



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월06일
(11) 등록번호 10-2451616
(24) 등록일자 2022년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2021.01) C23C 18/12 (2006.01)
C25B 1/00 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C25B 11/051 (2022.01)
C23C 18/1204 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0013545

(22) 출원일자 2020년02월05일

심사청구일자 2020년02월05일

(65) 공개번호 10-2021-0099773

(43) 공개일자 2021년08월13일

(56) 선행기술조사문헌

Liping Guo등. Solar RRL. 2019.10.31.,
1900442, pp.1~11*

Zhiqiang Li등. Nature communications.
2019.01.10., 10, 125, pp.1~10*

KR101789927 B1

KR1020160057302 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 79-21, 506

양우석

서울특별시 서대문구 연희로 189

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 21 항

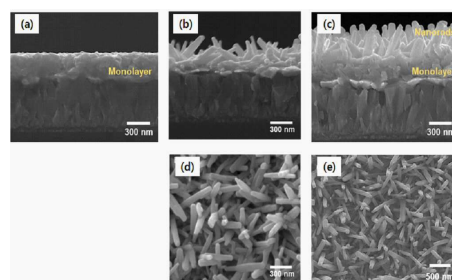
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 광-캐소드의 제조방법, 광-캐소드 및 이를 이용한 광전기화학적 물 분해 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 광전기화학적 물 분해용 광-캐소드 제조방법은 a) 전도성 막 상 제1칼코겐 소스, 제1전이후금속 소스, 디아민계 용매 및 메르캅토 알코올계 용매를 포함하는 제1액을 이용하여 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 광흡수막 상 상기 제1칼코겐 소스와 동종의 칼코겐을 제공하는 제2칼코겐 소스, 상기 제1전이후금속 소스와 동종의 전이후금속을 제공하는 제2전이후금속 소스, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 포함하는 제2액을 이용하여, 상기 광흡수 막으로부터 연장되고 상기 광흡수 막의 전이후금속 칼코겐 화물과 동종인 전이후금속 칼코겐화물의 나노로드 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|---|
| 과제고유번호 | 2019-11-0321 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 리더연구자지원사업 |
| 연구과제명 | 그린 솔라링크 연구단(2/3,3단계)(2012.05.01~2021.02.28) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2019.03.01 ~ 2020.02.29 |

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

a) 전도성 막 상 제1칼코겐 소스, 제1전이후금속 소스, 디아민계 용매 및 메르캅토 알코올계 용매를 포함하는 제1액을 이용하여 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막을 형성하는 단계; 및

b) 상기 광흡수막 상 상기 제1칼코겐 소스와 동종의 칼코겐을 제공하는 제2칼코겐 소스, 상기 제1전이후금속 소스와 동종의 전이후금속을 제공하는 제2전이후금속 소스, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 포함하는 제2액을 이용하여, 상기 광흡수 막으로부터 연장되고 상기 광흡수 막의 전이후금속 칼코겐화물과 동종인 전이후금속 칼코겐화물의 나노로드 구조체를 형성하는 단계;

를 포함하는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전이후금속 칼코겐화물의 칼코겐은 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전이후금속 칼코겐화물의 전이후금속은 각각 Sn, Sb, Bi 및 Pb에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 디아민계 용매는 메틸하이드라진, 디메틸하이드라진, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판 및 페닐렌디아민에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 메르캅토 알코올계 용매는 메르캅토에탄올, 메르캅토프로판올, 메르캅토부탄올, 메르캅토헥산올, 메르캅토옥탄올, 메르캅토데칸올, 메르캅토도데칸올, 메르캅토헥사데칸올 및 메르캅토옥타데칸올에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제1액에 함유되는 칼코겐/전이후금속의 원소비는 목적하는 전이후금속 칼코겐화물의 화학양론비에 따른 칼코겐/전이후금속의 원소비를 기준으로 하여 1배 내지 1.2 배인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제1액에 함유된 메르캅토 알코올계 용매 : 디아민계 용매의 몰비는 1 : 3 내지 5인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 알칸올아민계 용매는 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드

의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 메르캅토 산계 용매는 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산, 메르캅토부티릭산, 메르캅토희사노익산, 메르캅토옥타노익산, 메르캅토데카노익산 및 메르캅토도데카노익산에서 하나 이상 선택되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제2액의 메르캅토 산계 용매 : 알칸올 아민계 용매의 몰비는 1 : 8 내지 12인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 제2액은 알코올계 용매를 더 포함하는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 알코올계 용매는 R_1-O-R_2-OH (R_1 은 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, R_2 는 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기)를 만족하는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 나노로드 구조체는 상기 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로 하여, 상기 기울임 각도가 50 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 나노로드의 장축 방향은 전이후금속 칼코겐화물의 [001] 결정 방향인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 광흡수막의 두께는 150 내지 350nm이며, 상기 나노로드 구조체의 나노로드의 평균 길이는 400 내지 600nm 인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계의 제1액 도포 및 상기 b) 단계의 제2액 도포 후 각각 불활성 가스 분위기에서 어닐링하는 단계가 더 수행되는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 17

제 1항에 있어서,

b) 단계 후, 상기 나노로드 구조체 상, n형 금속산화물 코팅층을 형성하고, 상기 n형 금속산화물 코팅층 상에 물 분해용 조촉매를 도입하는 단계;를 더 포함하는 광-캐소드의 제조방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 광-캐소드는 광전기화학적 물 분해(photoelectrochemical water splitting)용인 광-캐소드의 제조방법.

