



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월23일
(11) 등록번호 10-2512652
(24) 등록일자 2023년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/02 (2021.01) C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/075 (2021.01) C25B 11/091 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01) H10K 30/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C25B 1/02 (2021.01)
C25B 1/55 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0095906
(22) 출원일자 2021년07월21일
심사청구일자 2021년07월21일
(65) 공개번호 10-2023-0014497
(43) 공개일자 2023년01월30일
(56) 선행기술조사문헌
CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. 2018. VOL.335.
231-235 PAGES
KR1020190017284 A
US20200346190 A1
WO2018175594 A1

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
문주호
서울특별시 서초구 반포대로 275 래미안퍼스티지 아파트 115-1101
박재민
서울특별시 서대문구 연희로10길 79-31
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 20 항

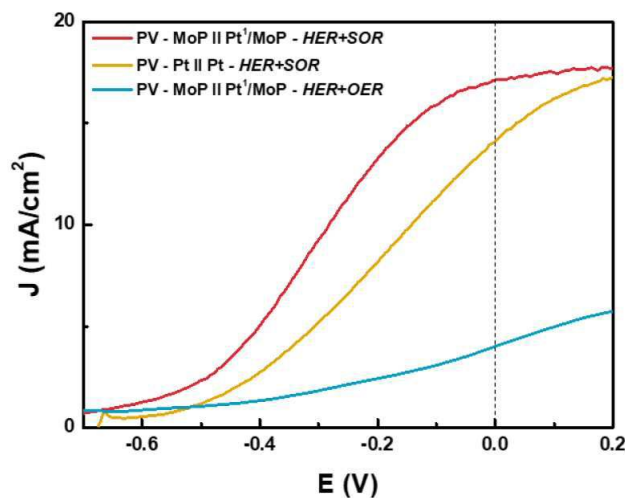
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 수소 생성을 위한 전기화학 셀 및 이를 이용한 태양광 수소 생성 장치

(57) 요약

본 발명은 수소 생성을 위한 전기화학 셀 및 이를 이용한 태양광 수소 생성 장치에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 전기화학 셀은 아황산이온(SO_3^{2-})을 함유하는 전해액; 인화몰리브덴(MoP) 나노입자 및 상기 인화몰리브덴 나노입자의 표면에 분산 결합된 귀금속 나노입자를 수소 생성 반응(HER; hydrogen evolution reaction) 촉매로 함유하는 캐소드; 및 인화몰리브덴(MoP) 나노입자를 아황산염 산화 반응(SOR; sulfite oxidation reaction) 촉매로 함유하는 애노드;를 포함한다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류

C25B 11/075 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 15/08 (2022.01)

H10K 30/10 (2023.02)

Y02E 10/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108142

과제번호 2012R1A3A2026417

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 [대형사업운영지원비](2020-11-0197)그린 솔라링크 연구단(3/3,3
단계)(2012.5.1~2021.2.28)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415169853

과제번호 20012315

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트(R&D)

연구과제명 저가 그린수소용 PVPEC 하이브리드 솔라퓨얼 스테이션 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.09.01 ~ 2021.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

아황산이온(SO_3^{2-})을 함유하는 전해액;

인화몰리브덴(MoP) 나노입자 및 상기 인화몰리브덴 나노입자의 표면에 분산 결합된 귀금속 나노입자를 수소 생성 반응(HER; hydrogen evolution reaction) 촉매로 함유하는 캐소드; 및

인화몰리브덴(MoP) 나노입자를 아황산염 산화 반응(SOR; sulfite oxidation reaction) 촉매로 함유하는 애노드;

를 포함하는 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 캐소드 및 애노드에서 인화몰리브덴 나노입자의 평균 직경은 각각 10^1 나노미터 오더(nm order)이며, 상기 캐소드의 귀금속 나노입자의 평균 직경은 10^0 나노미터 오더(nm order)인 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 귀금속 나노입자의 귀금속은 백금을 포함하는 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 백금의 결정 구조는 입방(cubic) 구조인 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 캐소드의 백금은, X-선 광전자 분석에 의한 Pt 4f 스펙트럼상 Pt^{2+} 피크와 금속성 Pt(metallic Pt) 피크를 갖는 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 캐소드 및 애노드의 인화몰리브덴 나노입자의 인화몰리브덴은 각각, X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼상, 적어도, Mo^{4+} 와 Mo^{6+} 의 피크를 갖는 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 캐소드 및 애노드의 단위 면적 당 인화몰리브덴 질량은 각각, 10 내지 40 mg/cm^2 인 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 수소 생성 반응 촉매에서, 인화몰리브덴으로부터 기인한 몰리브데넘 : 귀금속의 중량비는 100 : 2 내지 10인 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 전해액은 0.1 내지 0.3M 농도의 아황산이온을 함유하는 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 아황산이온은 알칼리금속수산화물 수용액이 이산화황 가스를 흡수하여 알칼리금속의 아황산염으로 전환되어 생성된 수소 생성을 위한 전기화학 셀.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 전해액은 이산화황 가스와 미반응한 알칼리금속수산화물을 더 함유하는 전기화학 셀.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 전해액의 pH는 12.0 내지 13.5인 전기화학 셀.

청구항 13

광의 입사 방향을 전방으로 하여,

전방에 위치하는 태양전지부; 및

후방에 위치하며 상기 태양전지부로부터 전력을 공급받는, 제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 수소 생성을 위한 전기화학 셀;을 포함하는 태양광 수소 생성 장치.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 태양전지부에 구비되는 태양전지는 20% 이상의 광전변환효율을 갖는 태양광 수소 생성 장치.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 태양전지부는 전방에 위치하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수층 및 상기 제1광흡수층보다 후방에 위치하는 실리콘의 제2광흡수층을 포함하는 2터미널 탠덤형 태양전지를 포함하는 태양광 수소 생성 장치.

청구항 16

제 13항에 있어서,

1.5G 태양광 조사 및 비-바이어스(unbiased) 상태에서 10 mA/cm^2 이상의 수소 생산 전류 밀도(H_2 production current density)를 갖는 태양광 수소 생성 장치.

청구항 17

제 13항에 있어서,

상기 전기화학 셀은 서로 이격 위치하는 캐소드와 애노드 및 전해액을 수용하는 내부 수용 공간을 갖는 반응조를 더 포함하며, 상기 반응조에는 수소가스 배출구, 전해액 유입구 및 전해액 배출구가 구비된 태양광 수소 생

성 장치.

청구항 18

제 13항에 따른 태양광 수소 생성 장치; 및

SO₂ 가스를 함유하는 폐가스를 공급받아 알칼리금속수산화물 수용액과 반응시켜 알칼리금속아황산염 수용액을 생성하고, 생성된 알칼리금속아황산염 수용액을 상기 태양광 수소 생성 장치 내 전기화학 셀의 전해액으로 공급하는 이산화황 제거부;

를 포함하는 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 알칼리금속수산화물 수용액에 함유된 알칼리금속수산화물의 몰수는, 폐가스에 함유되어 이산화황 제거부로 공급되는 SO₂ 가스의 몰수를 m으로 하여, 4m내지 10m를 만족하는 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치.

청구항 20

제 18항에 있어서,

상기 알칼리금속수산화물은 소듐수산화물을 포함하는 태양광 수소 생성 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 생성을 위한 전기화학 셀 및 이를 이용한 태양광 수소 생성 장치에 관한 것으로, 상세하게, 상업성이 우수한 저가 무기물 촉매에 기반하며, 보다 작은 에너지로 향상된 수소 생산 효율 및 우수한 내구성을 가지며, 나아가, 태양광과 함께 버려지는 폐기물로부터 수소를 생산할 수 있는 전기화학 셀 및 이를 이용한 태양광 수소 생성 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년 동안 재생 가능 에너지 원에 대한 지속적인 연구와 개발이 이루어지고 있음에도 불구하고, 여전히 화석 연료는 전 세계적인 주 에너지 원이다. 화석 연료 발전소는 저비용으로 안정적으로 전기를 생산할 수 있으나, 화석 연료는 필연적으로 많은 양의 이산화탄소 (CO₂) 및 이산화황 (SO₂) 가스를 생성하여, 돌이킬 수 없는 기후 변화와 대기 오염을 유발한다. 이와 비교하여 수소(H₂)는 저장 가능하며, 연소 중에 CO₂ 및 SO₂를 방출하지 않는 화학 연료이다. 태양광 물 분해 (2H₂O → 2H₂ + O₂)에 의한 H₂ 생성은 유해한 부산물을 생성하지 않는 깨끗한 H₂ 생산 기술이다.

[0003] 그러나, 태양광 물분해 기술은 큰 에너지가 요구되는 산소 발생 반응(OER)이 수반되는 수소 발생 반응(HER)에 기반함에 따라 상업화에 근본적인 한계를 가지고 있다. 반응 역학과 관련된 약 0.5V의 과전위와 함께 열역학적 구동력을 갖기 위해서는 1.23V의 전위가 요구된다. 특히, 산소 발생 반응(OER)에서의 느린 속도와 4-전자 전달 스텝에 의해 전체 수소 생산 속도가 제한되며, 나아가, 수소와 함께 불필요한 산소가 생성됨에 따라, 수소와의 혼합에 의한 폭발을 방지하여야 하는 추가 가스 분리 인프라가 요구된다.

[0004] 아황산염 산화 반응(SOR; sulfite oxidation reaction)은 산소발생반응(OER)을 대신할 수 있는 HER 반응의 짝 반응으로, 하기 반응식 (1) 및 (2)와 같이 열역학적 에너지가 요구되지 않으며, 단지 반응식 (3)의 동적 배리어(kinetic barrier)만이 요구된다.

[0005]
$$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \quad E_{\text{red}}^0 = -0.93 \text{ V vs. NHE} \quad (1)$$

[0006]
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad E_{\text{red}}^0 = -0.83 \text{ V vs. NHE} \quad (2)$$

[0007] $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$ $E_{\text{cell}} = +0.10 \text{ V}$ (3)

