2 내지 3 인 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 기판 상에 증착하는 단계는 스핀코팅, 스프레이, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 블레이드법 중 하나 이상 선택되는 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 기관 상에 증착하는 단계는 3 내지 10회 반복하는 것인 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 어닐링하는 단계는 불활성 가스 분위기에서 온도 200 내지 400℃, 시간 10 내지 30분 동안 열처리하는 것인 수소 생산용 광산화전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전기화학 반응을 이용한 수소 생산 시스템 및 이에 사용되는 광산화전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지구 온난화 등의 기후 위기에 대응하기 위해 탄소 중립 전략이 대두되고 있다. 탄소 중립 전략에서 이산화탄소와 같은 환경 문제를 막기 위해 화석에너지에서 청정에너지로의 에너지 패러다임의 전환이 필수적이다. 청정에너지원으로 가장 주목받고 있는 것은 수소라 할 수 있다. 수소는 산소와의 화학반응을 통해 물로 전환되면서 열이나 전기를 생산하는데, 이산화탄소 등을 배출하지 않기 때문에 무공해 연료이자 차세대 에너지원이다.

[0004] 하지만 현재 수소를 생산하는 방식은 화석연료를 개질하여 수소를 생산하는 개질 수소 방식을 사용하거나, 화학 공정에서 부수적으로 생성되는 부생수소를 얻는 방식이 대부분을 차지하고 있다. 하지만, 이러한 수소 생산 방식은 여전히 이산화탄소를 배출하고 있기 때문에 진정한 그린에너지라고 말하긴 어렵다.

[0005] 한편, 태양광이나 풍력과 같은 재생에너지원을 이용한 수소 생산 방식은 이산화탄소 등의 배출이 이루어지지 않기 때문에 그린 수소의 생산 방식이라 할 수 있다. 일례로, 태양광을 에너지원으로 이용하여 반도체 물질로 이루어진 광전극 상에서 수소를 생산하는 기술인 광전기화학 수소 생산 시스템에 대한 기술들이 활발하게 연구되고 있다. 그러나 광전기화학적으로 수소를 생산하는 방식은 효율이 낮아 생산 단가가 높고, 가시광 영역의 에너지를 흡수할 수 있는 물질이 제한적이다. 또한 물분해 반응의 경우 요구전위가 높고, 반응 속도가 느리기 때문에 이를 개선할 수 있는 광전극 물질 및 산화환원시스템의 개발이 필요한 실정이다.