청구항 19

전도성 막;

상기 전도성 막 상에 위치하는 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막;

상기 광흡수막으로부터 연장된 상기 광흡수막과 동종의 전이후금속 칼코겐화물 나노로드의 구조체;

상기 나노로드의 구조체 상에 형성된 n형 금속 산화물 코팅층; 및

상기 n형 금속 산화물 코팅층 상에 도입된 광전기화학적 물 분해용 조촉매;를 포함하며,

상기 나노로드의 구조체는 상기 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로 하여, 상기 기울임 각도가 50 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조이며,

상기 나노로드의 장축 방향은 [001] 결정 방향인 광전기화학적 물 분해용 광-캐소드.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 나노로드는 상기 광흡수막층의 일 단인 밑등에서 다른 일 단인 팁 방향으로 점차적으로 단면 직경이 좁아지는 테이퍼된 형상인 물 분해용 광-캐소드.

청구항 21

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 이용한 광전기화학적 물 분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단순 용액공정을 이용한 광-캐소드의 제조방법, 광-캐소드 및 이를 이용한 광전기화학적 물 분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광전기화학전지(photoelectrochemical cell, PEC)는 태양광을 에너지원으로, 물을 원료로 하여 수소를 생산하는 방법 중 하나로, 구체적으로, 반도체 물질로 이루어진 광-캐소드가 수용액과 직접적으로 계면을 형성하여 물을 분해함으로써 수소를 생산을 하는 시스템이다.

[0004] 이러한 광전기화학전지의 광전기화학적 물 분해 성능을 향상은 에너지 및 환경 분야에서 중요한 문제로 대두되고 있으며, 특히, 상용화를 위해서는 저비용의 깨끗한 에너지가 강하게 요구된다.

[0005] 본 발명의 배경이 되는 기술은 대한민국 등록특허공보 제10-1981658호(2019.05.17)에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1981658호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 광전기화학전지의 전하 이동도 및 광전류밀도를 향상시키기 위한 광-캐소드의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광-캐소드의 제조방법을 이용하여 제조된 광-캐소드를 이용하는 광전기화학적 물 분해 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 광-캐소드의 제조방법은 a) 전도성 막 상 제1칼코겐 소스, 제1전이후금속 소스, 디아민계 용매 및 메르캅토 알코올계 용매를 포함하는 제1액을 이용하여 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 광흡수막 상 상기 제1칼코겐 소스와 동종의 칼코겐을 제공하는 제2칼코겐 소스, 상기 제1전이후금속 소스와 동종의 전이후금속을 제공하는 제2전이후금속 소스, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 포함하는 제2액을 이용하여, 상기 광흡수 막으로부터 연장되고 상기 광흡수 막의 전이후금속 칼코겐화물과 동종인 전이후금속 칼코겐화물의 나노로드 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 전이후금속 칼코겐화물의 칼코겐은 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 전이후금속 칼코겐화물의 전이후금속은 각각 Sn, Sb, Bi 및 Pb에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 디아민계 용매는 메틸하이드라진, 디메틸하이드라진, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판 및 페닐렌디아민에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 메르캅토 알코올계 용매는 메르캅토에탄올, 메르캅토프로판올, 메르캅토부탄올, 메르캅토헥산올, 메르캅토옥탄올, 메르캅토데칸올, 메르캅토도데칸올, 메르캅토헥사데칸올 및 메르캅토옥타데칸올에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 제1액에 함유되는 칼코겐/전이후금속의 원소비는 목적하는 전이후금속 칼코겐화물의 화학양론비에 따른 칼코겐/전이후금속의 원소비를 기준으로 하여 1배 내지 1.2 배일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 제1액에 함유된 메르캅토 알코올계 용매 : 디아민계 용매의 몰비는 1 : 3 내지 5일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 알칸올아민계 용매는 에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 메르캅토 산계 용매는 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산, 메르캅토부티릭산, 메르캅토헥사노익산, 메르캅토옥타노익산, 메르캅토데카노익산 및 메르캅토도데카노익산에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 제2액의 메르캅토 산계 용매 : 에탄올 아민계 용매의 몰비는 1 : 8 내지 12일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 제2액은 알코올계 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 알코올계 용매는 R_1-O-R_2-OH (R_1 은 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, R_2 는 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기)를 만족할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 제1액과 제2액은 동종의 칼코겐 소스와 동종의 전이후금속 소스를 함유할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 나노로드의 구조체는 상기 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로 하여, 상기 기울임 각도가 50° 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 나노로드의 장축 방향은 제2전이후금속 칼코겐화물의 [001] 결정 방향일 수 있다.