[0008] 비록 BiVO_4 광캐소드를 이용하여 SO_3^{2-} 의 광전기화학적 산화에 의한 수소 생성이 입증되었으나, 비-바이어스(unbias) 조건에서는 수소가 생성되지 않는 한계가 있으며, 또한, 낮은 촉매능으로 인해 수소 생산 전류밀도가 상업적 수소 생산의 한계선인 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에는 크게 미치지 못하는 문제가 있고, 원소 황과 SO_4^{2-} 이 생성되는 산성 전해액이 아닌 수소가 생성될 수 있는 알칼리 전해액을 이용해야 함에 따라, 알칼리 전해액에서 장기간 안정적으로 작동 가능해야 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) S. Chen, W. Zhou, Y. N. Ding, G. B. Zhao, J. H. Gao, Energy Fuels, 2020, 34, 9058.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 목적은 우수한 아황산염 산화 반응(SOR) 촉매능 및 수소 생성 반응(HER) 촉매능을 가져, 아황산염으로부터 다량의 수소를 생산할 수 있는 전기화학 셀을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 아황산염을 함유하는 알칼리 전해액에서 안정적으로 촉매능이 유지되어, 장기간 안정적으로 수소를 생산할 수 있는 전기화학 셀을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 장치 외부에서 별도의 전기 에너지 인가 없이, 태양광 발전에 의한 에너지를 통해 상업화 가능한 선을 상회하는 수소가 생산될 수 있는 태양광 수소 생성 장치를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 이산화황의 폐가스를 통해 수소를 생산할 수 있는 전기화학 셀 및 태양광 수소 생성 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 수소 생성을 위한 전기화학 셀은 아황산이온(SO_3^{2-})을 함유하는 전해액; 인화몰리브덴(MoP) 나노입자 및 상기 인화몰리브덴 나노입자의 표면에 분산 결합된 귀금속 나노입자를 수소 생성 반응(HER; hydrogen evolution reaction) 촉매로 함유하는 캐소드; 및 인화몰리브덴(MoP) 나노입자를 아황산염 산화 반응(SOR; sulfite oxidation reaction) 촉매로 함유하는 애노드;를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 캐소드 및 애노드에서 인화몰리브덴 나노입자의 평균 직경은 각각 10^1 나노미터 오더(nm order)이며, 상기 캐소드의 귀금속 나노입자의 평균 직경은 10^0 나노미터 오더(nm order)일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 귀금속 나노입자의 귀금속은 백금을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 백금의 결정 구조는 입방(cubic) 구조일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 캐소드의 백금은, X-선 광전자 분석에 의한 Pt 4f 스펙트럼상 Pt^{2+} 피크와 금속성 Pt(metallic Pt) 피크를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 캐소드 및 애노드의 인화몰리브덴 나노입자의 인화몰리브덴은 각각, X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼상, 적어도, Mo^{4+} 와 Mo^{6+} 의 피크를 가질 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 캐소드 및 애노드의 단위 면적 당 인화몰리브덴 질량은 각각, 10 내지 $40 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 수소 생성 반응 촉매에서, 인화몰리브덴으로부터 기인한 몰리브덴 : 귀금속의 중량비는 100 : 2 내지 10일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 전해액은 0.1 내지 0.3M 농도의 아황산이온을 함유할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 아황산이온은 알칼리금속수산화물 수용액이 이산화황 가스를 흡수하여 알칼리금속의 아황산염으로 전환되어 생성된 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 전해액은 이산화황 가스와 미반응한 알칼리금속수산화물을 더 함유할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 셀에 있어, 상기 전해액의 pH는 12.0 내지 13.5일 수 있다.
- [0026] 본 발명은 상술한 전기화학 셀을 포함하는 태양광 수소 생성 장치를 포함한다.
- [0027] 본 발명에 따른 태양광 수소 생성 장치는 광의 입사 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부; 및 후방에 위치하며 상기 태양전지부로부터 전력을 공급받는, 상술한 수소 생성을 위한 전기화학 셀;을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 수소 생성 장치에 있어, 상기 태양전지부에 구비되는 태양전지는 20% 이상의 광전변환효율을 가질 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 수소 생성 장치에 있어, 상기 태양전지부는 전방에 위치하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수층 및 상기 제1광흡수층보다 후방에 위치하는 실리콘의 제2광흡수층을 포함하는 2터미널 탠덤형 태양전지를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 수소 생성 장치는 1.5G 태양광 조사 및 비-바이어스(unbiased) 상태에서 10 mA/cm^2 이상의 수소 생산 전류 밀도(H_2 production current density)를 가질 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 수소 생성 장치에 있어, 상기 전기화학 셀은 서로 이격 위치하는 캐소드와 애노드 및 전해액을 수용하는 내부 수용 공간을 갖는 반응조를 더 포함하며, 상기 반응조에는 수소가스 배출구, 전해액 유입구 및 전해액 배출구가 구비될 수 있다.
- [0032] 본 발명은 상술한 태양광 수소 생성 장치를 포함하는 폐 가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치를 포함한다.
- [0033] 본 발명에 따른 폐 가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치는 상술한 태양광 수소 생성 장치; 및 SO_2 가스를 함유하는 폐가스를 공급받아 알칼리금속수산화물 수용액과 반응시켜 알칼리금속아황산염 수용액을 생성하고, 생성된 알칼리금속아황산염 수용액을 상기 태양광 수소 생성 장치 내 전기화학 셀의 전해액으로 공급하는 이산화황 제거부;를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐 가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치에 있어, 알칼리금속수산화물 수용액에 함유된 알칼리금속수산화물의 몰수는, 폐가스에 함유되어 이산화황 제거부로 공급되는 SO_2 가스의 몰수를 m으로 하여, 4m내지 10m를 만족할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐 가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치에 있어, 알칼리금속수산화물은 소듐수산화물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 수소 생산을 위한 전기화학 셀은 수소 생성 반응(HER)과 아황산염 산화 반응(SOR)에 의해 수소를 생성하며, 인화몰리브덴 나노입자를 SOR 촉매로, 미량의 귀금속으로 수식된 인화몰리브덴 나노입자를 HER 촉매로 함유함에 따라, 극히 우수한 HER 촉매능과 SOR 촉매능을 갖는다. 이에, 태양전지와 결합하는 경우 외부 전력의 인가 없이 자체적으로 상업화의 기준이 되는 10 mA/cm^2 을 크게 상회하는 수소 생산 전류밀도를 가질 수 있으며, 화석 연료를 소모하는 플랜트에서 발생하는 폐 SO_2 가스로부터 전해액이 제조될 수 있어, 폐 SO_2 가스와 태양광으로 청정 에너지인 수소를 생산할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1(a)는 MoP/PCC 전극, Pt1/MoP/PCC 전극 및 Pt2/MoP/PCC 전극의 X-선 회절 패턴을 측정 도시한 도면이며,
 도 1(b)는 MoP/PCC 전극을 관찰한 저배율 투과전자현미경 관찰사진이며,
 도 1(c)는 도 1(b)의 MoP/PCC 전극에서 SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 측정 도시한 도면이며,
 도 1(d) 및 도 1(e)는 Pt1/MoP/PCC 전극의 HR-TEM(High resolution Transmission Electron Microscopy) 이미
 지이며,
 도 1(f)는 Pt1/MoP/PCC 전극의 TEM-EDS 원소 맵핑 결과를 도시한 도면이며,
 도 2는 X선 광전자 분광 분석을 이용한 MoP/PCC 전극 및 Pt1/MoP/PCC 전극 각각의 Mo 3d 스펙트럼(도 2(a), P
 2p 스펙트럼(도 2(b)) 및 Pt 4f 스펙트럼(도 2(c))를 도시한 도면이며,
 도 3(a)는 전해액별 MoP/PCC 전극을 애노드와 캐소드로 구성한 2전극 시스템에서 전류밀도-전압(J-V)을 측정 도
 시한 도면이며,
 도 3(b)는 전해액별 Pt/PCC 전극을 애노드와 캐소드로 구성한 2전극 시스템에서 전류밀도-전압(J-V)을 측정 도
 시한 도면이며,
 도 4는 MoP/PCC 전극 또는 Pt/PCC 전극의 전기화학적 특성을 측정 도시한 도면이며,
 도 5는 3전극 시스템에서 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극의 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 측정
 결과를 도시한 도면이며,
 도 6은 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극 각각에 대해, 기울기가 Cdl을 나타내는 스캔 속도에 따른 용량성 전류 밀
 도(Capacitive current densities)를 도시한 도면(도 6(a)) 및 ECSA(electrochemical active area) 노말라이즈
 된 Js로 도시된 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 도면(도 6(b))이며,
 도 7은 3전극 시스템을 이용하여 MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 각각에서 HER에 대한 전기
 촉매활성(electrocatalytic activities)을 측정한 결과 및 SOR에 대한 전기촉매활성을 측정한 결과를 도시한 도
 면이며,
 도 8은 Pt1/MoP/PCC전극의 촉매 내구성 테스트 결과를 도시한 도면이며,
 도 9는 내구성 테스트 전/후 Pt1/MoP/PCC전극의 주사전자현미경 관찰사진이며,
 도 10은 pt1/MoP/PCC 전극을 이용한 3전극 시스템에서, 시간에 따른 수소 생성량을 CG를 통해 검출한 결과를 도
 시한 도면이며,
 도 11은 수소 생성 전기화학 셀과 결합되는 2터미널 페로스카이트-Si 탠덤형 태양전지의 구조를 도시한 일 사시
 도(도 11(a)) 및 제조된 탠덤형 태양전지의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진(도 11(b))을 도시한 도면이며,
 도 12는 MoP 전극(애노드)과 Pt1/MoP/PCC 전극(캐소드)을 이용하여 HER과 SOR에 의해 수소를 생성하는 전기화학
 셀과 2터미널 구조의 페로스카이트-Si 탠덤형 태양전지(PV)를 이용하여 제조된 태양광 수소 생성 장치의 구조를
 도시한 모식도이며,
 도 13은 HER 및 SOR이 발생하는 MoP || Pt1/MoP, HER 및 SOR이 발생하는 Pt || Pt, HER 및 OER이 발생하는 MoP ||
 Pt1/MoP의 전류밀도-전압(J-V) 및 AM 1.5G 조건에서 탠덤형 태양전지에서의 전류밀도-전압(J-V)을 각각 측정하
 여 도시한 도면이며,
 도 14는 탠덤형 태양전지와 MoP || Pt1/MoP를 연결하여 제조된 태양광 수소 생성 장치(PV-MoP || Pt1/MoP)의 전류밀
 도-전압 곡선을 도시한 도면이며,
 도 15는 PV-MoP || Pt1/MoP의 장기 안정성 테스트 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 전기화학 셀 및 태양광 수소 생성 장치를 상세히 설명한다. 다음에
 소개되는 도면들은 당업자에게 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 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0039] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0040] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0041] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0042] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0043] 본 발명에 따른 수소 생성을 위한 전기화학 셀은 수소 발생 반응(HER; hydrogen evolution reaction)의 짝 반응으로 아황산염 산화 반응(SOR; sulfite oxidation reaction)을 갖는 전기화학 셀이다.
- [0044] 본 발명에 따른 전기화학 셀은 아황산이온(SO_3^{2-})을 함유하는 전해액; 인화몰리브덴(MoP) 나노입자 및 인화몰리브덴 나노입자의 표면에 분산 결합된 귀금속 나노입자를 수소 생성 반응 촉매로 함유하는 캐소드; 및 인화몰리브덴(MoP) 나노입자를 아황산염 산화 반응 촉매로 함유하는 애노드;를 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따른 전기화학 셀은 인화몰리브덴 나노입자를 SOR 촉매로 함유하는 애노드에 의해 현저하게 향상된 SOR 활성을 가질 수 있으며, 인화몰리브덴 나노입자와 함께 인화몰리브덴의 표면에 수식된 귀금속을 HER 촉매로 함유하는 캐소드에 의해 강알칼리 전해액에서도 우수한 HER 촉매 활성을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전기화학 셀은 50시간 동안 지속적으로 수소 생성 반응이 수행되어도, 촉매능의 열화가 실질적으로 발생하지 않는 극히 우수한 내구성을 갖는다. 또한, 우수한 HER 활성과 SOR 활성에 의해 상업적 수소 생산의 한계선을 상회하는 극히 높은 수소 생산 전류밀도를 가질 수 있으며, 나아가, 전기화학적 분해에 의한 수소 생성시 요구되는 과전압이 낮아, 별도의 전압 인가 없이 태양광에 의해 발전된 전력에 의해서도 상업적 수소 생산의 한계선을 상회하는 수소 생산 전류밀도가 확보될 수 있다.
- [0046] 이하, 캐소드에 함유된 인화몰리브덴 나노입자를 제1인화몰리브덴 나노입자로, 애노드에 함유된 인화몰리브덴 나노입자를 제2인화몰리브덴 나노입자로 특별히 한정되어 서술되지 않는 한, 인화몰리브덴 및 인화몰리브덴 나노입자 관련 설명은 캐소드 및 애노드 각각에 모두 적용된다. 공정적으로, 인화몰리브덴 나노입자를 함유하는 애노드의 인화몰리브덴 나노입자 표면에 귀금속을 수식하는 공정을 통해 캐소드가 제조될 있다. 이는 전기화학 셀의 상업적 생산시 애노드와 캐소드의 전극 생산 공정의 실질적으로 동일하되, 단지 애노드 생산 공정에 귀금속 수식 공정이 추가되는 것으로, 전기화학 셀의 전극(애노드 및 캐소드)이 제조될 수 있음을 의미하는 것이다. 저가의 인화몰리브덴 기반의 전극 및 크게 단순화된 전극 생산 공정은 전기화학 셀의 상업화에 매우 유리하다.
- [0047] 일 구체예에서, 인화몰리브덴 나노입자의 평균 직경은 10^1 나노미터 오더(nm order) 수준일 수 있다. 상세하게, 인화몰리브덴 나노입자의 평균 직경은 10 내지 90nm, 10 내지 80nm, 20 내지 70nm 또는 30 내지 60nm 일 수 있다. 10^1 나노미터 오더 수준의 미세한 인화몰리브덴 입자는 보다 넓은 촉매 활성 면적을 제공하여 유리하나, 반드시 이러한 크기에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 일 구체예에서, 캐소드 및 애노드는 각각 전도성 기재를 더 포함할 수 있으며, 인화몰리브덴 나노입자는 전도성 기재에 코팅된 상태일 수 있다. 전도성 기재는 넓은 비표면적을 제공하고 전기화학 셀의 동작시 화학적 및 전기화학적으로 안정한 도전체이면 족하다. 실질적인 일 예로, 전도성 기재는 다공성 카본 클로스(porous carbon cloth), 카본 페이퍼(carbon paper), 활성탄소(activated carbon)등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 구체적으로, 캐소드 및 애노드는 각각 전도성 기재 표면에 인화몰리브덴 나노입자들이 서로 불규칙하게 붙어 거시적으로 막 형태를 이루되 인화몰리브덴 나노입자간 빈 공간에 의해 다공성을 갖는 코팅층을 포함할 수 있다.