[0007] 선행기술문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1981658호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 광응답 특성 및 수소 생산 효율을 증대시키기 위한 광전기화학 수소 생산 시스템을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 광전기화학 수소 생산 시스템에 사용되는 향상된 물성을 갖는 광산화전극을 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템은 광산화전극; 전해질; 및 상대전극을 포함하되, 상기 광산화전극은 전도성 기관 및 상기 전도성 기관 상의 전이후금속칼코겐 화합물을 포함하는 제1 광흡수층;을 포함하고, 상기 전해질은 상기 전이후금속칼코겐에서 산화 반응이 진행되는 음이온을 포함한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 시스템에 있어, 상기 전도성 기관 및 상기 제1 광흡수층 사이에 제2 광흡수층을 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 시스템에 있어, 상기 제2 광흡수층은 티타늄, 철, 텅스텐 및 바나듐 중 하나 이상의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 시스템에 있어, 상기 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb 에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 시스템에 있어, 상기 칼코겐은 S, Se 및 Te 에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 생산 시스템에 있어, 상기 전해질은 요오드 이온 및 염소 이온에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0019] 본 발명은 상술한 수소 생산용 광산화전극의 제조방법을 포함한다.
- [0020] 본 발명에 따른 광산화전극의 제조방법은 기관을 준비하는 단계; 전이후금속 전구체, 칼코겐 전구체 및 알코올계 용매를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 상기 용액을 기관 상에 증착하는 단계; 및 건조 후 어닐링 (annealing)하는 단계;를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 용액을 기관 상에 증착하기 전에 기관 상에 티타늄, 철, 텅스텐 및 바나듐 중 하나 이상의 산화물 층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb 에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 칼코겐은 S, Se 및 Te 에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 알코올계 용매는 3-메톡시-1-뷰탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-뷰톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시-1-프로판올, 1-(1-메틸에톡시)에탄올, 3-(1-메틸에톡시)뷰탄-1-올, 3-(2,2-다이메틸프로폭시)뷰탄-1-올, 1-(2,2-다이메틸프로폭시)프로판올, 2-아이스프로폭시프로판-2-올 중 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 전이후금속 전구체 : 상기 칼코겐 전구체의 몰비는 1 : 0.2 내지 3 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 기관 상에 증착하는 단계는 스펀코팅, 스프레이, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 블레이드법 중 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 기관 상에 증착하는 단계는 3 내지 10회 반복하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 어닐링하는 단계는 불활성 가스 분위기에서 온도 200 내지 400℃, 시간 10 내지 30분 동안 열처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템은 낮은 밴드갭과 높은 광 흡수 계수를 가지고 있어 가시광 응답 특성이 우수하고, 전해질 산화로 반응 속도가 개선되어 수소 생산 효율이 매우 우수한 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 광산화전극의 제조방법은 전구체 용액의 코팅법을 이용함으로써, 고가의 증착 장비가 필요하지 않고, 공정 시간도 단축되어 경제적으로 우수한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 제조예 1에 따른 Sb_2S_3 흡수층이 증착된 광산화전극의 제조 방법에 대한 개념도이다.
- 도 2는 광산화전극 제조용 전구체 용액 중 SbCl_3 : Thiourea 의 몰 농도비를 (a) 2:1 (0.5TU), (b) 1:1 (1TU), (c) 1:2 (2TU)로 변화시키면서 분석한 SEM 결과이다.
- 도 3은 광산화전극 제조용 전구체로 SbCl_3 , Thiourea를 사용하고, 용매로 2-methoxyethanol을 사용했을 때, 농도비에 따른 Raman 분석 결과이다.
- 도 4는 Raman 분석 결과로부터 전구체 용액의 Sb와 S의 결합에 대한 개념도이다.
- 도 5는 광산화전극 제조용 전구체 용액의 몰 농도 비율 (a) 2:1 (0.5TU), (b) 1:1~2 (1TU & 2TU)에 따른 광흡수물질 핵 생성에 대한 비교 개념도이다.
- 도 6은 제조예 1의 광산화전극의 (a) XRD, (b) Raman, (c) Absorbance, (d) Tau plot 분석 결과이다.
- 도 7은 실시예 1의 광전기화학 수소 생산 시스템에서 광전류 측정 결과이다.
- 도 8은 실시예 1의 광전기화학 수소 생산 시스템에서 광자 전류 전환 효율(IPCE) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 광산화전극의 제조 방법 및 이를 포함하는 광전기화학 수소 생산 시스템을 상세히 설명한다. 본 발명의 특징 및 이를 달성하기 위한 방법은 다음에 소개되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 이들은 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 사람이 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0035] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0036] 또한 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판, 부재 등의 구성이 다른 구성 "위에", "상에" 또는 "상부면에" 있다고 할 때, 이는 다른 구성 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 구성이 있는 경우도 포함한다.
- [0038] 광산화전극의 제조
- [0039] 본 발명에 따른 광산화전극은 전도성 기판 및 상기 전도성 기판 상에 형성된 제1 광흡수층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서 전도성 기판은 FTO(Fluorine doped Tin Oxide), ITO(Indium Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 전도성 물질이기만 하면 특별한 제한은 없다. 전도성 기판은 전도성 물질 자체로 형성되거나, 유리와 같은 비전도성 기판 상에 전도성 물질이 코팅되어 형성될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 광흡수층은 광을 흡수하여 산화 반응을 일으킬 수 있는 물질이 코팅되어 있는 층을 의미한다. 본 발명에서 광흡수 물질은 전이후금속 칼코겐화물을 포함하며, 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb에서 선택되는 하나 이상, 칼코겐화물은 S, Se 및 Te에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게 전이후금속 칼코겐화물은 Sb_2S_3 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명은 전구체 물질이 포함된 용액을 기판 상에 증착함으로써, 간단하면서도 광흡수층의 물성을 제어하기 쉬운 광산화전극의 제조방법을 제공한다. 보다 상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 1) 전이후금속 전구체, 칼코겐 전구체 및 용매를 포함하는 용액을 준비하고, 2) 상기 용액을 기판 상에 증착한 후 3) 건조 및 어닐링(annealing)하는 단계를 포함한다.