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 광흡수막의 두께는 150 내지 350nm이며, 상기 나노로드 구조체의 나노로드의 평균 길이는 400 내지 600nm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 a) 단계의 제1액 도포 및 상기 b) 단계의 제2액 도포 후 각각 불활성 가스 분위기에서 어닐링하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 b) 단계 후, 상기 나노로드 구조체 상, n형 금속산화물 코팅층을 형성하고, 상기 n형 금속산화물 코팅층 상에 물 분해용 조촉매를 도입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상기 광-캐소드는 광전기화학적 물 분해(photoelectrochemical water splitting)용일 수 있다.
- [0029] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 따른 광-캐소드는 광전기화학적 물 분해용 광-캐소드로, 전도성 막; 상기 전도성 막 상에 위치하는 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막; 상기 광흡수막으로부터 연장된 상기 광흡수막과 동종의 전이후금속 칼코겐화물 나노로드의 구조체;를 포함하며, 상기 나노로드의 구조체는 상기 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로 하여, 상기 기울임 각도가 50 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조이며, 상기 나노로드의 장축 방향은 [001] 결정 방향이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 광-캐소드에 있어, 상기 나노로드는 상기 광흡수막측의 일 단인 밑둥에서 다른 일 단인 팁 방향으로 점차적으로 단면 직경이 좁아지는 테이퍼된 형상일 수 있다.
- [0032] 본 발명은 상술한 광-캐소드 또는 상술한 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 를 이용한 광전기화학적 물 분해 방법을 포함한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 광-캐소드의 제조방법은 단순 용액 공정법을 이용함으로써, 진공 장비가 불필요하며, 공정 준비 및 소요 시간이 짧고, 탐다운 방식의 나노화와 달리 고가의 마스크나 에칭등과 같은 유독 공정이 요구되지 않음에 따라, 극히 우수한 상업성을 갖는 장점이 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 광-캐소드는 계층적 나노 구조를 가지고 있어, 전하 이동도 및 광전류밀도가 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 SEM 분석결과이며,
 도 2는 제2액의 코팅 횟수에 따른 실시예 1의 단면 SEM 사진이며,
 도 3은 제1액의 Se/Sb 몰비에 따른 비교예 1(실시예 1의 하부층과 대응)의 표면 SEM 결과이며,
 도 4의 (a)는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 XRD 분석 결과이고, 도 4의 (b)는 비교예 1 및 실시예 1에 대한 (hk0) 평면 및 (hk1) 평면의 선택된 회절 피크의 텍스처 계수(Texture coefficient, Tc) 값을 나타낸 것이며,
 도 5는 제2액의 코팅 횟수에 따른 실시예 1의 XRD 분석 결과이며,
 도 6은 실시예 2의 TEM 및 EDS 원소 맵핑 분석 결과이며,
 도 7은 비교예 1 및 실시예 1의 광학 특성 분석 결과이며,
 도 8은 100% 흡수된 광자대 전류 효율(APCE)을 가정할 경우, 비교예 3 및 실시예 2의 최대 전자 플럭스 및 얻을 수 있는 광전류밀도를 예측한 결과이며,
 도 9는 AM 1.5G 광 조사 하 0.1 M H₂SO₄ 전해질(pH 1)에서 측정된 비교예 비교예 3 및 실시예 2의 선형전류-전압 곡선이며,
 도 10은 비교예 3 및 실시예 2의 파장 종속 효율(wavelength-dependent efficiency)을 확인하기 위하여, 비교예 3 및 실시예 2에 대한 입사 광자의 전류 전환 효율(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)을 측정한 결과이며,

도 11은 비교예 3 및 실시예 2의 강도 조절 광전압 스펙트로스코피(intensity modulated photovoltage spectroscopy; IMPS) 측정 결과이며,