- [0050] 일 구체예에서, 캐소드는 전도성 기재; 전도성 기재의 표면에 코팅된 인화몰리브덴 나노입자; 및 인화몰리브덴 나노입자의 표면에 분산 결합된 귀금속 나노입자를 포함할 수 있다. 미량의 귀금속으로 인화몰리브덴 나노입자 표면에 균일하게 수식될 수 있도록, 귀금속 나노입자의 평균 직경은 10^0 나노미터 오더(nm order), 구체적으로 1 내지 9nm, 1 내지 7nm, 1 내지 5nm 또는 1 내지 4nm일 수 있다.
- [0051] 유리한 일 예에서, 귀금속 나노입자의 귀금속은 백금을 포함할 수 있다. 인화몰리브덴 표면에 백금이 수식되는 경우, 인의 높은 전기음성도에 의해 Pt에서 MoP의 인(P) 원자로 전자 밀도(electron density)의 이동이 발생한다. 이는 인(P)과 백금(Pt)이 각각 강한 양성자와 수소화물 수용체로 기능함을 의미하며, 이를 통해 HER 과정에서 더 많은 활성 부위를 제공함과 동시에 HO-H 결합의 절단을 촉진할 수 있어, 강알칼리의 전해질 내에서도 현저하게 우수한 HER 활성을 가질 수 있다.
- [0052] 나노입자상의 인화몰리브덴 표면에 수식된 백금 나노입자는, 인화몰리브덴과의 전기적 상호작용에 의해, X-선 광전자 분석에 의한 Pt 4f 스펙트럼상 Pt^{2+} 피크와 금속성 Pt(metallic Pt) 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, Pt^{2+} 피크의 최대 피크 강도를 I_{2+} 로, 금속성 Pt 피크의 최대 피크 강도를 I_{metal} 로 할 때, I_{2+}/I_{metal} 은 0.50 내지 1.00, 실질적으로 0.60 내지 0.95일 수 있다.
- [0053] 캐소드 및 애노드의 인화몰리브덴은 각각, X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼상, 적어도, Mo^{4+} 피크와 Mo^{6+} 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, 인화몰리브덴은 Mo 3d 스펙트럼상 Mo^{4+} 피크의 최대 강도를 I_{4+} 로, Mo^{6+} 피크의 최대 강도를 I_{6+} 로 할 때, I_{6+}/I_{4+} 이 0.4 내지 0.9, 실질적으로 0.5 내지 0.8일 수 있다. Mo^{4+} 피크와 Mo^{6+} 피크는 인화몰리브덴 나노입자가 MoO_x 로 표면산화된 상태임을 의미하는 것이다.
- [0054] 나아가, 제1인화몰리브덴(캐소드의 인화몰리브덴)은 X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼상, Mo^{4+} 피크와 Mo^{6+} 피크 이외의 피크가 존재하지 않을 수 있다. 즉, 제1인화몰리브덴은 인화몰리브덴 나노입자 표면 전 영역이 산화된 상태일 수 있다.
- [0055] 반면, 제2인화몰리브덴(애노드의 인화몰리브덴)은 X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼상, Mo^{4+} 피크와 Mo^{6+} 피크와 함께, Mo-P 결합에 의한 피크를 가질 수 있다. 이때, Mo-P 결합에 의한 피크의 최대 강도를 I_{MoP} 로 할 때, I_{MoP}/I_{4+} 은 0.3 내지 0.5일 수 있다. 즉, 제2인화몰리브덴 나노입자는 산화된 표면 영역과 산화되지 않은 표면 영역이 공존하는 상태일 수 있다.
- [0056] 또한, X-선 광전자 분석에 의한 Mo 3d 스펙트럼에서, 제1인화몰리브덴(캐소드의 인화몰리브덴)과 제2인화몰리브덴(애노드의 인화몰리브덴)간 Mo^{4+} 피크, Mo^{6+} 피크 또는 Mo^{4+} 피크와 Mo^{6+} 피크의 피크 중심이 서로 상이하며, 동일 피크(Mo^{4+} 피크, Mo^{6+} 피크) 기준 2 내지 5eV 수준의 피크 쉬프트가 존재할 수 있다. 이는 귀금속에 의해 인화몰리브덴이 수식되며, Mo와 귀금속간 전자적 상호 작용이 발생하며 인화몰리브덴의 전자 구조가 변경됨에 기인한 것이다.
- [0057] 일 구체예에서, 나노입자상의 인화몰리브덴과 귀금속, 유리한 일 예에 따라 인화몰리브덴과 백금은 각각 결정질일 수 있다. 결정질의 인화몰리브덴과 귀금속은 촉매 내구성을 향상시킬 수 있어 유리하다. 실질적인 일 예로, 인화몰리브덴은 헥사고날(hexagonal) 구조의 결정질일 수 있으며, 백금은 입방(cubic) 구조의 결정질일 수 있다.
- [0058] 일 구체예에서, 캐소드 및 애노드의 단위 면적 당 인화몰리브덴 질량(전도성 기재의 단위 면적당 코팅된 인화몰리브덴 나노입자의 질량)은 10 내지 40 mg/cm^2 , 구체적으로 15 내지 30 mg/cm^2 , 보다 구체적으로 20 내지 30 mg/cm^2 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 일 구체예에서, 캐소드에 구비되는 HER 촉매에서, 인화몰리브덴으로부터 기인한 몰리브데늄 : 귀금속의 중량비는 100 : 2 내지 10, 유리하게 100 : 2 내지 7, 보다 유리하게 100 : 3 내지 5일 수 있다. 가장 유리한 일 예에 따르는 경우, 100 : 3 내지 5 수준의 극미량의 귀금속 수식만으로, 인화몰리브덴만으로는 부족한 HER 촉매 활성이 실질적으로 Pt에 버금가거나 이를 능가할 수준으로 향상될 수 있다.

- [0060] 일 구체예에서, 전기화학 임피던스 분광 분석(1.25 V vs. RHE 조건)에 의한 애노드의 Rct(charge transfer resistance)는 10Ω 이하, 구체적으로 5 내지 9Ω, 보다 구체적으로 5 내지 8.5Ω일 수 있다.
- [0061] 일 구체예에서, 캐소드 및 애노드의 타펠 기울기는 각각 100mA/dec 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 90 내지 100mA/dec일 수 있다.
- [0062] 일 구체예에서, 캐소드는 HER에 의한 100mA/cm² 수소 생산 전류 밀도에 요구되는 과전위(overpotential)가 100 내지 130mV, 구체적으로 100 내지 125mV일 수 있다. 또한, 캐소드의 HER 패러데이 효율은 90% 이상일 수 있다.
- [0063] 일 구체예에서, 전해액은 0.1 내지 0.3M 농도의 아황산이온을 함유할 수 있다. 이러한 농도는 HER 촉매와 SOR 촉매의 촉매능이 최대로 발현될 수 있어 유리하다. 전해액은 수계 전해액일 수 있으며, 전해액 내 아황산이온은 알칼리 금속의 아황산염에 의한 것일 수 있다.
- [0064] 유리한 일 예에 있어, 전해액 내 아황산이온은 알칼리금속수산화물 수용액이 이산화황 가스를 흡수하여 알칼리 금속의 아황산염으로 전환되어 생성된 것일 수 있다. 보다 유리한 일 예에 있어, 전해액은 알칼리금속수산화물 수용액을 이용하여 이산화황 가스를 포함하는 폐 가스의 이산화황 가스를 흡수함으로써 제조된 것일 수 있다. 이에, 일 구체예에 따른 전기화학 셀은 이산화황을 함유하는 폐 가스로부터 수소를 생성하는 전기화학 셀일 수 있다. 이때, 알칼리금속수산화물 수용액에 의한 이산화황 가스의 흡수는 반응식 2MOH(M=알칼리 금속)+ SO₂ → M₂SO₃ + H₂O 에 따른 것일 수 있다. 실질적인 일 예로, 알칼리금속수산화물은 소듐수산화물일 수 있으며, 알칼리 금속의 아황산염은 아황산소듐염일 수 있다.
- [0065] 보다 유리한 일 예에 따라, 전해액이 폐 이산화황 가스가 알칼리금속수산화물 수용액에 흡수되어 생성된 폐가스 처리액인 경우, 전해액은 이산화황 가스와 미반응한 알칼리금속 수산화물을 더 함유할 수 있다. 실질적인 일 예로, 전해액은 전해액에 함유된 아황산이온의 몰수를 m으로 할 때, 2m 내지 8m의 알칼리금속 수산화물을 함유할 수 있다.
- [0066] 일 구체예에서, 전해액은 pH가 12.0 내지 13.5, 구체적으로 12.5 내지 13.5의 강알칼리성 전해액일 수 있다.
- [0067] 일 구체예에서, 전기화학 셀은 서로 이격 위치하는 캐소드와 애노드 및 전해액을 수용하는 내부 수용 공간을 갖는 반응조를 더 포함할 수 있다. 이때, 반응조에는 수소가스 배출구, 전해액 유입구 및 전해액 배출구가 구비될 수 있다. 수소가스 배출구는 반응조 상부에 위치할 수 있으며, 전해액 유입구 및 전해액 배출구는 각각 반응조 하부에 위치할 수 있다. 전해액 유입구를 통한 전해액의 공급 및 전해액 배출구를 통한 전해액의 배출은 전기화학 셀이 작동하는 중 연속적으로 또는 일정 시간 간격으로 간헐적으로 이루어질 수 있다.
- [0068] 상술한 바와 같이, 전기화학 셀은 HER과 SOR에 의해 수소를 생성할 수 있다. 이에 따라, 전기화학 셀에서 생성되는 가스상은 수소 뿐일 수 있으며, 종래 HER과 OER에 의한 수소 생성시와는 달리 산소가 생성되지 않는다. 이에, 전기화학 셀은 산소와 수소가 혼합되지 않도록 분리시키는 통상의 가스 분리 멤브레인이 요구되지 않으며, 가스 분리를 위한 별도의 부재가 구비되지 않을 수 있다. 이에, 반응조의 상측에 내부 수용 공간에서 전해액에 잠기지 않은 공간과 통공되도록 뚫린 통공으로 수소 가스 배출구가 형성되면 족하다.
- [0069] 본 발명은 태양광을 흡수하여 전력을 생성하는 태양전지부와 상술한 수소 생성을 위한 전기화학 셀이 결합된 태양광 수소 생성 장치를 포함한다. 이에, 태양광 수소 생성 장치는 앞서 전기화학 셀 관련 상술한 내용을 모두 포함한다.
- [0070] 본 발명에 따른 태양광 수소 생성 장치는 광의 입사 방향을 전방으로 하여, 전방에 위치하는 태양전지부; 및 후방에 위치하며 태양전지부로부터 전력을 공급받는, 상술한 전기화학 셀;을 포함한다.
- [0071] 태양전지부는 광전 효과에 의해 태양광을 흡수하여 전기 에너지를 생성하는 태양전지를 포함할 수 있으며, 태양전지에서 생성된 전기 에너지는 전기화학 셀에 인가될 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 태양광 수소 생성 장치는 장치 외부에서 전력(전압 또는 전류)를 공급하지 않고, 장치에 조사되는 태양광에 의해 수소가 생성될 수 있다.
- [0072] 일 구체예에서, 태양전지부의 태양전지는 광전변환효율(PCE)이 20% 이상, 구체적으로 22% 이상, 24% 이상 또는 26% 이상일 수 있으며, 실질적으로 35% 이하일 수 있다. 태양전지부의 태양전지가 상술한 광전변환효율을 갖는 경우, 외부에서 장치로 전기 에너지가 공급되지 않는 상태(unbiased)에서 AM 1.5G의 태양광 조사로 10mA/cm² 이상, 구체적으로, 12mA/cm², 14mA/cm², 16mA/cm² 또는 17mA/cm² 이상의 수소 생산 전류 밀도를 가질 수 있다. 이때, 실질적인 수소 생산 전류 밀도의 상한은 25mA/cm² 이하일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 수

소 생산 전류 밀도는 상업적 수소 생산 기준선을 크게 상회한다. 이에, 태양광 수소 생성 장치는 장치 외부로부터 전력을 공급받지 않을 수 있으며, 단지 태양광 조사에 상업적 수소 생산 장치를 실현할 수 있는 기준선인 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 를 넘어서는 수소 생산 전류 밀도를 가질 수 있다.

[0073] 태양전지부에 구비되는 태양전지의 실질적인 일 예로, 태양전지는 2터미널 탠덤형 태양전지일 수 있으며, 2터미널 탠덤형 태양전지는 전방(광 입사 방향 기준 전방)에 위치하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 제1광흡수층과 후방에 위치하는 실리콘의 제2광흡수층을 포함하는 탠덤형 태양전지일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 2터미널 탠덤형 태양전지의 구체적인 일 예로, 하부 제1도전형(일 예로, n형) 실리콘 웨이퍼; 실리콘 웨이퍼 상 위치하며 제2도전형(일 예로, p형) 비정질 실리콘층; 비정질 실리콘층 상에 위치하는 제결합 층; 제결합 층 상에 위치하는 정공전달층; 정공전달층 상에 위치하는 페로브스카이트 화합물 광흡수층; 페로브스카이트 화합물 광흡수층 상에 위치하는 전자전달층;을 포함할 수 있으며, 실리콘 웨이퍼의 후면에 위치하는 후면 전극과 전자전달층의 상면에 위치하는 전면 전극을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 실리콘-페로브스카이트 화합물의 2터미널 탠덤 구조는 20% 이상, 실질적으로 26% 이상의 광전변환효율이 구현되며 용이하게 저가로 제조 가능한 2터미널 탠덤형 태양전지의 일 예일 뿐, 본 발명이 구체 태양전지의 종류나 구조에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0074] 본 발명은 상술한 태양광 수소 생성장치를 포함하는 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치를 포함한다. 본 발명에 따른 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치에서 태양광 수소 생성 장치는 앞서 상술한 바와 유사 내지 동일하며, 이에, 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치는 앞서 상술한 태양광 수소 생성 장치 관련 내용을 모두 포함한다.