- [0042] 전이후금속 전구체는 용매에 쉽게 용해 가능한 전구체 화합물이면 무방하다. 일 예로, 전이후금속 할로젠화물이나 전이후금속 수산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 칼코겐 전구체는 전이후금속 전구체와 함께 용매에 용해되어 전이후금속 칼코겐 화합물을 형성한다. 적합한 예시적인 칼코겐들은 하나 이상의 S, Se 및 Te을 포함하는 화합물을 포함한다. 칼코겐 전구체의 예시로, 티오우레아(thiourea), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ 과 같은 유기 칼코겐화물, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 용액, $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{Te}$ 과 같은 암모늄 칼코겐화물, H_2S , H_2Se 또는 H_2Te 와 같은 수소 칼코겐화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 일 구체예에 있어, 용매는 알코올계 용매일 수 있다. 알코올계 용매는 $\text{R}_1\text{-O-R}_2\text{-OH}$ 일 수 있으며, R_1 은 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 구체적으로 직쇄상 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬기, 보다 구체적으로 직쇄상 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬기이거나, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 분기상 알킬기, 구체적으로 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 의 분기상 알킬기일 수 있다. R_2 는 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기, 구체적으로, 구체적으로 직쇄상 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬렌기, 보다 구체적으로 직쇄상 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬렌기이거나, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 분기상 알킬렌기, 구체적으로 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 의 분기상 알킬렌기일 수 있다.
- [0045] 알코올계 용매의 구체예로, 3-메톡시-1-부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시-1-프로판올, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노아이소프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노아이소부틸 에테르, 1-(1-메틸에톡시)에탄올, 3-(1-메틸에톡시)부탄-1-올, 3-(2,2-다이메틸프로폭시)부탄-1-올, 1-(2,2-다이메틸프로폭시)프로판올, 2-아이소프로폭시프로판-2-올 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 일 구체예에서, 알코올계 용매에 용해되는 전이후금속 전구체 : 칼코겐 전구체의 몰농도 비는 1 : 0.25 내지 3, 구체적으로 1 : 0.5 내지 2, 보다 구체적으로 1 : 0.5 내지 1 인 것이 바람직하다. 전구체의 몰농도 비는 후술하는 광흡수층의 그레인(grain)의 구조에 영향을 준다. 즉, 몰농도 비율에 따라 전구체의 핵 생성 속도(nucleation rate)가 다르게 되어 그레인 형태 및 크기가 달라지게 된다. Sb 전구체와 S 전구체의 경우를 예로 들면, Sb 전구체의 몰농도가 S 전구체의 몰농도 보다 클 경우 Sb-S 본드가 강해지고, C-S 본드가 약하게 되어 빠른 핵 생성 속도를 가지게 되므로, 많은 수의 Sb_2S_3 핵이 생성되게 된다.
- [0047] 전구체 포함 용액은 충분한 시간 동안 교반 후 용액 공정에 의해 전구체 상(phase)으로 기관 상에 도포하는 단계를 거친다. 상기 용액 공정은 공지의 도포 공정이 이용될 수 있고, 구체적으로 스프레이잉(spraying), 스크린 프린팅(screen printing), 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 블레이드(doctor blade) 등의 다양한 방법이 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 원하는 두께 및 균일한 증착층을 형성하기 위해 상기 용액 코팅 단계는 수 회 반복될 수 있다.
- [0048] 용액을 기관 상에 증착한 후 불활성 가스 분위기에서 어닐링(annealing)하는 단계가 더 수행될 수 있다. 상기 불활성 가스 분위기는 질소, 헬륨, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스 분위기일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 어닐링에 따른 온도는 200 내지 400℃, 구체적으로 300 내지 400℃일 수 있고, 어닐링 시간은 10 내지 30분, 구체적으로 15 내지 25분 정도면 무방하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 어닐링 단계를 거치게 되면 도포된 용액으로부터 결정성이 향상된 광산화물질이 형성될 수 있고, 균일화된 광흡수층이 생성되게 된다.
- [0049] 본 발명에 따른 광산화전극은 전이후금속 칼코겐을 포함하는 광흡수층(제1 광흡수층)과 기관 사이에 추가의 제2 광흡수층이 더 형성될 수 있다. 제2 광흡수층은 공지의 광흡수 물질을 사용할 수 있고, 구체적인 예시로 티타늄계, 철계, 텅스텐계 및 바나듐계 원소 중 하나 이상이 산화물 형태로 구성되어 있는 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제2 광흡수층의 전도대는 제1 광흡수층의 전도대 보다 낮게 형성되는 것이 바람직한데, 제1 광흡수층의 전도대 보다 낮을 경우 기관으로 홀(hole)의 이동을 방지하여 전자와 홀의 재결합(recombination)을 차단이 용이하기 때문이다.
- [0050] 일 구체예에서, 제2 광흡수층을 형성하는 단계는 제1 광흡수층을 형성하는 단계 이전에 진행된다. 제2 광흡수층 형성은 티타늄계, 철계, 텅스텐계 및 바나듐계 중 하나 이상의 산화물 원료물질, 바인더 및 용매 물질을 혼합하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액을 기관에 도포하는 단계; 및 건조-열처리하는 단계를 거친다. 상기 도포 단계는 스프레이잉(spraying), 스크린 프린팅(screen printing), 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 블레이드(doctor blade) 등의 다양한 방법이 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열처리 단계는 제1 광흡수층 형성 단계의 어닐링 단계와 동일한 조건에서 수행될 수 있으나, 필요에 따라 생략 후 건조 단계만을 거칠 수 있다.