도 12는 비교예 3 및 실시예 2의 EIS 분석 결과이며,

13은 종래의 광-캐소드와 본 발명에 따른 광-캐소드에 따른 광전류 값을 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 광-캐소드 및 이의 제조방법을 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. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.
- [0039] 본 발명에서 광흡수체는 전이후금속 칼코겐화물을 의미하며, 광흡수막의 전이후금속 칼코겐화물과, 나노로드 구조체를 이루는 전이후금속 칼코겐화물은 동종의 물질이다. 이에, 광흡수막(또는 광흡수체 막)은 전이후금속 칼코겐화물 막으로, 나노로드 구조체의 나노로드는 전이후금속 칼코겐화물 나노로드나 광흡수체 나노로드로도 통칭될 수 있다. 또한, 나노로드 구조체는 광흡수 나노구조체로도 통칭될 수 있고, 광흡수체와 전이후금속 칼코겐화물의 용어가 혼용될 수 있다.
- [0040] 본 발명은, 단순 용액 공정을 이용하여 동종의 광흡수체가 박막과 나노로드 구조체로 계층화된 계층적 나노구조(hierarchical nanostructure)를 갖는 광-캐소드를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0041] 상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 a) 전도성 막 상 제1칼코겐 소스, 제1전이후금속 소스, 디아민계 용매 및 메르캅토 알코올계 용매를 포함하는 제1액을 이용하여 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 광흡수막 상 상기 제1칼코겐 소스와 동종의 칼코겐을 제공하는 제2칼코겐 소스, 상기 제1전이후금속 소스와 동종의 전이후금속을 제공하는 제2전이후금속 소스, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 포함하는 제2액을 이용하여, 상기 광흡수 막으로부터 연장되고 상기 광흡수 막의 전이후금속 칼코겐화물과 동종인 전이후금속 칼코겐화물의 나노로드 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0042] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은, 광흡수체를 이루는 원소들의 공급원(소스)를 함유하는 제1액과 제2액을 이용하여, 막 형태의 광흡수체 및 막으로부터 연장된 나노로드(들)의 구조를 갖는 광흡수체를 형성할 수 있다.
- [0043] 용액의 도포 및 건조(어닐링 포함)이라는 단순 용액 공정을 이용하여 고도의 계층적 나노구조를 형성하는 본 발명은, 진공 장비가 불필요하며, 공정 준비 및 소요 시간이 짧고, 탑다운 방식의 나노화와 달리 고가의 마스크나 에칭등과 같은 유독 공정이 요구되지 않음에 따라, 극히 우수한 상업성을 갖는 장점이 있다.
- [0044] 상세하게, 본 발명에 따른 제조방법은 디아민계 용매 및 메르캅토 알코올계 용매를 함유하는 제1액을 이용함으로써, 전이후금속 칼코겐화물의 이방성 성장은 억제시키고 핵생성은 가속화시켜 막의 형태로 광흡수체를 형성할 수 있다.
- [0045] 일 구체예에 있어, 제1액의 디아민계 용매는 메틸하이드라진, 디메틸하이드라진, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판 및 페닐렌디아민에서 하나 이상 선택되는 용매일 수 있다.
- [0046] 일 구체예에 있어, 제1액의 메르캅토 알코올계 용매는 메르캅토에탄올, 메르캅토프로판올, 메르캅토투탄올, 메르캅토헥산올, 메르캅토옥탄올, 메르캅토데칸올, 메르캅토도데칸올, 메르캅토헥사데칸올 및 메르캅토옥타데칸올에서 하나 이상 선택되는 용매일 수 있다.
- [0047] 상술한 디아민계 용매와 메르캅토 알코올계 용매를 함께 사용함으로써, 제1액 내 열역학적으로 더 안정한 긴 분자 체인 형태의 클러스터 형성을 방지하여 전이후금속 칼코겐화물의 이방성 성장(anisotropic growth)을 억제하기 때문에, 열역학적으로 메타 스테이블 한 형태인 막 형태의 전이후금속 칼코겐화물이 제조될 수 있다.