[0075] 본 발명에 따른 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치는 앞서 상술한 태양광 수소 생성 장치; 및 SO_2 가스를 함유하는 폐가스를 공급받아 알칼리금속수산화물 수용액과 반응시켜 알칼리금속아황산염 수용액을 생성하고, 생성된 알칼리금속아황산염 수용액을 태양광 수소 생성 장치 내 전기화학 셀의 전해액으로 공급하는 이산화황 제거부;를 포함할 수 있다.

[0076] 알려진 바와 같이, 화석연료는 주로 NO_x 와 SO_2 의 오염물질을 발생시키며, SO_2 배출의 엄격한 관리에도 불구하고 매년 5천만톤에 이르는 SO_2 가 대기중으로 방출되고 있다. 대기중 방출되는 SO_2 의 양은 실질적으로 연간 요구되는 H_2 가스에 대한 연간 수요(약 7천만톤)에 상응한다.

[0077] 본 발명에 따른 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치는 배출 수준이 엄격히 관리되고 처리되어야 하는 SO_2 폐가스를 알칼리금속수산화물 수용액으로 흡수하여 SO_2 폐가스를 전기화학 셀의 전해액으로 전환시킬 수 있으며, SO_2 폐가스에 의해 생성되는 전해액을 공급받아, 외부 전력 공급 없이 단지 장치에 조사되는 태양광으로 상업화 가능한 수준을 넘어서는 다량의 수소 에너지를 생산할 수 있다. 또한, 수소 생산에 기 사용된 전해액(전해액 배출구를 통해 배출되는 폐전해액)에 함유되는 알칼리금속아황산염은 독성이 없으며 다양한 산업분야에 원료로 사용될 수 있고, 나아가, 이중 바이폴라 멤브레인(heterogeneous bipolar membrane)을 이용한 전기투석을 통해 황산과 알칼리금속 수산화물로 전환될 수 있다. 즉, 폐전해액으로부터 SO_2 폐가스 흡수에 사용되는 원료 물질인 알칼리금속 수산화물과 유용 물질인 황산이 생산될 수 있다.

[0078] 일 구체예에 있어, 폐가스는 화석 연료를 이용하는 플랜트(일 예로, 화력 발전 플랜트)에서 발생하는 SO_2 가스를 함유하는 폐가스일 수 있으며, 화석 연료를 이용하는 플랜트에서 발생한 SO_2 가스를 함유하는 폐가스가 이산화황 제거부에 공급될 수 있다. 이에, 이산화황 제거부 및 태양광 수소 생성 장치는 화석 연료를 이용하는 플랜트 인근 또는 플랜트 시설 내에 통합되어 위치할 수 있다. 이산화황 제거부로 공급되는 폐가스의 구체 공급 방법(연속 공급/배치식 불연속 공급)이나 공급 형태(일 예로 버블링)등은 폐가스에 함유된 SO_2 가 용이하고 완전하게 알칼리금속아황산염으로 전환될 수 있는 방법이나 형태면 족하다.

[0079] 일 구체예에서, 이산화황 제거부의 알칼리금속수산화물 수용액에 함유된 알칼리금속수산화물의 몰수는, 폐가스에 함유되어 이산화황 제거부로 공급되는 SO_2 가스의 몰수를 m으로 하여, 4m내지 10m를 만족할 수 있다. 이때, m은 처리(제거)되어야 할 SO_2 가스의 몰수에 상응할 수 있음은 물론이다. 이에 의해, 이산화황 제거부에서 m몰의 아황산 이온을 함유하며 2m 내지 8m몰의 알칼리금속수산화물을 함유하는 수용액이 생성되어, 태양광 수소 생성 장치 내 전기화학 셀의 전해액으로 공급될 수 있다.

- [0080] 일 구체예에서, 이산화황 제거부의 알칼리금속 수산화물은 소듐 수산화물을 포함할 수 있으며, 이산화황 제거부에서 SO₂ 가스를 흡수하여 생성되는 알칼리금속아황산염은 소듐아황산염일 수 있고, 이산화황 제거부에서 소듐수산화물과 소듐아황산염을 함유하는 수용액이 생성되어 전기화학 셀로 공급될 수 있으며, 전기화학 셀의 폐전해액은 황산나트륨을 함유할 수 있다.
- [0081] 이하에서, X-선 회절(XRD) 패턴은 Cu K α 방사선을 사용하는 Rigaku MiniFlex 600 회절계를 이용하여 측정되었다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 매핑을 사용한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석은 JEOL JEM-2100F 기기를 사용하여 수행되었다. 표면 화학 분석은 K-alpha + 장비를 사용하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 수행되었다. 각 촉매의 원소 조성은 ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)(Jobin Yvon Ultima 2)에 의해 측정되었다. HPLC(High-performance liquid chromatography)(1260 Infinity, Agilent, USA)를 이용하여 전해질 내 SO₃²⁻/SO₄²⁻의 농도를 측정하였다.
- 태양전지(PV; photovoltaic cell)의 전류 밀도-전압 (J-V) 곡선은 시뮬레이션된 AM 1.5G 조명(100mWcm⁻², Oriel Sol3A Class AAA Solar Simulator, Newport) 하에서 측정되었다. 전기화학적 측정은 전위차계(SI 1287, Solartron, Leicester, UK)를 사용하여 통상의 2 전극 및 3 전극 구성으로 수행되었다. Ag/AgCl/KCl (포화) 전극과 코일 형 Pt 와이어를 각각 기준 및 카운터 전극으로 사용했다. J-V 곡선의 스캔 속도는 5mVs⁻¹이었다. 전류는 보정되지 않았으며 전해질에서의 저항 손실을 포함한다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)는 전위차계 (1287A, Solartron)를 사용하여 AC 진폭이 10mV로 1.25V(vs. RHE, RHE=reversible hydrogen electrode) 및 300kHz-1Hz의 주파수 범위에서 크로노암페어 측정(chronoamperometry measurements)중에 수행되었다. 가스 생성물 분석은 GC(gas chromatography) (6500GC 시스템, YL Instruments, 한국)를 통해 수행되었다. 전체적인 광 도움 전기 분해(photoassisted electrolysis) 동안 각 태양전지는 N₂ 분위기 하에서 온도 조절 스테이지(LTS420E-PB4, Linkam, USA)와 접촉되었다. 태양전지의 표면 온도는 1SUN 조건에서 15℃로 유지되었다.
- [0082] 도 1은 전도성 기재인 PCC(porous carbon cloth)에 MoP를 형성한 전극(MoP/PCC 전극) 및 PCC에 MoP를 형성한 후 MoP 표면에 Pt를 형성한 전극(Pt1/MoP/PCC 전극 또는 Pt2/MoP/PCC 전극)의 X-선 회절 패턴(도 1(a)), 투과 전자현미경 관찰사진(도 1(b)~도 1(e)), 투과전자현미경-에너지 분산 X선 분광 분석을 이용한 원소 맵핑 결과(도 1(f))를 도시한 도면이다.
- [0083] 상세하게, MoP/PCC 전극은 MoO₃/PCC 전극을 열적 인산화하여 제조되었다. MoO₃/PCC 전극은 전기 펄스 장비(NTi-10C, Nano Technology Inc)를 이용하여 Mo 와이어(Nano Technology Inc.)를 전기적 폭발(electrical explosion)시켜 MoO₃ 분말을 제조한 후, MoO₃ 분말 분산액을 PCC에 딥 코팅하여 제조되었다. 이후, 관로(석영관을 사용함) 내 MoO₃/PCC 전극을 가열 구역(heat zone)에 배치하고 NaH₂PO₂ · 2H₂O(2g)를 상류 구역(upstream zone)에 배치한 후, Ar/H₂(5 vol%) 가스가 흐르는 분위기에서 400℃로 2 시간 동안 가열하였다. 이후, 관로의 온도를 600 ℃로 높이고 NaH₂PO₂ · 2H₂O가 가열 구역에 위치하도록 석영관을 이동시켜 PH₃ 가스를 생성하며 2 시간 동안 가열하여 MoP/PCC 전극을 제조하였다.
- [0084] Pt/MoP/PCC 전극은 동일하게 제조된 MoP/PCC 전극의 에어로빅 알코올 산화 공정(aerobic alcohol oxidation process)을 통해 제조되었다. 상세하게, 0.2M 농도의 NaOH 수용액에 Pt 소스인 H₂PtCl₆ · 6H₂O 52.8 mg을 첨가한 액을 MoP/PCC 전극에 가하여 MoP/PCC 전극에 Pt를 수식하였다. 제조된 Ptx(x=1 또는 2)/ MoP/PCC 전극을 탈이온수와 에탄올로 수회 세척하고 90℃ 진공 오븐에서 6시간 건조시켰다. 이때, Pt2/MoP/PCC 전극은 Pt1/MoP/PCC보다 Pt 로딩량이 3배가 되도록 제조한 전극이다.
- [0085] Pt/PCC 전극은 MoP/PCC 전극 대신 베어 PCC 기판을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 Pt를 수식하여 제조되었다.
- [0086] ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 분석을 통해 제조된 Ptx(x=1 또는 2)/ MoP/PCC 전극에서 조성을 분석한 결과, Pt1/MoP/PCC 전극의 경우 Mo 71.13wt%, P 24.00wt%, 및 Pt 4.88wt%의 전극물질층이 형성되었음을 확인하였으며, Pt2/MoP/PCC 전극의 경우 Mo 56.45wt%, P 21.47wt% 및 Pt 22.08wt%의 전극물질층이 형성됨을 확인하였다.
- [0087] 도 1(a)는 MoP/PCC 전극, Pt1/MoP/PCC 전극 및 Pt2/MoP/PCC 전극의 X-선 회절 패턴을 측정 도시한 도면이다. 도 1(a)의 최 하단에 도시한 JCPDS 카드번호 87-0640(도 1(a)의 Pt#87-0640, 면심입방구조, Face centered

cubic structure), 및 24-0771(도 1(a)의 MoP#24-0771, 헥사고날 구조, hexagonal structure)에 따른 X-선 회절 패턴을 통해 알 수 있듯이, MoP/PCC 전극의 경우, 2θ 약 26° 에 위치하는 브로드한 그래피틱 탄소 피크 이외에, 모든 회절 피크가 MoP 레퍼런스 데이터(#24-0771)와 일치함을 알 수 있으며, Pt_x(x=1 또는 2)/ MoP/PCC 전극의 경우, 백금의 회절 피크를 관찰할 수 있었으며, 수식된 Pt의 함량이 증가하며 피크 강도 또한 커지는 것을 알 수 있다.

[0088] 도 1(b)는 MoP/PCC 전극을 관찰한 저배율 투과전자현미경(TEM) 사진이며, 도 1(c)는 도 1(b)의 MoP/PCC 전극에서 SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 측정 도시한 도면이다. 도 1(b)을 통해, MoP 입자의 평균 직경이 40-50nm인 것을 알 수 있으며, PCC 표면에 MoP 입자들이 서로 불규칙하게 붙어 거시적으로 막 형태를 이루되 MoP 입자간 빈 공간에 의해 다공성을 갖는 MoP의 코팅층이 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 도 1(c)를 통해 X-선회절 결과와 부합하게 다결정체의 MoP 가 형성된 것을 알 수 있다.

[0089] 도 1(d) 및 도 1(e)는 Pt1/MoP/PCC 전극의 HR-TEM(High resolution Transmission Electron Microscopy) 이미지이다. Pt1/MoP/PCC 전극의 고배율 투과전자현미경 관찰을 통해, MoP 입자 표면에 직경이 2~3nm인 점(dot) 형태로 Pt 나노입자가 형성된 것을 확인할 수 있으며(도 1(d)에서 붉은색 점선 원으로 표시), Pt (111) 면의 면간 거리가 0.226nm로 입방 구조(cubic structure)의 Pt 나노입자가 형성된 것을 알 수 있다.

[0090] 도 1(f)는 Pt1/MoP/PCC 전극의 TEM-EDS(Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 원소 맵핑 결과를 도시한 도면으로, 좌측 상부 투과전자현미경 이미지에서 반투명 노란 사각으로 도시한 영역이 맵핑 영역이었으며, 우측 상부 도면은 Pt 맵핑 결과를, 좌측 하부 도면은 Mo 맵핑 결과를, 우측 하부 도면은 P 맵핑 결과를 도시한 것이다. 원소 맵핑 결과에서 알 수 있듯이, MoP 입자 표면에 균일하게 Pt가 수식된 것을 알 수 있다.