[0052] 광전기화학 수소 생산 시스템

[0053] 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템은 전해질에 침지된 광산화전극 및 상대전극을 포함한다. 광산화전극은 전술한 광산화전극의 제조 방법에 따라 제조된 전이후금속 칼코겐 화합물을 포함한다. 구체적으로 전도성 기판 및 상기 전도성 기판 상에 형성된 전이후금속 칼코겐 제1 광흡수층을 포함할 수 있다.

[0054] 전술한 바와 같이 전도성 기판의 예로는 FTO, ITO 및 AZO로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 제1 광흡수층의 전이후금속은 Sb, Sn, Bi, Ge 및 Pb에서 선택되는 하나 이상, 칼코겐화물은 S, Se 및 Te에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게 전이후금속 칼코겐화물은 Sb_2S_3 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 일 구체예에서 광산화전극은 기판과 제1 광흡수층 사이에 제2 광흡수층이 더 형성될 수 있다. 제2 광흡수층은 티타늄계, 철계, 텅스텐계 및 바나듐계 원소 중 하나 이상이 산화물 형태로 구성되어 있는 물질일 수 있고, 바람직하게 TiO_2 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2 광흡수층은 광조사에 따라 독자적으로 전자와 홀을 생성하기도 하고, 제1 광흡수층에서 생성된 홀(hole)이 기판으로 이동하는 것을 방지하여 재결합을 막는 역할을 한다. 따라서 제2 광흡수층의 전도대 중 가장 낮은 에너지 준위는 제1 광흡수층의 전도대 중 가장 낮은 에너지 준위 보다 낮게 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0057] 일 구체예에서 광산화전극은 FTO 기판 상에 TiO_2 를 포함하는 제2 광흡수층이 형성되고, 상기 제2 광흡수층 상에 Sb_2S_3 화합물을 포함하는 제1 광흡수층이 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. Sb_2S_3 는 1.6~1.8 eV로 낮은 밴드갭을 가지고 있고, 200nm의 높은 홀 이동도(hole mobility)를 가지고 있어 광전류가 높게 형성될 수 있다. 또한 TiO_2 의 가장 낮은 에너지 준위는 Sb_2S_3 의 가장 낮은 에너지 준위 보다 낮기 때문에 Sb_2S_3 에서 생성된 홀이 기판으로 이동하는 것을 막아 준다.

[0058] 광전기화학 수소 생산 시스템의 광산화전극에서 빛의 조사에 의해 생성된 전자는 상대전극으로 전달되어 수소 이온이 환원되어 수소가 발생하게 된다. 상대전극은 Pt, Au, Ag로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템은 물을 분해하여 수소를 생산할 수 있으나, 물의 경우 1.23 V의 상대적으로 높은 산화 반응 전위가 요구되며, 산화 반응이 4 전자 반응이므로 반응 속도가 느린 단점을 가진다. 이에 본 발명의 수소 생산 시스템은 전해질을 부가적으로 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시예에서 전해질은 요오드 이온, 염소 이온 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 일 구체예에서, 전해질은 요오드 이온을 포함할 수 있다. 요오드 산화 반응은 0.54 V의 상대적으로 낮은 산화 반응 전위가 요구되며, 산화 반응이 2 전자 반응이므로, 반응 속도가 빠른 장점을 가진다. 본 발명에 따른 광전기화학 수소 생산 시스템의 산화 반응, 환원 반응 및 overall 반응식은 아래와 같다.

[0062] 광산화 전극 (Photoanode) : $3I^- + 2h^+ \rightarrow I_3^-$ (산화 반응)

[0063] 상대 전극 (Counter electrode) : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (환원 반응)

[0064] Overall 반응 : $2H^+ + 3I^- \rightarrow H_2 + I_3^-$

[0066] 실시예 및 비교예

[0067] (제조예 1) FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 광산화전극

[0068] 먼저 FTO 기판을 아세톤 상에서 15분 동안 초음파 처리하여 세척한 후 15분 동안 자외선 처리(UV treatment)하여 전도성 기판을 준비하였다.