- [0048] 제1액에 함유된 메르캅토 알코올계 용매 : 디아민계 용매의 물비는 1 : 3.0 내지 5.0, 구체적으로 1: 3.5 내지 5.0, 보다 구체적으로 1 : 4.0 내지 5.0일 수 있다. 제1액이 상술한 바와 같이 메르캅토 알코올계 용매 대비 과량의 디아민계 용매를 함유함으로써 편평한 막(planar film) 형태로 광흡수막이 제조될 수 있다. 또한, 제1액이 상술한 바와 같이 메르캅토 알코올계 용매 대비 과량의 디아민계 용매를 함유함으로써 치밀한 막을 이루는데, 이를 통해 편평한 막 상부의 광흡수체 입자(광흡수체 그레인)와 입자(그레인) 사이에 공극이 있다 하더라도, 공극에 침투하는 액상이 광흡수막을 관통하여 하부에 위치하는 전도성 막과 직접적으로 접촉하는 것을 방지할 수 있는 정도의 광흡수막이 제조될 수 있다.
- [0049] 일 구체예에서, 제1액에 함유되는 칼코젠/전이후금속의 원소비(AR_{sol1}), 즉, 제1칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠/제1전이후금속 소스로부터 기인한 전이후금속의 원소비(AR_{sol1})는 목적하는 광흡수체(목적하는 전이후금속 칼코젠화물)의 화학양론비에 따른 칼코젠/전이후금속의 원소비(AR_{ref})를 기준으로 하여, 1배 내지 1.2배일 수 있다. 즉, AR_{sol1} 은 $1AR_{ref}$ 내지 $1.2AR_{ref}$ 일 수 있다. 제1액이 목적하는 광흡수체의 화학양론비를 일정 이상 상회하는 칼코젠을 함유하는 경우 과량의 칼코젠에 의해 이방성 성장이 촉진되어 막 형태가 아닌 나노와이어가 불규칙하게 얽히고 적층된 구조가 제조될 위험이 있다. 또한, 제1액이 목적하는 광흡수체의 화학양론비 미만의 칼코젠을 함유하는 경우 제조되는 전이후금속 칼코젠화물에 광전하의 재결합 장소로 작용하는 결함이 형성될 수 있다. 이에, AR_{sol1} 은 $1AR_{ref}$ 내지 $3AR_{ref}$, 구체적으로 $1AR_{ref}$ 내지 $2.5AR_{ref}$, 보다 구체적으로 $1AR_{ref}$ 내지 $2AR_{ref}$ 인 것이 좋다.
- [0050] 이때, 제1액은 0.1 내지 1.0M 농도, 구체적으로 0.2 내지 0.8M 농도, 보다 구체적으로 0.2 내지 0.6M 농도의 제1전이후금속 소스를 함유할 수 있으나, 본 발명이 제1액의 농도에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0051] 제1액은 제1칼코젠 소스 및 제1전이후금속 소스를 메르캅토 알코올계 용매 및 디아민계 용매의 혼합 용매에 투입하고 가열 교반하여 제조될 수 있다. 이때, 가열 교반시의 온도는 용매의 휘발이 방지될 수 있는 온도, 일 예로, 50 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 제1액을 도포하여 광흡수막을 형성한 후, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 함유하는 제2액을 이용함으로써, 용액 공정임에도 제조된 광흡수막을 손상시키지 않으며 광흡수막으로부터 핵생성 및 성장하여 특정 결정 방향으로 유사-수직 배향된 전이후금속 칼코젠화물의 나노로드 구조체를 제조할 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 제2액은 용매로 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매를 함유할 수 있다. 제2액이 알칸올아민계 용매와 메르캅토 산계 용매를 함유함으로써, 광흡수막에 의한 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)에 의해 전이후금속 칼코젠화물 핵이 생성됨과 동시에 이방성 성장이 촉진되어 나노로드 형상의 전이후금속 칼코젠화물이 제조될 수 있다.
- [0054] 제2액이 알칸올아민계 용매와 메르캅토 산계 용매를 함유함으로써, 액 내 긴 분자 체인 형태의 클러스터 형성이 촉진될 수 있다.
- [0055] 제1액을 이용한 광흡수막을 제조한 후, 낮은 환원력 및 긴 분자 체인 형태의 클러스터를 제공하는 제2액을 이용하여 전이후금속 칼코젠화물의 나노로드 구조체를 제조하는 경우, 광흡수막을 형성하는 전이후금속 칼코젠화물 입자(그레인)들에서 가장 낮은 이중 핵생성 에너지 장벽을 제공하는 표면(입자의 특정 결정 표면)에서 우선적으로 불균일 핵생성이 발생할 수 있으며, 특정 표면에 불균일 핵생성된 전이후금속 칼코젠화물의 이방성 성장이 촉진될 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 알칸올아민계 용매는 에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민에서 하나 이상 선택되는 용매일 수 있으며, 종계는 에탄올아민 및 디에탄올아민에서 하나 이상 선택되는 용매일 수 있다.
- [0057] 일 구체예에서, 메르캅토 산계 용매는 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산, 메르캅토티릭산, 메르캅토헥사노익산, 메르캅토옥타노익산, 메르캅토데카노익산 및 메르캅토도데카노익산에서 하나 이상 선택되는 용매일 수 있다.
- [0058] 상술한 알칸올아민계 용매와 메르캅토 산계 용매를 함께 사용함으로써, 원소 칼코젠을 사용하는 경우에도 제2액 내 안정적으로 긴 분자 체인 형태의 클러스터가 형성되며 이방성 성장을 촉진할 수 있고, 이와 함께 더 큰 표면 에너지를 갖는 면의 면적을 줄이기 위해 특정 표면에서의 불균일 핵생성을 야기할 수 있다. 이에 따라, 상술한 알칸올아민계 용매와 메르캅토 산계 용매를 함유하는 제2액의 도포에 의해, 나노로드 형태의 전이후금속 칼코젠화물이 제조될 수 있으며, 또한, 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로

하여, 기울임 각도가 50 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조(유사-수직 배향 구조)가 제조될 수 있다.