[0091] 도 2는 X선 광전자 분광 분석(XPS; 을 이용한 MoP/PCC 전극 및 Pt1/MoP/PCC 전극 각각의 Mo 3d 스펙트럼(도 2(a), P 2p 스펙트럼(도 2(b)) 및 Pt 4f 스펙트럼(도 2(c))를 도시한 도면이다. 도 2를 포함한 이하의 도면에서 MoP/PCC로 도시된 결과는 MoP/PCC 전극의 결과를 의미하며, Pt¹/MoP/PCC로 도시된 결과는 Pt1/MoP/PCC 전극의 결과를 의미하고, Pt²/MoP/PCC로 도시된 결과는 Pt2/MoP/PCC 전극의 결과를 의미한다.

[0092] 도 2에서 Mo 3d 스펙트럼을 살펴보면, MoP/PCC 전극 및 Pt1/MoP/PCC 전극 모두 236.3/235.1 및 233.1/230.7 eV에 피크가 존재함을 알 수 있다. 이 피크들은 Mo⁶⁺ 3d_{3/2}/3d_{5/2} 및 Mo⁴⁺ 3d_{3/2}/3d_{5/2}에 의한 것으로, MoP의 표면에 높은 산화수의 MoO_x가 형성된 것을 의미한다. 또한, 도 2의 P 2p 스펙트럼에서 134.2eV에 위치하는 피크를 관찰할 수 있는데, 이 피크는 P-O 결합에 의한 것이다. 또한, Mo 3d 스펙트럼에서 231.6/228.4 eV에 위치하는 피크와 P 2p 스펙트럼에서 130.6/129.7 eV 에 위치하는 피크는 Mo-P 결합을 의미하는 것이다. 이때, MoP/PCC 전극에서 관찰되는 Mo 3d 스펙트럼과 P 2p 스펙트럼에서 보라색으로 도시한 Mo-P 결합에 의한 피크가 Pt 수식에 의해 사라지는 것을 알 수 있는데, 이는 Pt 수식 과정에서 MoP 표면이 공기에 노출되며 Mo-P가 Mo-O와 포스페이트(phosphate)로 전환된 것으로 해석될 수 있다. 또한, P 2p 스펙트럼은 변화가 없는 반면, Mo 3d 스펙트럼에서 MoP/PCC 전극의 피크들이 Pt1/MoP/PCC 전극의 피크들보다 높은 바인딩 에너지쪽으로 약간 이동된 것을 알 수 있는데, 이는 수식된 Pt에 의해 Mo와 Pt간 전자적 상호 작용(electronic interaction)이 형성되며 MoP의 전자 구조(electronic structure)가 튜닝되었음을 의미한다. Pt1/MoP/PCC 전극에서는 Pt²⁺에 의한 75.9/72.4 eV 피크 및 메탈릭(metallic) pt에 의한 75/71.7 eV 피크가 관찰됨을 알 수 있다.

[0093] 수소 생성을 위해 사용된 전해액은 NaOH only, Na₂SO₃(0.1), Na₂SO₃(0.25), Na₂SO₃(0.375), 또는 Na₂SO₃ only였으며, 각 전해액의 조성을 하기 표 1에 정리하였다.

[0094] (표 1)

Electrolyte type	Concentration of NaOH (M)	Concentration of Na ₂ SO ₃ (M)
NaOH only	1	0
Na ₂ SO ₃ (0.1)	0.8	0.1
Na ₂ SO ₃ (0.25)	0.5	0.25
Na ₂ SO ₃ (0.375)	0.25	0.375
Na ₂ SO ₃ only	0	0.5

[0095]

[0096] 대기로 방출될 수 없으며 별도의 처리가 요구되는 폐가스는 SO₂ 가스를 이용한 수소 생산을 확립하기 위해, 표 1의 전해액은 NaOH 수용액에 SO₂ 가스를 버블링하여, SO₂가 NaOH에 흡수되며 Na₂SO₃가 생성되도록 하여 제조되었다. 상세하게, SO₂ 1몰을 흡수하기 위해서는 2몰의 NaOH가 요구됨에 따라, 다양한 농도의 NaOH 수용액을 사용함으로써, NaOH (1-2x)M 및 Na₂SO₃ xM(여기서 x=0, 0.1, 0.25, 0.375, 0.5)의 전해액을 제조하였다. 이때, x=0은 NaOH only 전해액을 의미함은 물론이며, x=0.5는 Na₂SO₃ only 전해액을 의미함은 물론이다. 표 1에 따른 다양한 Na₂SO₃ 농도의 전해질을 이용하여 수소 생성 반응(HER)과 아황산염 산화 반응(SOR)이 결합될 때 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극의 전기 화학적 성능을 테스트하였다.

[0097]

전기 촉매 특성은 2-전극 구성에서 LSV(linear sweep voltammetry)를 통해 측정되었으며, 이때, MoP/PCC 전극의 HER 촉매와 SOR 촉매의 이중 기능성 촉매 가능성을 타진하기 위해, 애노드와 캐소드로 동일 전극(MoP/PCC 전극 또는 Pt/PCC 전극)이 사용되었다.

[0098]

도 3(a)는 표 1의 전해액별 MoP/PCC 전극을 애노드와 캐소드로 구성된 2전극 시스템에서 전류밀도-전압(J-V)을 측정 도시한 도면이며, 도 3(b)는 전해액별 Pt/PCC 전극을 애노드와 캐소드로 구성된 2전극 시스템에서 전류밀도-전압(J-V)을 측정 도시한 도면이다. 도 3에서 알 수 있듯이, MoP/PCC 전극 및 Pt/PCC 두 전극 모두 Na₂SO₃(0.25) 전해액을 사용할 때 가장 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있으며, 두 전극 모두 Na₂SO₃(0.1) 및 Na₂SO₃(0.25) 전해질에서 유사한 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있으나, 이하의 전기화학 특성 평가에서는 SO₂ 폐가스의 처리 수율을 높이는 측면에서 Na₂SO₃(0.25)를 전해질로 사용하였다.

[0099]

도 4는 HER과 OER에 의해 수소를 생성하는 경우와 OER 대신 HER의 짝 반응으로 SOR을 이용하여 수소를 생성하는 경우 MoP/PCC 전극 또는 Pt/PCC 전극의 전기화학적 특성을 측정 도시한 도면이다.

[0100]

상세하게, 도 4(a)의 좌측은 HER과 OER에 의해 수소를 생성하는 개념도이며, 도 4(a)의 우측은 HER과 SOR에 의해 수소를 생성하는 개념도이다.

[0101]

도 4(b)는 캐소드 및 애노드 공통으로 MoP/PCC 전극이나 Pt/PCC 전극을 사용한 2전극 시스템에서, Na₂SO₃가 존재하지 않는 수용액(NaOH only)이나 Na₂SO₃를 함유하는 수용액(Na₂SO₃(0.25))을 사용하였다. 도 4(b)에서 MoP/PCC-HER+OER은 애노드와 캐소드로 MoP/PCC 전극을 사용하고 Na₂SO₃가 존재하지 않는 수용액을 사용한 2전극 시스템 결과를, MoP/PCC-HER+SOR은 애노드와 캐소드로 MoP/PCC 전극을 사용하고 Na₂SO₃(0.25)을 사용한 2전극 시스템 결과를, Pt/PCC-HER+OER은 애노드와 캐소드로 Pt/PCC 전극을 사용하고 Na₂SO₃가 존재하지 않는 수용액을 사용한 2전극 시스템 결과를, Pt/PCC-HER+SOR은 애노드와 캐소드로 Pt/PCC 전극을 사용하고 Na₂SO₃(0.25)을 사용한 2전극 시스템 결과를 의미한다. Na₂SO₃가 존재하지 않는 수용액을 사용하는 경우, 애노드에서의 반쪽 반응은 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $E_{\text{red}}^0 = 0.401\text{ V vs. NHE}$ 이다. 이에, 전체 반응에는 최소 약 1.23V의 열역학적 에너지가 요구된다. 반면, SO₃²⁻를 함유하는 수용액의 경우, 하기 식 (1), (2) 및 (3)과 같이, 2-전자 트랜스퍼에 기인하여 열역학적 요구 에너지가 크게 줄게 된다.

[0102] $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $E_{\text{red}}^0 = -0.93 \text{ V vs. NHE}$ (1)

[0103] $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $E_{\text{red}}^0 = -0.83 \text{ V vs. NHE}$ (2)

[0104] $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$ $E_{\text{cell}} = +0.10 \text{ V}$ (3)

[0105] 도 4(b)를 통해 알 수 있듯이, OER이 SOR로 대체될 때 MoP/PCC 전극 및 Pt/PCC 전극 모두 유사한 양상을 보이나, OER이 SOR로 대체되었을 때 온셋 포텐셜(onset potential)의 음의 이동이 관찰되었다. HER + OER에 대한 Pt/PCC 전극의 온셋 포텐셜은 1.53V였고, HER + OER에 대한 MoP/PCC 전극의 온셋 포텐셜은 1.8V였으며, HER + SOR에 대한 Pt/PCC 전극의 온셋 포텐셜은 1.13V 였으며, HER + SOR에 대한 MoP/PCC 전극의 온셋 포텐셜은 1.34V였다.

[0106] 3전극 시스템을 이용하여 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극에서, HER과 OER 또는 SOR에 대한 전기 촉매 활성(electrocatalytic activities)을 개별적으로 확인하였다. 도 4(c)는 3전극 시스템에서 애노드 반응에 의한 전압-전류밀도(J-V) 결과이며, 도 4(d)는 3전극 시스템에서 캐소드 반응에 의한 전압-전류밀도(J-V) 결과를 도시한 것이다. 도 4(c) 및 도 4(d)에서 MoP/PCC나 Pt/PCC는 전극의 종류를, OER이나 SOR은 애노드에서 발생하는 반응의 종류를, HER은 캐소드에서 발생하는 수소 발생 반응(HER)을, w/OER은 HER 반응의 짝 반응이 OER인 경우를, w/SOR은 HER 반응의 짝 반응이 SOR인 경우를 의미한다.

[0107] 도 4(c) 및 도 4(d)를 통해, OER이 SOR로 대체되었을 때 애노드 반응에서 도 4(b)와 같은 온셋 포텐셜의 이동이 관찰되나, 반면, HER는 SO_3^{2-} 의 존재와 무관하게 거의 동일한 J-V커브를 갖는 것을 알 수 있다. 이는, 애노드 반응에서 필요한 에너지 감소로부터 2-전극 시스템에서 온-셋 포텐셜의 이동이 발생함을 의미한다. 또한, 도 4(c)를 통해, MoP/PCC 전극이 OER에 대해서는 Pt/PCC 전극보다 보다 낮은 촉매 활성을 나타내나, SOR에 대해서는 Pt/PCC 전극보다도 우수한 전기촉매(electrocatalytic) 작용을 함을 알 수 있다.

[0108] 도 5는 1.25 V vs. RHE 조건 및 SO_3^{2-} 의 존재 하 3전극 시스템에서 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극의 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 측정 결과를 도시한 도면이다. 도 5에 R_s (series resistance), R_{ct} (charge transfer resistance), 및 CPE_1 (constant-phase element)으로 구성되는 등가 회로 모델을 같이 도시하였다. 모든 EIS 플롯은 저 주파수(약 10^{-3} Hz)에서 단일한 세미서클을 이뤘으며, 측정된 R_s , R_{ct} , CPE_1 을 하기 표 2에 정리하였다.

[0109] (표 2)

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE_1 (Fs^{n-1})
MoP/PCC	4.42	8.41	8.92×10^{-4} (n = 0.89)
Pt/PCC	4.17	14.30	2.12×10^{-3} (n = 0.89)

[0110]

[0111] 표 2 및 도 5를 통해 알 수 있듯이, MoP/PCC 전극의 R_{ct} 가 Pt/PCC보다 크게 낮은 것을 알 수 있으며, 이는 SO_3^{2-} 가 존재하는 조건에서 MoP/PCC에서 보다 빠른 전하 이동 키네틱을 가짐을 의미한다.

[0112] 도 6은 MoP/PCC 전극과 Pt/PCC 전극 각각에 대해, 기울기가 CdI을 나타내는 스캔 속도에 따른 용량성 전류 밀도(Capacitive current densities)를 도시한 도면(도 6(a)) 및 ECSA(electrochemical active area) 노말라이즈된 J_s 로 도시된 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 도면(도 6(b))이다.

[0113] 비활성(specific activity, 촉매 표면적당 비전류밀도, J_s)은 표면적이나 부하가 다른 촉매의 고유 활성을 비교할 수 있는 물성이다. 비활성은 식 $J_s = (J_g \times A) / \text{ESCA}$ 에 의해 산출되며, ESCA는 식 $\text{ESCA} = \text{CdI} / C_s$ 에 의해 산출된다. 이때, J_g 는 기하학적 활성 면적 당 전류밀도, A 는 기하학적 활성 면적, CdI은 이중층 용량(double-

layer capacitance), Cs는 비용량(specific capacitance)이다. 알려진 바와 같이, Cdl은 여러 스캔 속도에서 순환전압전류법(CV)를 통해 추출될 수 있다.