- [0069] 다음으로, TiO_2 나노입자 페이스트(Sigma Aldrich)를 스크린 프린팅법으로 약 $40\mu\text{m}$ 의 두께로 FTO 기판 위에 적층하였다. 적층 후 오븐에서 60분간 건조하여 TiO_2 가 적층된 FTO 기판을 얻을 수 있었다.
- [0070] 다음으로, 몰농도 4/3M의 SbCl_3 (99.99%, Alfa Aesar, Heysham, UK), 2/3M의 thiourea(순도 제조사)를 2-methoxyethanol(99.5%, Sigma Aldrich, St.Louis) 용매에 용해시켜 혼합하고 2시간 동안 교반하여 전구체 용액을 준비하였다.
- [0071] 상기 전구체 용액을 TiO_2 가 코팅된 FTO 기판 상에 2500rpm에서 25초 동안 스핀 코팅하였다. 동일한 스핀 코팅 과정을 1회 후 기판을 180°C 의 온도에서 3분 동안 건조한 후, 300°C 온도에서 3분 동안 건조 뒤 이 공정을 5회 반복 한 뒤 건조된 기판을 질소 분위기 하 350°C 에서 20분 동안 최종 어닐링 하였다.
- [0073] (제조예 2)
- [0074] 제조예 1에서 SbCl_3 전구체 몰농도를 1 M, thiourea 전구체의 몰농도를 1M로 변경하여, SbCl_3 : thiourea의 몰농도 비를 1:1 로 수행한 것만 차이가 있을 뿐, 제조예 1과 동일한 방법으로 FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 광산화전극을 제조하였다.
- [0076] (제조예 3)
- [0077] 제조예 1에서 SbCl_3 전구체 몰농도를 2/3M, thiourea 전구체의 몰농도를 4/3M로 변경하여, SbCl_3 : thiourea의 몰농도 비를 1:2 로 수행한 것만 차이가 있을 뿐, 제조예 1과 동일한 방법으로 FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 광산화전극을 제조하였다.
- [0079] 도 1은 제조예 1에 따른 FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 광산화전극 제조 방법에 대한 개념도이다. TiO_2 광흡수층의 전도대는 Sb_2S_3 광흡수층의 전도대 보다 낮게 형성되므로, 기판으로 홀이 이동하는 것을 방지하여 전자와 홀의 재결합을 차단할 수 있다.
- [0080] 제조예 1 내지 3의 SbCl_3 : Thiourea 몰농도 비는 각각 2:1, 1:1, 1:2 로 준비되었고, 몰농도 비에 따라 0.5TU (제조예 1), 1TU(제조예 2), 2TU(제조예 3)로 명명하였다. 도 2는 제조예 1 내지 3의 SEM 분석 결과이다. 도식된 바와 같이 2TU에서 0.5TU로 갈수록, 즉 전체 몰농도 기준 SbCl_3 의 함량이 높아질수록 그레인이 작아지고 균일한 코팅층이 형성되는 것을 볼 수 있다. 바람직한 코팅층은 약 0.5TU 인 것을 알 수 있다.
- [0081] 도 3은 제조예 1 내지 3에 이용된 SbCl_3 와 thiourea가 2-methoxyethanol에 용해된 용액과 thiourea만 2-methoxyethanol에 용해된 용액의 라만(Raman) 분석 결과이고, 도 4는 도 3의 분석 결과로부터 Sb-S 결합 세기를 예상할 수 있는 개념도이다. 도 3에서 볼 수 있듯이, SbCl_3 를 용매에 녹였을 때, SbCl_3 가 없는 용액과 비교했을 때 'C-S bond vibration Red shift'가 발생하는 것을 볼 수 있다. 즉, thiourea에 SbCl_3 를 같이 용매에 녹이면 C=S 이중 결합의 특성이 사라지는 것으로 나타났다. 또한 0.5TU에서 2TU로 갈수록, 즉 thiourea의 몰농도 비율이 높아질수록 'C-S bond vibration Blue shift'가 발생하였는데, Sb-S bonding이 약해지고 C-S bonding이 강화되는 것으로 관찰되었다.
- [0082] 도 4는 도 3의 결과를 개념도로 정리하였고, SbCl_3 를 thiourea와 같이 용매에 녹였을 경우, C=S bond의 전자와 N의 전자가 비편재화(delocalization)되어 C=S 이중결합의 특성이 사라진다. SbCl_3 와 thiourea의 비율에서 thiourea의 농도가 높아질수록 많은 수의 thiourea가 Sb 이온을 둘러싸면서 Sb-S bonding이 약해지고, C-S bonding이 강해진다.
- [0083] 도 3의 Raman 결과로부터 도 2의 SEM 분석 결과를 설명하면 다음과 같다. SbCl_3 가 thiourea 보다 많은 경우 (0.5TU 용액), 강한 Sb-S bond와 약한 C-S bond에 의해 전구체 용액의 스핀 코팅 후 열처리 과정에서 빠른 핵 생성 속도를 가지며, 이에 의해 많은 수의 Sb_2S_3 핵이 생성된다. 핵 생성 메커니즘에 따라 전구체 간 bonding이

강하면 핵 생성 속도는 빨라지기 때문이다. 반면 thiourea의 농도가 증가할수록(1TU, 2TU 용액) Sb-S bond가 약해지므로 상대적인 핵 생성 속도가 느려지게 된다. 이러한 결과로 도 5에 제시된 바와 같이 0.5TU 용액에서는 균일하고 thinfilm의 Sb_2S_3 코팅 구조가 형성되었고, thiourea의 농도가 증가할수록(1TU, 2TU) 불균일하고 큰 grain island 구조의 코팅층이 형성되었다.