- [0059] 또한, 상술한 알칸올아민계 용매와 메르캅토 산계 용매를 함께 사용함으로써, [001], [011] 또는 [111]등과 같은 저지수 결정 방향, 특히 [001] 결정 방향을 장축으로 갖는 나노로드가 제조될 수 있다. 이러한 저지수 결정 방향을 장축으로 갖는 나노로드는 광전하 이동도를 향상시킬 수 있어 유리하다. 일 구체예로, Sb_2S_3 는 결정 방향에 따라 전하 이동도가 크게 영향을 받으며, [001] 결정 방향에서 가장 우수한 정공 이동도를 갖는다.
- [0060] 저지수 결정 방향의 나노로드와 함께, 나노로드가 동종의 전이후금속 칼코겐화물(광흡수막)로부터 연장되어 광흡수막과 일체를 이룸에 따라, 계면 저항(접촉 저항)으로부터 실질적으로 자유로울 수 있으며, 재결합등에 의한 광전류 소멸을 방지할 수 있다.
- [0061] 이러한 유사-수직 배향을 유지하되, 일정 기울임 각도에서 나노로드가 랜덤 배향된 구조는 입사된 광의 난반사와 산란에 매우 효과적이며, 이러한 광의 난반사와 산란에 의해 입사광이 나노로드 구조체에 갇혀 입사광 흡수율이 크게 향상될 수 있다.
- [0062] 또한, 유사-수직 배향 구조를 갖는 나노로드 구조체는 향상된 비면적을 제공할 수 있어, 광전기화학적 물 분해의 광-캐소드로 활용시 전해액과의 접촉 면적, 물 분해 반응이 발생하는 반응 면적을 증가시킬 수 있어 유리하다.
- [0063] 또한, 동종 물질의 광흡수막에 제2액상이 도포되어 불균일 핵생성에 의해 나노로드 구조체가 제조됨에 따라, 하나의 나노로드를 기준으로 전이후금속 칼코겐화물의 성장이 진행되며 도포된 액 내 잔류하게 되는 구동력 또한 점진적으로 감소할 수 있다. 이에 의해 나노로드의 밀등(광흡수막 층의 일 단)에서 나노로드의 팁(밀등에 대항하는 다른 단)방향으로 성장이 진행됨에 따라 도포된 액에서 제공되는 성장 구동력이 점차적으로 작아져 나노로드가 테이퍼된 형상을 가질 수 있다. 즉, 나노로드는 상기 광흡수막층의 일 단인 밀등에서 다른 일 단인 팁 방향으로 점차적으로 단면 직경이 좁아지는 테이퍼된 형상을 가질 수 있다.
- [0064] 이러한 테이퍼된 형상은 나노로드 구조체와 광흡수막 간의 계면 저항을 낮출 수 있어 유리하며, 또한 나노로드 구조체의 팁 측으로 원활한 물질 이동이 가능한 열린 구조를 가질 수 있어 유리하다.
- [0065] 일 구체예에서, 제2액에 함유되는 메르캅토 산계 용매 : 에탄올 아민계 용매의 몰비는 1 : 8 내지 12, 구체적으로 1 : 8 내지 11일 수 있다. 이러한 메르캅토 산계 용매와 에탄올 아민계 용매의 혼합비는 유사-수직 배향 구조를 갖는 나노로드 구조체가 제조되기에 적합한 환원력을 제공하면서도 액(제2액)이 도포되는 광흡수막이 액의 용매에 의해 손상(또는 열화)되는 것을 방지할 수 있어 유리하다.
- [0066] 일 구체예에 있어, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매의 혼합에 의해 제어되는 환원력에 유의미한 영향을 미치지 않으며, 제2액 내 제2칼코겐 소스와 제2전이후금속 소스의 물농도를 낮출 수 있도록, 제2액은 알코올계 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 알코올계 용매는 $\text{R}_1\text{-O-R}_2\text{-OH}$ 일 수 있으며, R_1 은 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 구체적으로 직쇄상 C1-C8 알킬기, 보다 구체적으로 직쇄상 C1-C4 알킬기이거나, C3-C12 분기상 알킬기, 구체적으로 C3-C8의 분기상 알킬기일 수 있다. R_2 는 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기, 구체적으로, 구체적으로 직쇄상 C1-C8 알킬렌기, 보다 구체적으로 직쇄상 C1-C4 알킬렌기이거나, C4-C12 분기상 알킬렌기, 구체적으로 C4-C8의 분기상 알킬렌기일 수 있다.
- [0068] 알코올계 용매의 구체예로, 3-메톡시-1-뷰탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-뷰톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시-1-프로판올, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글리콜 모노-tert-뷰틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노아이소프로필 에터, 에틸렌글리콜 모노아이소뷰틸 에터, 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-올등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 제2액에 함유되는 칼코겐/전이후금속의 원소비($\text{AR}_{\text{sol}2}$), 즉, 제2칼코겐 소스로부터 기인한 칼코겐/제2전이후금속 소스로부터 기인한 전이후금속의 원소비($\text{AR}_{\text{sol}2}$)는 목적하는 광흡수체(목적하는 전이후금속 칼코겐화물)의 화학양론비에 따른 원소비인 R_{ref} 이상이면 족하다. 일 예로, $\text{AR}_{\text{sol}1}$ 은 1AR_{ref} 내지 8AR_{ref} , 구체적으로 2AR_{ref} 내지 7AR_{ref} , 보다 구체적으로 3AR_{ref} 내지 6AR_{ref} 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 제2액은 0.01 내지 3.00M 농도, 구체적으로 0.05 내지 2.00M 농도, 보다 구체적으로 0.10 내지 1.00M 농도의