- [0114] 도 6(a)에 도시한 바와 같이, Pt/PCC 전극의 Cdl은 $19.83\text{mF}/\text{cm}^2$ 이었으며, MoP/PCC 전극의 Cdl은 $8.52\text{mF}/\text{cm}^2$ 이었다. 이는 Pt/PCC 전극이 보다 큰 ESCA를 가짐을 의미하는 것이다. 도 6(b)에 도시한 바와 같이, SOR에서, 인가되는 과전위(overpotential)에 따른 Js를 살펴보면, 동일 전류밀도를 얻기 위해 MoP/PCC 전극에서 Pt/PCC 전극보다 낮은 전위가 요구되는 것을 알 수 있으며, 이러한 경향은 전류 밀도가 커질수록 더욱 심화됨을 알 수 있다. 이는 MoP/PCC 전극이 Pt/PCC 전극보다 SOR에 있어 보다 높은 인트린직 촉매 활성(intrinsic catalytic activity)을 가짐을 명확히 보이는 결과이다. 그러나, 도 4(d)를 통해 알 수 있는 바와 같이, HER에 대해서는 MoP/PCC 전극의 활성이 Pt/PCC 전극의 활성에 미치지 못함을 알 수 있다.
- [0115] 도7은 3전극 시스템($\text{Na}_2\text{SO}_3(0.25)$ 전해질)을 이용하여 MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 각각에서 HER에 대한 전기촉매활성(electrocatalytic activities)을 측정한 결과 및 SOR에 대한 전기촉매활성을 측정한 결과를 도시한 도면이다. 상세하게, 도 7(a)는 MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 각각의 HER에서의 전류밀도-전압(J-V) 커브를 도시한 도면이며, 도 7(b)는 MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 각각의 타펠 기울기를 도시한 도면이며, 도 7(c)는 MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 각각의 OER에서의 전류밀도-전압(J-V) 커브를 도시한 도면이다.
- [0116] 도 7에서 알 수 있듯이, 단지 4.88중량% Pt로 수식되었음에도 Pt1/MoP/PCC전극의 HER 활성이 MoP/PCC전극보다 크게 향상된 것을 알 수 있으며, Pt2/MoP/PCC전극과 같이 수식하는 Pt의 양이 증가하여도 HER 활성은 4.88중량% Pt로 수식된 경우와 실질적으로 동일함을 알 수 있다. 즉, MoP가 단지 미량의 Pt로 수식됨으로써 HER 활성이 실질적으로 최대로 향상된 것을 알 수 있다. 상세하게, Pt1/MoP/PCC전극은 HER에 의한 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도를 확보하기 위한 과전위(overpotential)이 120mV에 불과하였으며, 타펠 기울기는 $97.7\text{mA}/\text{dec}$ 에 불과하였다. 또한, 도 7(b)에서 알 수 있듯이, MoP/PCC전극, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극 모두 거의 유사한 타펠 기울기를 가졌으며, 이를 통해 HER에서 속도-결정 반응 스텝이 오로지 MoP에 의해 결정됨을 알 수 있다. 그러나, Pt1/MoP/PCC전극, Pt2/MoP/PCC 전극에서의 높은 교환 전류 밀도(exchange current density)는 Pt에 의해 촉매 활성이 개선되었음을 의미한다.
- [0117] 일반적으로 알려진 바와 같이, Pt는 산성 전해질보다 알칼리성 전해질에서 보다 낮은 HER 활성을 나타낸다. 이는 Volmer 단계에서 추가적인 물 해리 과정($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)이 요구되기 때문이다. 따라서, 촉매의 표면 활성 부위에 흡착된 수소(Had) 중간체를 수소로 변환시키는 능력이 우수함에도 불구하고, 이러한 추가적인 물 해리 과정의 어려움에 의해 알칼리성 전해질에서 낮은 HER 활성을 갖게 된다.
- [0118] 그러나, MoP에 Pt가 수식되는 경우, 인의 높은 전기음성도에 의해 금속(Pt)에서 전이금속 인화물(MoP)의 인(P) 원자로 전자 밀도(electron density)의 이동이 발생한다. 이는 인(P)과 금속 원자(Pt)가 각각 양성자와 수소화물 수용체로 기능함을 나타내는 것이며, 이를 통해 더 많은 활성 부위를 제공함과 동시에 HO-H 결합의 절단을 촉진할 수 있다. 따라서, MoP에 Pt를 수식하는 것으로 물의 해리와 Had의 H_2 전환이 동시에 향상되며 높은 HER 촉매활성을 가질 수 있다.
- [0119] 또한, 도 7(c)를 통해, MoP 표면에 Pt가 수식되었음에도, SOR 활성은 MoP 자체와 실질적으로 동일하여, Pt 수식 유무에 따라 유의미한 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.
- [0120] 도 8은 Pt1/MoP/PCC전극의 촉매 내구성 테스트 결과를 도시한 도면으로, 상세하게, 도 8(a)는 2전극 시스템에서 30mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 50 시간 동안 시간 전위차 테스트(chronopotentiometric test)를 수행한 결과를 도시한 도면이며, 도 8(b)는 Pt1/MoP/PCC 전극의 내구성 테스트 전/후의 전류밀도-전압(J-V) 커브를 측정 도시한 도면이다. 이때, 도 8(a)에 도시한 바와 같이, 내구성 테스트 중 24시간 시점 및 48시간에서 새로운 전해질(fresh electrolyte)로 교체되었으며, 도 8(b)에서 내구성 테스트 후 Pt1/MoP/PCC 전극의 J-V 측정 시, 내구성 테스트에 사용된 전해질을 그대로 사용하여 측정된 결과(after 48h)와 함께, 새로운 전해질을 사용하여 측정된 결과(after 48h w/new electrolyte)를 같이 도시하였다. 도 8에서 알 수 있듯이 24시간 후 약간의 전위 증가가 관찰되었으나 이러한 열화는 전해질 교체에 의해 회복되었음에 따라, 촉매 자체에 의한 열화로부터 기인하지 않은 것을 확인할 수 있다. 24시간 시점에서 관찰된 열화는 전해질 내 SO_3^{2-} 농도 감소(24시간 시점에서 초기의 약 78% 수준)가 열화의 주 원인인 것으로 판단된다. 또한, 내구성 테스트 전/후 Pt1/MoP/PCC전극의 주사전자현미경

관찰(도 9 참조, 도 9(a) 내구성 테스트 전, 도 9(b) 50시간의 내구성 테스트 후) 및 X선 회절 분석등을 통해 내구성 테스트 전/후 Pt1/MoP/PCC 전극의 미세 구조 변화나 화학적 상변화등에 유의미한 변화가 발생하지 않았음을 확인하였다. 또한, 촉매 내구성 테스트시 전해질의 pH 변화를 추적한 바, 테스트가 진행중에도 전해질의 초기 pH값인 12.8이 그대로 유지되는 것을 확인하였다. 이는 전해질에 함유된 SO_3^{2-} 가 SO_4^{2-} 로 산화됨에 따라 반응 중 추가의 프로톤이나 히드록시 이온을 생성하지 않기 때문이다. 또한, 22시간 시점에서의 HPLC 분석을 통해 전해질내 SO_3^{2-} 가 SO_4^{2-} 로 전환됨을 확인하였다.

[0121] 도 10은 pt1/MoP/PCC 전극을 이용한 3전극 시스템에서, 1.4V vs. RHE 하 시간에 따른 수소 생성량을 CG를 통해 검출한 결과를 도시한 도면이다. 도 10을 통해 알 수 있듯이, 흘러간 전하 캐리어를 기반으로 산출된 이론적 H₂ 양과 검출된 H₂양을 비교함으로써, pt1/MoP/PCC 전극의 HER 패러데이 효율은 90% 이상인 것을 알 수 있다. 또한, 도 10의 검출 결과와 같이, 반응 중 산소가 발생하지 않았음에 따라, 수소 생성시 수소 가스와 산소 가스의 가스 분리가 불필요함을 알 수 있다.

[0122] 도 11은 MoP/PCC 전극 및 Pt1/MoP/PCC 전극을 이용한 수소 생성 전기화학 셀과 결합되는 2터미널 페로브스카이트-Si 탠덤형 태양전지의 구조를 도시한 일 사시도(도 11(a)) 및 제조된 탠덤형 태양전지의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진(도 11(b))을 도시한 도면이다.

[0123] 상세하게, 플로팅 존 기술(floating zone technique)을 이용하여 제조된, 후면 구조화(Rear-side-textured)된 250 μm 두께의 n형 Si 웨이퍼를 하부 셀로 사용하였으며, 약 10-20nm 두께의 n-도핑 및 P-도핑된 비정질 Si 박막을 Si 웨이퍼의 전면과 후면 각각에 증착하였다. 전기 접촉을 위해 약 80nm 두께의 인듐틴옥사이드(ITO) 및 500nm 두께의 Ag 층을 Si 웨이퍼 후면에 증착하였으며, 20nm 두께의 ITO를 Si 웨이퍼의 전면에 증착하여 서브셀 사이의 재결합 층(recombination layer)으로 사용하였다. 페로브스카이트 상부 셀은 질소가 채워진 글러브 박스에서 제작되었다. PTAA(poly(triaryl amine)) 용액(톨루엔 중 5mg/mL)을 6000rpm로 재결합 층 상에 스핀코팅하고 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 어닐링하였다. 이후, $\text{FA}_{0.70}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 을 만족하도록 FAI(formamidinium iodide), MABr(methylammonium bromide), CsI 및 PbBr을 칭량하고, $\text{FA}_{0.70}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 에 대해 1 mol% PEAI(phenethylammonium) 및 2 mol% $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ (lead thiocyanate)의 첨가물과 함께 DMF(dimethylformamide 및 NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone)의 혼합 용매 (4 : 1 부피비)에 용해시켜 페로브스카이트 용액을 제조하였다. 페로브스카이트 용액 내 $\text{FA}_{0.70}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 의 농도는 1.2M였다. PTAA 층 상에 제조된 페로브스카이트 용액을 스핀 코팅(3000rpm)하고 30초 동안 DE(Diethyl ether)에 담근 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분동안 어닐링하여 페로브스카이트 광흡수층을 제조하였다. 열 기화를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광흡수층 상부로 20nm-두께의 C_{60} 층을 형성한 후, 0.2wt%의 PEIE(polyethyleneimine) 메탄올 용액을 스핀 코팅(6000rpm)하였다. 이후, 약 40 nm 두께의 인듐틴옥사이드(ITO) 및 500nm 두께의 Ag 층을 형성하여 2터미널 구조의 페로브스카이트-Si 탠덤형 태양전지를 제조하였다. 제조된 탠덤형 태양전지의 개방회로전압(Voc), 포화전류밀도(Jsc), 필팩터(FF) 및 광전변환효율(PEC)을 하기 표 3에 정리하였다.

[0124] (표 3)

	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$	$FF(\%)$	$PEC(\%)$
Forward (J_{sc} to V_{oc})	1.80	19.28	76.12	26.42
average	1.82 ± 0.03	19.12 ± 0.23	74.92 ± 1.19	26.11 ± 0.36
Reverse (V_{oc} to J_{sc})	1.78	19.47	76.66	26.60
average	1.81 ± 0.03	19.26 ± 0.29	75.79 ± 1.97	26.45 ± 0.15

[0125]