[0084] 도 6은 최적의 샘플인 0.5TU 용액을 사용한 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ 광산화전극의 (a) XRD, (b) Raman 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과, Sb_2S_3 phase가 불순물과 2차상 없이 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다. 상기 광산화전극에서 (c) 흡수율을 분석하고, (d) Tauc plot 피팅을 수행하여 밴드갭을 측정한 결과, 상기 광산화전극은 1.64 eV의 밴드갭을 가지는 것으로 나타났다.

[0086] (실시예 1) 광전기화학 특성 평가

[0087] 제조예 1에서 준비한 광산화전극을 광전극으로 사용하였다. 전기화학적 측정과 EIS는 potentiostat (SI 1287, Solartron, Leicester, UK)를 사용하여 일반적인 3-전극 시스템에서 수행되었다. 모든 전위는 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat}$ 를 기준으로 변환하였다. KCl 기준 전극 및 Pt 와이어를 사용하였다. 광전기화학 측정은 0.5M H_2SO_4 및 0.1M KI 전해질 수용액에 잠긴 동안 시뮬레이션된 태양광 조명 (AM 1.5G, Newport Corporation)을 사용하였다.

[0089] 도 7은 실시예 1에 따른 광전류 측정 결과이다. 도시된 바와 같이 개시전압 0.18 V_{RHE} , 0.6 V_{RHE} 의 저전압에서 6 mA/cm^2 의 광전류가 검출되었다.

[0090] 도 8은 파장 종속 효율(wavelength-dependent efficiency)을 확인하기 위하여, 실시예 1에 대한 입사 광자의 전류 전환 효율(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)을 측정한 결과이다. 이때, IPCE 분석은 0.6 V vs. RHE에서 수행되었다. 도시된 바와 같이, 실시예 1은 밴드갭 이상 파장 영역(775nm 이하)에서 균일한 IPCE 효율이 검출됨을 확인할 수 있었다.

[0092] (실시예 2)

[0093] 실시예 1에서 제조예 1의 광산화전극을 사용한 대신 제조예 2의 광산화전극을 사용하여 동일한 과정을 수행하였다.

[0095] (실시예 3)

[0096] 실시예 1에서 제조예 1의 광산화전극을 사용한 대신 제조예 3의 광산화전극을 사용하여 동일한 과정을 수행하였다.

[0098] (비교예 1)

[0099] 실시예 1에서 제조예 1의 광산화전극을 사용하면서, KI 전해질이 없는 수용액에서 동일한 과정을 수행하였다.

[0101] (비교예 2)

[0102] 실시예 1에서 제조예 1의 광산화전극을 사용한 대신 기존에 보고된 SnO_2 나노 파티클 상층부에 covalent polymer network 흡수층을 증착한 광산화전극을 사용하여 동일한 과정을 수행하였다.

[0104] 표 1에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2의 밴드갭 측정 결과, 광전류밀도, 최대흡수도 및 광전류전환효율 값을 나타내었다.

표 1

[0106]

밴드갭, 광전류밀도, 최대 흡수도 및 최대 광전류전환효율 결과

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
밴드갭(eV)	1.64	1.65	1.65	1.64	-
광전류밀도 (0.6 V _{RHE})	6 mA cm ⁻²	3 mA cm ⁻²	2 mA cm ⁻²	1.7 mA cm ⁻²	4 mA cm ⁻²
최대 흡수도	70%	69%	68%	70%	-
최대 광전류전환 효율	20%	17%	15%	-	25%

[0107]