제1전이후금속 소스를 함유할 수 있으나, 본 발명이 제2액의 농도에 의해 한정될 수 없음은 물론이다. 또한, 제2액이 알코올계 용매를 더 포함하는 경우, 제2액에 함유되는 알칸올아민계 용매 부피와 메르캅토 산계 용매 부피의 합 : 알코올계 용매의 부피는 1 : 1 내지 50, 구체적으로 1 : 2 내지 30, 보다 구체적으로 1 : 5 내지 15 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 제2액은 제2칼코겐 소스, 제2전이후금속 소스, 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매의 혼합액을 가열 교반하여 제조될 수 있다. 다만, 낮은 환원력을 가지면서도 소스들, 특히 제2칼코겐 소스가 안정적으로 용해된 액이 제조될 수 있도록, 제2액은 제2전이후금속 소스를 함유하는 금속전구체액과 제2칼코겐 소스를 함유하는 칼코겐 전구체액을 각각 제조한 후, 두 전구체 액을 혼합하고 이를 가열 교반하여 제조될 수 있다. 제2액이 알코올계 용매를 더 함유하는 경우, 알코올계 용매를 금속전구체액의 용매로 사용할 수 있으며, 칼코겐전구체액의 용매로 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매의 혼합용매를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가열 교반시의 온도는 용매의 휘발이 방지될 수 있는 온도, 일 예로, 50 내지 80℃, 구체적으로 65 내지 80℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] a) 단계의 제1액 도포 및 b) 단계의 제2액 도포 후 각각 불활성 가스 분위기에서 어닐링하는 단계가 더 수행될 수 있다. 어닐링은 용액 도포에 의해 생성되는 광흡수막이나 나노로드 구조체의 결정성을 향상시키기 위한 것으로, 제1어닐링 또는 제2어닐링시 온도는 200 내지 400℃, 구체적으로 300 내지 400℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 어닐링(제1어닐링 또는 제2어닐링)시 불활성 가스 분위기는, 질소, 아르곤, 헬륨, 또는 이들의 혼합 가스 분위기일 수 있으며, 어닐링 시간은 10 내지 30분, 구체적으로 15 내지 25분 정도면 무방하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 또한, 어닐링 전, 도포된 액(제1액 또는 제2액)에서 용매를 휘발 제거하기 위한 건조가 수행될 수 있다. 건조는 용매의 끓는점 이상의 온도에서 수행될 수 있다.

[0074] 즉, 액(제1액 또는 제2액)의 도포 후 수행되는 건조는 액(제1액 또는 제2액)에 함유되는 2종의 용매 중 높은 끓는점(1atm 기준)을 갖는 용매를 기준으로, 해당 용매의 끓는점(Tb_{sol}^H) 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 건조는 $1Tb_{sol}^H$ 내지 $2Tb_{sol}^H$ 의 온도에서 수행될 수 있으며, 건조는 1 내지 10분동안 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 건조는 $1Tb_{sol}^H$ 내지 $1.3Tb_{sol}^H$ 의 온도에서 수행되는 1차 건조 및 $1.6Tb_{sol}^H$ 내지 $2.0Tb_{sol}^H$ 의 온도에서 수행되는 2차 건조를 포함하는 다단 건조일 수 있다. 다단 건조시 1차 건조 및 2차 건조는 서로 독립적으로 1 내지 5분 동안 수행될 수 있으나, 본 발명이 건조 시간에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] 또한, 필요시, 나노로드의 밀도를 증가시키기 위해, b) 단계가 2회 이상 반복 수행될 수 있음은 물론이다.

[0076] 상술한 바와 같이, 일 구체예에 따른 방법에서, a) 단계는, 전도성 막 상 제1액을 도포 및 건조(제1건조)하고, 불활성 가스 분위기에서 어닐링(제1어닐링)하여 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, b) 단계는, 광흡수막 상 제2액을 도포 및 건조(제2건조)하고, 불활성 가스 분위기에서 어닐링(제2어닐링)하여 광흡수 막으로부터 연장된 나노로드 구조체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0077] 제1액의 도포 및 제2액의 도포는 서로 독립적으로, 반도체 분야에서 용액을 도포하여 막을 형성하는데 통상적으로 사용되는 방법으로 수행되면 무방하다. 일 예로, 액(제1액 또는 제2액)의 도포는 잉크젯 프린팅, 미세 점착 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아-오프셋 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 오프셋/ 리버스 오프셋 프린팅, 슬롯 다이 코팅, 바 코팅, 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 롤 코팅, 스핀 코팅등에 의해 수행될 수 있으나, 본 발명이 구체 도포 방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] 제1칼코겐 소스 및 제2칼코겐 소스는 동종의 칼코겐을 제공할 수 있으며, 제1칼코겐 소스 및 제2칼코겐 소스에 의해 제공되는 칼코겐은 S, Se 및 Te에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 제1칼코겐 소스 및 제2칼코겐 소스는 각각 칼코겐(elemental chalcogen) 또는 칼코겐 화합물일 수 있다. 종게는, 제1액의 디아민계 용매와 메르캅토 알코올계 용매, 또는 제2액의 알칸올아민계 용매 및 메르캅토 산계 용매에 의해 각 액이 제어된 정도의 환원력과 제어된 정도의 구동력을 나타낼 수 있도록 제1칼코겐 소스 및 제2칼코겐 소스는 각각 칼코겐인 것이 좋다.