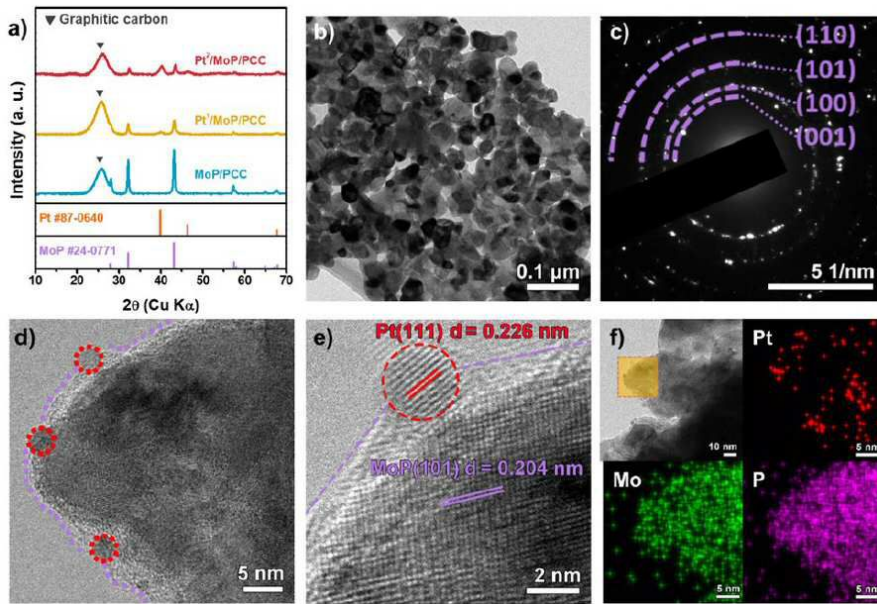
- [0126] 도 12는 MoP 전극(애노드)과 Pt1/MoP/PCC 전극(캐소드)을 이용하여 HER과 SOR에 의해 수소를 생성하는 전기화학 셀과 2터미널 구조의 페로스카이트-Si 탠덤형 태양전지(PV)를 이용하여 제조된 태양광 수소 생성 장치의 구조를 도시한 모식도이다. 탠덤형 태양전지의 두 전극은 SiO_3^{2-} 를 함유하는 전해질($\text{Na}_2\text{SO}_3(0.25)$ 전해질)에 잠긴 전기화학 셀의 두 전극과 연결되었으며, 수소를 생성하기 위해 탠덤형 태양전지 측에 AM 1.5G의 인공 태양광이 조사되었다. 이때, 태양전지와 전극의 활성 면적은 동일하였다. 전기화학 셀에서 태양전지에서 발생하는 전력이 인가되어 수소가 생성되며 SO_3^{2-} 가 고갈됨에 따라 도 12와 같이 전기화학 셀 케이스 하부측에 전해질 주입구와 전해질 유입구를 각각 형성하여 전해질이 보충될 수 있도록 하였다. 비교를 위해 도 12와 동일하되 전기화학 셀에서 애노드와 캐소드로 Pt/PCC전극을 사용하여 레퍼런스 태양광 수소 생성 장치를 제조하였다. 또한, 비교를 위해 SO_3^{2-} 를 함유하지 않는 전해질(NaOH only)로 전기화학 셀을 제조하여, MoP || Pt1/MoP에서 HER의 짝반응이 OER인 태양광 수소 생성 장치, Pt || Pt에서 HER 짝반응이 OER인 태양광 수소 생성 장치 또한 별도로 제조하였다. 이하, MoP 전극(애노드)과 Pt1/MoP/PCC 전극(캐소드)이 구비된 2전극 구조의 전기화학 셀을 MoP || Pt1/MoP로 지칭하며, Pt/PCC 전극이 애노드와 캐소드로 구비된 전기화학 셀을 Pt || Pt로 지칭한다.
- [0127] 도 13은 HER 및 SOR이 발생하는 MoP || Pt1/MoP(도 13의 MoP || Pt1/MoP-HER+SOR), HER 및 SOR이 발생하는 Pt || Pt(도 13의 Pt || Pt-HER+SOR), HER 및 OER이 발생하는 MoP || Pt1/MoP(도 13의 MoP || Pt1/MoP-HER+OER)의 전류밀도-전압(J-V) 및 AM 1.5G 조건에서 탠덤형 태양전지에서의 전류밀도-전압(J-V)을 각각 측정하여 도시한 도면이다. 도 13에서 태양전지의 전류밀도-전압 곡선과 전기화학 셀의 전류밀도-전압 곡선이 교차하는 지점을 'operation point'로 표시하였다.
- [0128] 도 13을 통해 보다 큰 에너지가 요구되는 OER에서 낮은 전류밀도가 관찰되며, HER가 SOR과 짝을 이루는 경우 18 mA/cm^2 에 이르는 현저하게 높은 작동 전류밀도가 형성됨을 알 수 있다. 또한, MoP || Pt1/MoP와 Pt || Pt를 비교하면, MoP || Pt1/MoP가 보다 우수한 활성을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 SOR에 대해 MoP/PCC 전극이 Pt/PCC 전극보다 우수한 촉매 활성을 가지며 MoP 표면에 소량의 Pt 수식에 의해 HER에 대해서도 우수한 촉매 활성을 갖기 때문이다.
- [0129] 도 14는 탠덤형 태양전지와 MoP || Pt1/MoP를 연결하여 제조된 태양광 수소 생성 장치(PV-MoP || Pt1/MoP)의 전류밀도-전압 곡선을 도시한 도면이다. 태양광 수소 생성 장치의 구체 구조는 도 12와 동일하다. 탠덤형 태양전지의 전면 전극이 전기화학 셀의 Pt1/MoP/PCC 전극과 연결되었으며, 탠덤형 태양전지의 후면 전극이 전기화학 셀의 MoP/PCC 전극과 연결되었고, 태양전지 측에 AM 1.5G의 인공 태양광을 조사하였으며, 도 14에서 점선으로 도시한 0 (V)는 외부에서 별도로 바이어스를 걸지 않은 상태(unbiased)에 해당한다. 이때, 비교를 위해, 동일한 탠덤형 태양전지와 Pt || Pt를 연결하여 태양광 수소 생성 장치(PV-Pt || Pt)를 제조하여, 그 전류밀도-전압 곡선을 도 12에 같이 도시하였다.
- [0130] 도 14를 통해 알 수 있듯이, HER과 SOR이 발생하는 PV-MoP || Pt1/MoP는 0V 조건에서 수소 생성 전류 밀도가 17.23 mA/cm^2 에 이르러, 상업적 수소 생산의 기준선을 넘어섬을 알 수 있다. 반면, NaOH only를 전해질로 사용한 HER과 OER이 발생하는 PV-MoP || Pt1/MoP는 0V(unbiased) 조건에서 수소 생산 전류밀도가 3.92 mA/cm^2 에 불과함을 알 수 있다. 또한 도 13을 통해 예측된 전류밀도(18 mA/cm^2)보다 약간 작은 전류밀도(17.23 mA/cm^2)는 태양전지와 전기화학셀간의 전기적 연결에 의해 발생하는 직렬 저항 증가에 의한 것으로 해석할 수 있다.
- [0131] 도 15는 PV-MoP || Pt1/MoP의 장기 안정성 테스트 결과로, 0V(unbiased) 및 1 SUN 인공 태양광 조사 조건에서 시간에 따른 PV-MoP || Pt1/MoP의 전류밀도를 측정 도시한 도면이다. 도 15에서 light off 및 light on은 테스트 중 태양광 조사를 중단한 시점 및 다시 조사한 시점을 의미한다. 또한, 도 15에서 new electrolyte는 신선한 전해질로 전해질 교체가 이루어진 시점을 의미한다.
- [0132] 도 15에서 알 수 있듯이 작동 50시간 시점에 이르기까지 초기 전류밀도의 약 96% 수준에 이르는 약간의 전류 감소만이 발생하면서 50시간 동안 안정적으로 수소가 생성되는 안정성을 가졌다. 나아가, 50시간의 안정성 테스트 전/후의 탠덤형 태양전지 광전 특성을 측정한 결과, 50시간의 연속 동작에서 발생한 열화 또한 탠덤형 태양전지의 상부 셀(페로브스카이트 광흡수층이 구비된 셀)의 열화에 기인한 것을 확인하였다. 100% 패러데이 효율을 가정하여, 250mL의 0.25M SO_3^{2-} 함유 전해질로부터 12시간동안 PV-MoP || Pt1/MoP 단위면적당 수소 생산량을 산출하면, 1 cm^2 면적의 비바이어스(unbiased) PV-MoP || Pt1/MoP에서 생성되는 수소량이 65mg에 이르는 것을 알 수 있다.

[0133] 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 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

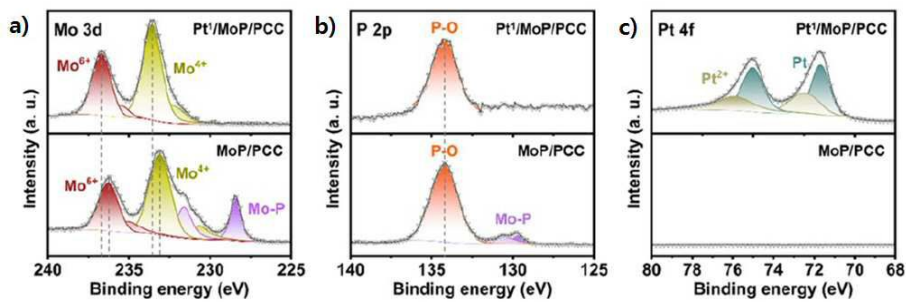
[0134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