표 1에서와 같이 실시예 1의 FTO/TiO₂/Sb₂S₃ 광산화전극의 경우, 측정 개시 전압이 낮고(0.18 V_{RHE}), 저전압(0.6 V_{RHE})에서 6 mA/cm²의 광전류가 검출되는 우수한 성능을 나타내었다. 또한 최대흡수도와 광전류전환효율에서도 우수한 성능을 보였다. 실시예 1의 광전류전환효율의 최대값은 20%로 비교예 2의 25% 보다는 낮은 것으로 측정되었지만, 기존 비교예 2의 광산화전극은 특정 파장대를 벗어나는 경우 광전류전환효율이 급격히 낮아지는 양상을 보인다. 반면 실시예 1의 경우 도 8에서 볼 수 있듯이 전체적인 파장대에서 광전류전환효율 20%를 유지하고 있기 때문에 광전류밀도는 훨씬 더 높게 발현되는 결과를 보였다. 한편, FTO/TiO₂/Sb₂S₃ 광산화전극에서 광전기화학 반응을 통해 전해질내 수소 이온이 환원되어 수소 가스가 생성됨을 확인하였다. 본 발명에 따른 수소 생산 시스템에서 음이온은 요오드 이온을 사용하여 2 전자 반응을 거치므로, 수소 생산 속도가 상대적으로 빠르다는 장점을 가진다. 비교예 1의 결과에서 볼 수 있듯이 요오드 이온이 없는 경우, iodide hole scavenger가 없어 4 전자 반응인 산소 발생 반응이 일어나기 때문에 반응 키네틱이 매우 느려져 전류 밀도가 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

[0108]

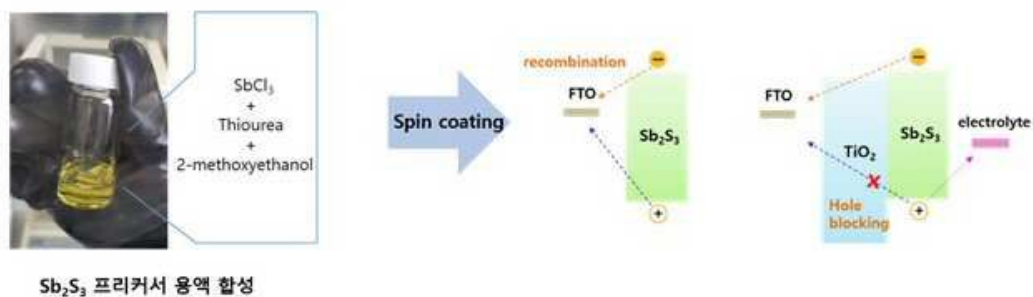
이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 사람이라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0109]

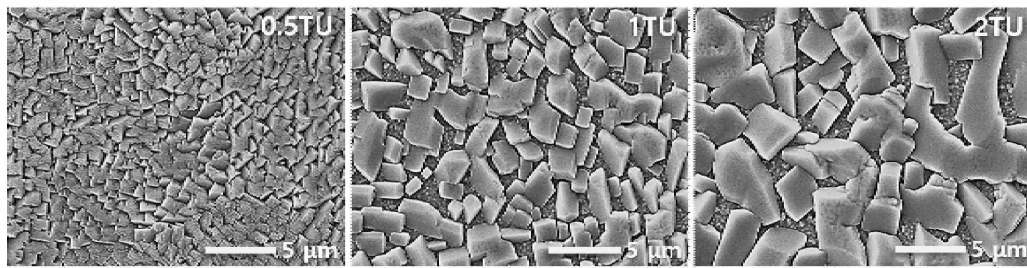
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