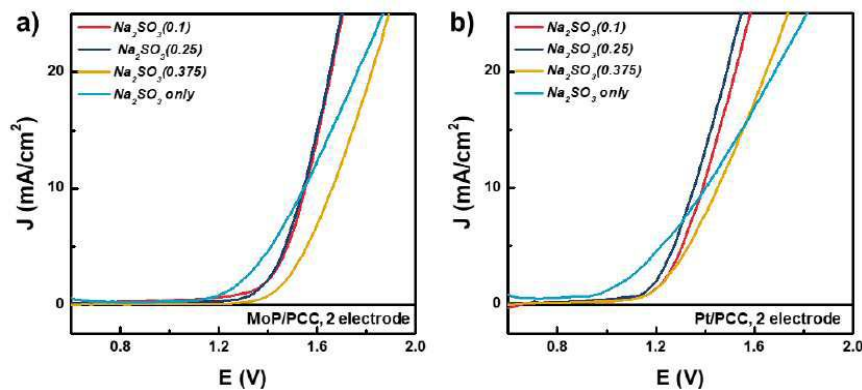
도면1



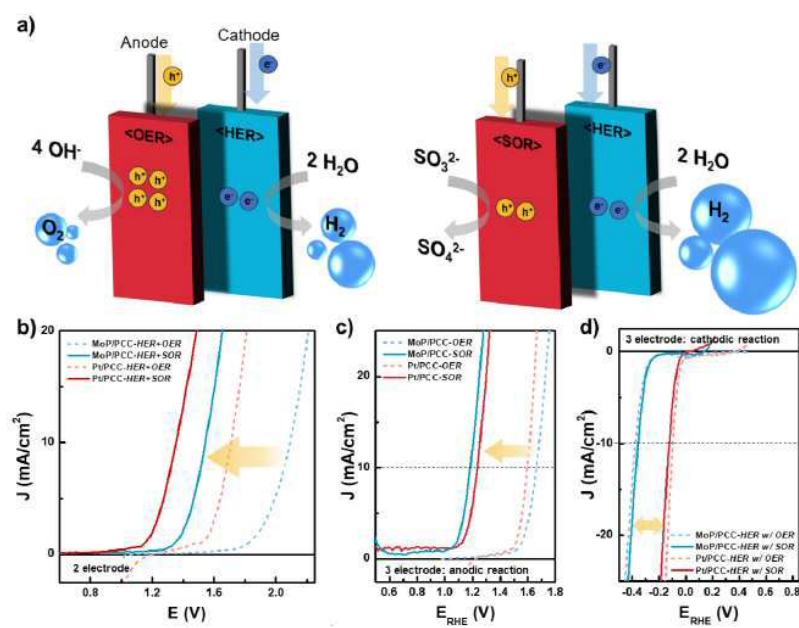
도면2



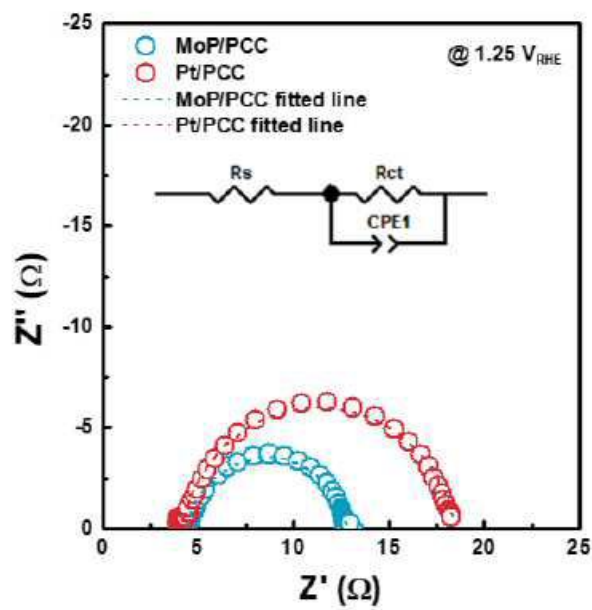
도면3



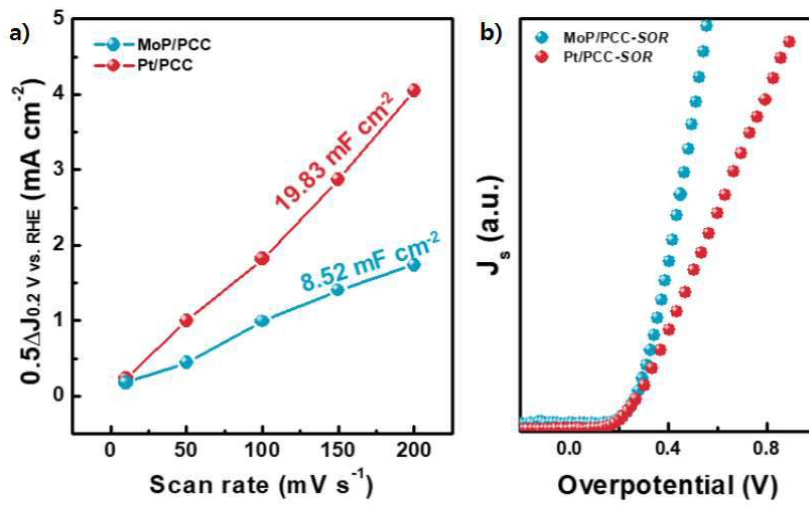
도면4



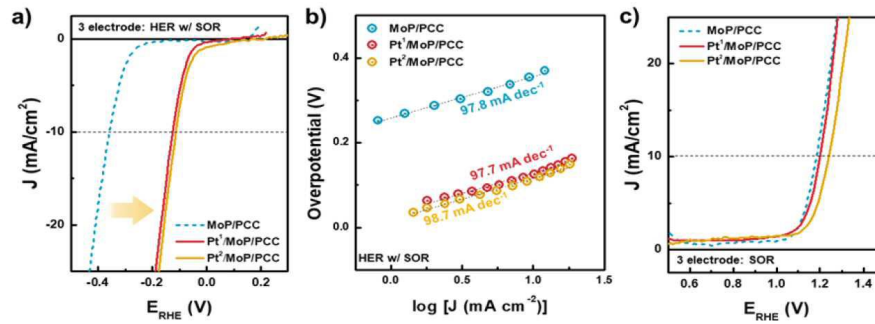
도면5



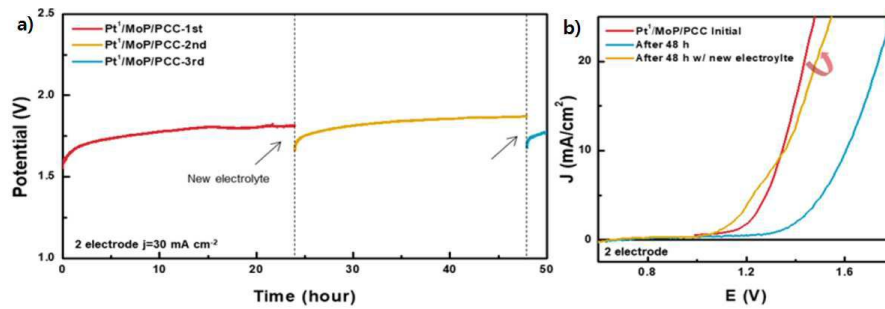
도면6



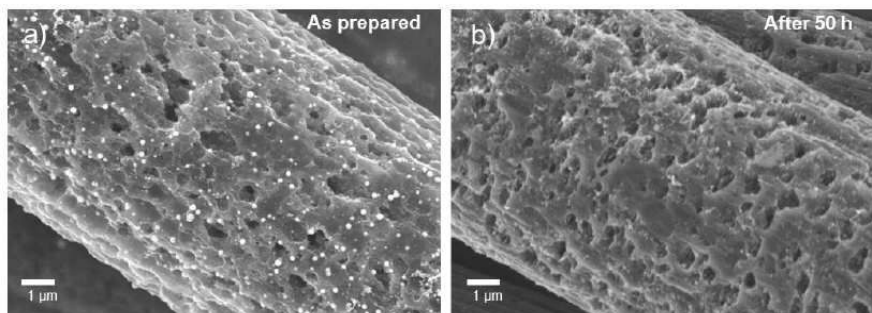
도면7



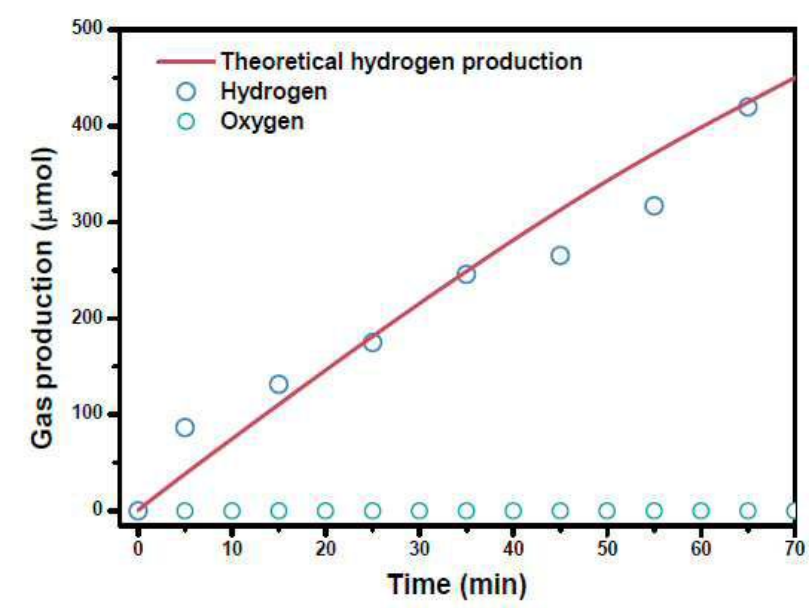
도면8



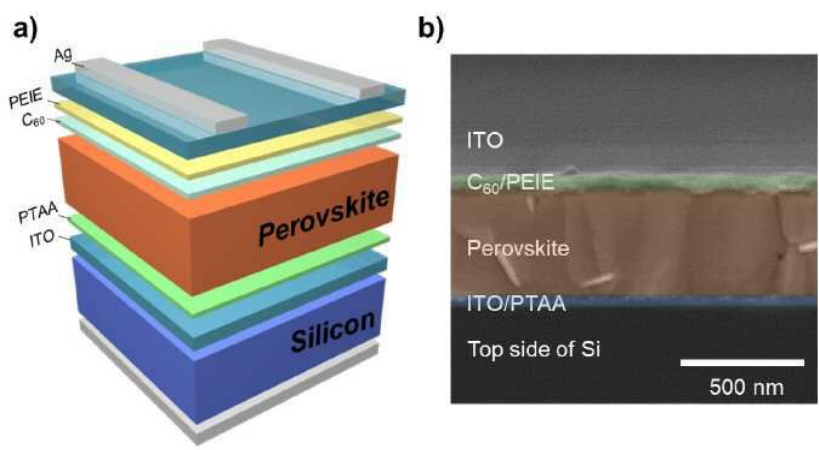
도면9



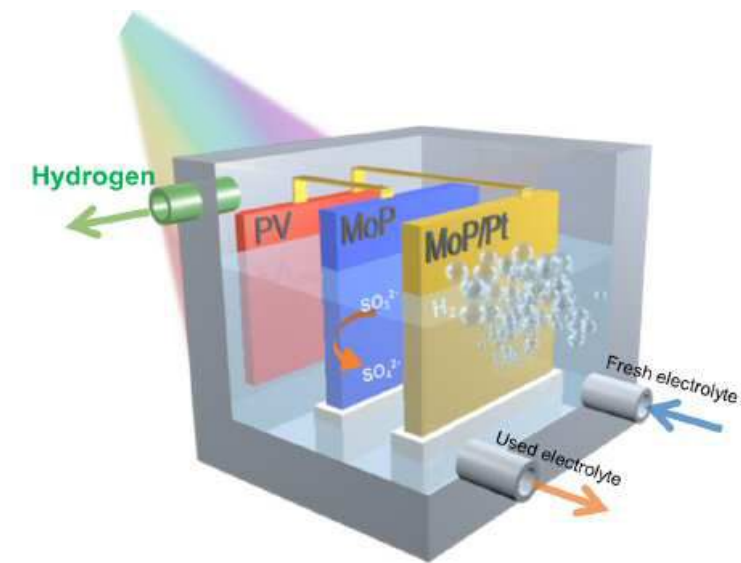
도면10



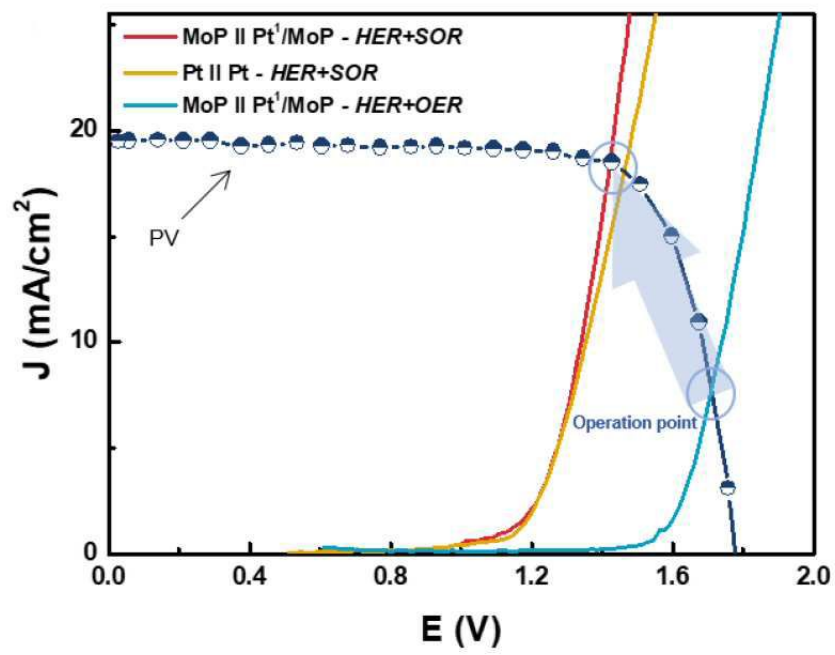
도면11



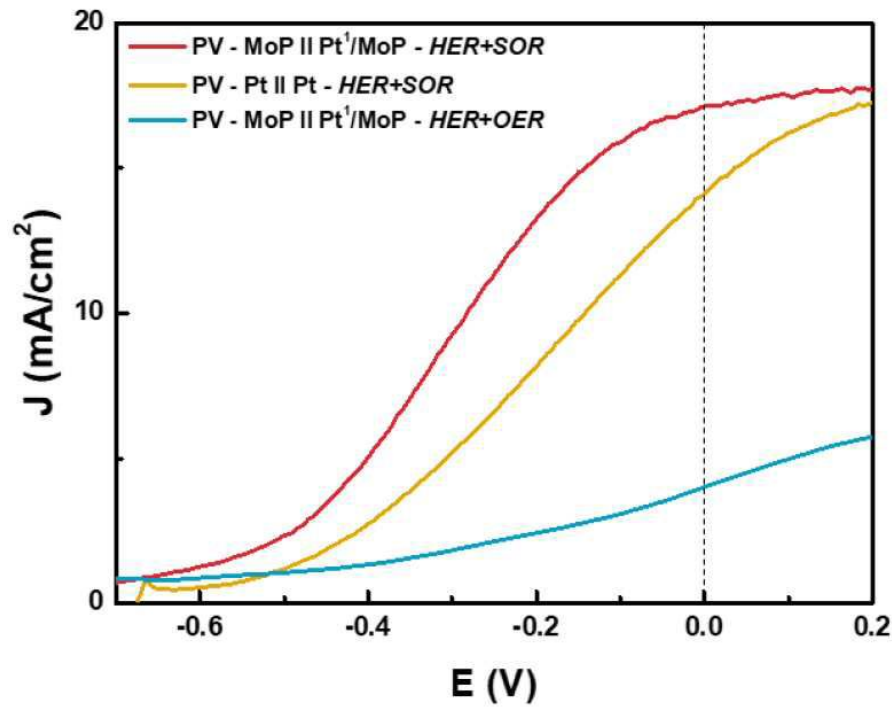
도면12



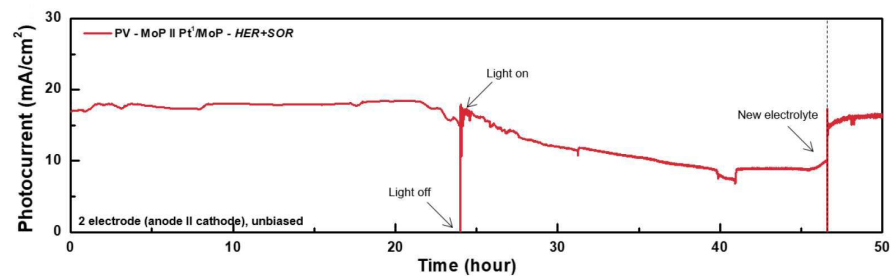
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제 18항에 있어서,

상기 알칼리금속수산화물 수용액에 함유된 알칼리금속수산화물의 몰수는, 폐가스에 함유되어 이산화황 제거부로 공급되는 SO₂ 가스의 몰수를 m으로 하여, 4m내지 10m를 만족하는 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치.

【변경후】

제 18항에 있어서,

상기 알칼리금속수산화물 수용액에 함유된 알칼리금속수산화물의 몰수는, 폐가스에 함유되어 이산화황 제거부로 공급되는 SO₂ 가스의 몰수를 m으로 하여, 4m내지 10m를 만족하는 폐가스를 이용한 태양광 수소 생성 장치.