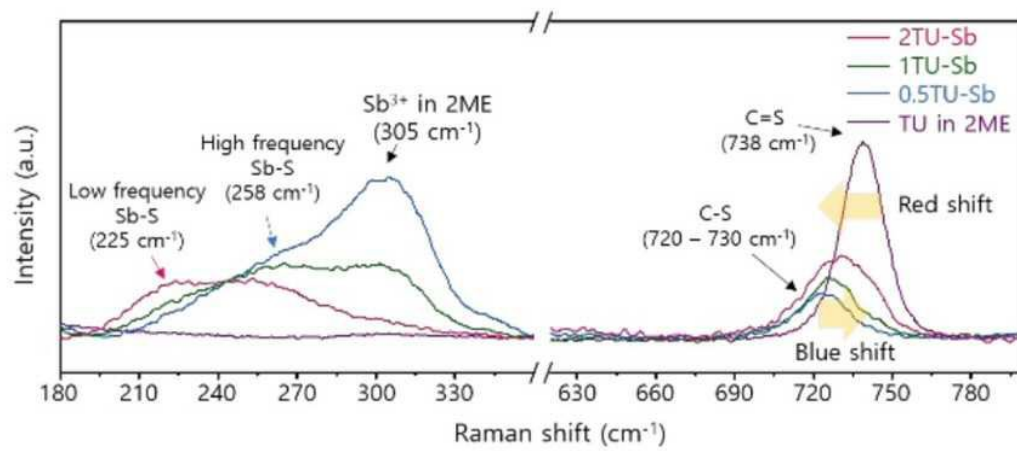
도면1



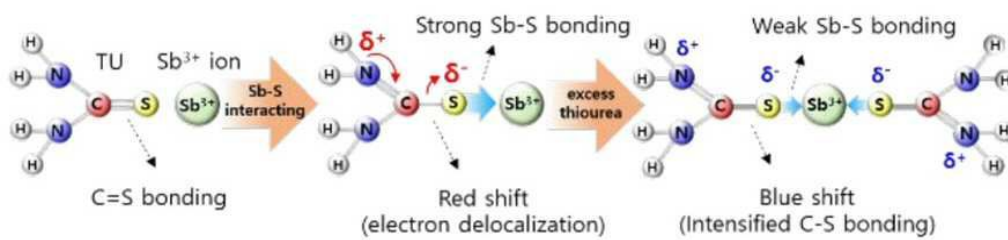
도면2



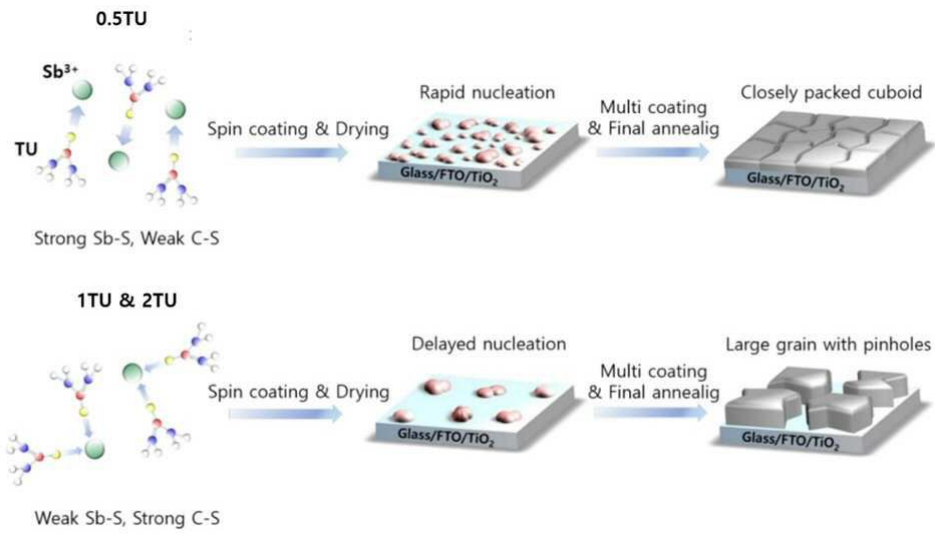
도면3



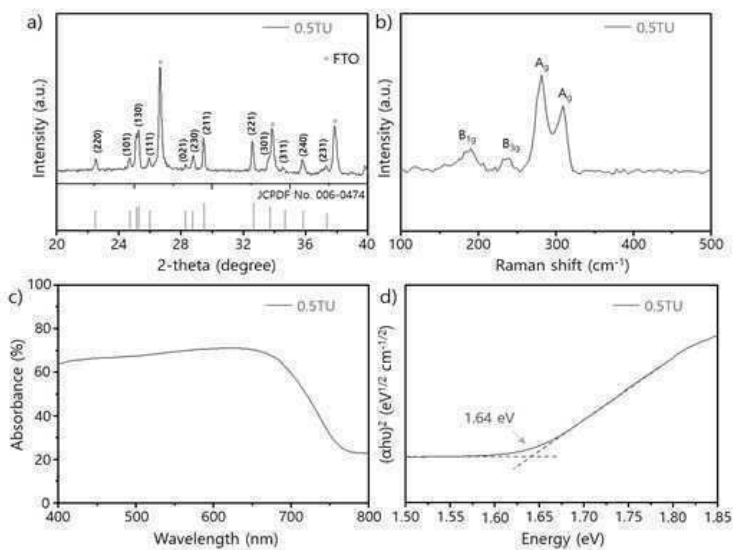
도면4



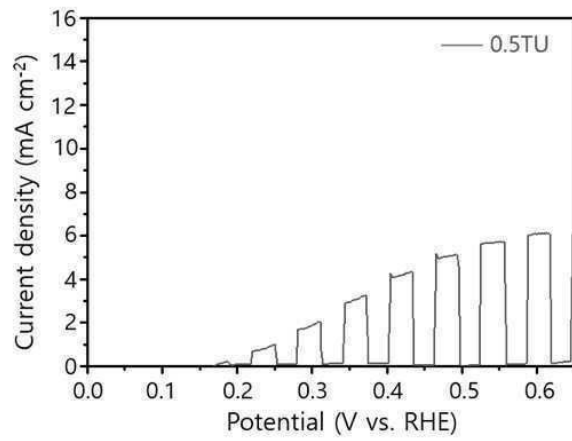
도면5



도면6



도면7



도면8