[0079] 제1전이후금속 소스 및 제2전이후금속 소스는 동종의 전이후금속을 제공할 수 있으며, 제1전이후금속 소스 및 제2전이후금속 소스에 의해 제공되는 전이후금속은 Sn, Sb, Bi 및 Pb에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 제1전이후금속 소스 및 제2전이후금속 소스는 각각 전이후금속(elemental post-transition metal) 또는 전

이후금속 화합물일 수 있다. 전이후금속 화합물은 전이후금속의 염화물, 수산화물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0080] 광흡수막이 형성되는 전도성 막은 광-캐소드의 전극일 수 있다. 이에, 전도성 막은 광전기화학적 물 분해의 광-캐소드로 종래 사용되는 전극의 물질이나 구조이면 족하다. 일 예로, 전도성 막은 금속(일 예로, Au등) 막, 전도성 투명산화물(일 예로, 불소 함유 산화주석등) 막 또는 이들의 적층막일 수 있으며, 적층막의 형태일 경우, 전도성 투명산화물 막 상 위치하는 금속 막의 두께는 100nm이하, 구체적으로 80nm이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 전도성 막 하부에는 유리등과 같은 투명 기판에 더 위치할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 일 구체예에서, 광-캐소드의 제조방법은, b) 단계 후, 상기 나노로드 구조체 상, n형 금속산화물 코팅층을 형성하고, 상기 n형 금속산화물 코팅층 상에 물 분해용 조촉매를 도입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0082] 전이후금속 칼코겐화물의 계층적 구조(광흡수막-나노로드 구조체)에 형성된 n형 금속산화물 코팅층은, 빌트-인 포텐셜을 형성하여 계층적 구조를 갖는 광흡수체에서 생성된 광전자-광정공을 효과적으로 분리시킬 수 있다. n형 금속산화물 코팅층의 n형 금속산화물은 칼코겐 기반 무기양자점 감응형 태양전지에서 통상 전자전달체로 사용되는 금속산화물이면 족하다. 일 예로, n형 금속산화물은 타이타늄 산화물, 주석 산화물, 아연 산화물, 스트론튬 산화물, 인듐 산화물, 텅스텐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 나이오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 알루미늄 산화물, 이들의 복합산화물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 유리하게, n형 금속산화물 코팅층은 n형 금속산화물계 광촉매 코팅층일 수 있다. n형 금속산화물계 광촉매 코팅층은 광흡수체와 빌트-인 포텐셜을 형성함과 동시에 광전기화학적 물 분해 반응시 광 촉매 작용을 할 수 있다. n형 금속산화물계 광촉매 코팅층의 구체예로, 타이타늄 산화물, 스트론튬-타이타늄 산화물, 아연산화물, 주석 산화물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] n형 금속산화물 코팅층, 종게는 n형 금속산화물계 광촉매 코팅층은 5 내지 30nm 수준, 구체적으로 10 내지 25nm 수준의 두께일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 금속산화물의 코팅층은 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착등, 통상의 증착 방법 이용하여 수행될 수 있으며, 일 예로, 플라즈마 도움 화학적 기상 증착(PE-CVD), 열 증착(thermal evaporation), 원자층 증착(ALD), 스퍼터링등을 이용하여 수행될 수 있다. 다만, 나노로드 구조체의 고도의 형상에도 얹고 치밀한 코팅층이 형성될 수 있도록, 원자층 증착을 이용하여 수행되는 것이 좋으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] n형 금속산화물 코팅층이 형성된 후 광전기화학적 물 분해용 조촉매가 금속산화물 코팅층 상에 도입될 수 있다. 광전기화학적 물 분해용 조촉매로 Pt, Au, Ag, Pd등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 조촉매의 도입은 열 증착이나 스퍼터링등과 같은 증착을 통해 수행될 수 있으며, 조촉매는 50 내지 300초, 구체적으로 100 내지 150초 동안 증착된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 포함한다.
- [0088] 본 발명에 따른 광-캐소드는 전기화학적 물 분해용 광-캐소드로, 전도성 막; 상기 전도성 막 상에 위치하는 전이후금속 칼코겐화물의 광흡수막; 상기 광흡수막으로부터 연장된 상기 광흡수막과 동종의 전이후금속 칼코겐화물 나노로드의 구조체;를 포함하며, 상기 나노로드의 구조체는 상기 광흡수막의 표면에 대해 나노로드의 장축이 이루는 각도를 기울임 각도로 하여, 상기 기울임 각도가 50 내지 90° 범위에서 나노로드들이 랜덤하게 배향된 구조이고, 상기 나노로드의 장축 방향은 [001] 결정 방향이다.
- [0089] 일 구체예에 있어, 나노로드는 상기 광흡수막측의 일 단인 밑등에서 다른 일 단인 팁 방향으로 점차적으로 단면 직경이 좁아지는 테이퍼된 형상일 수 있다.
- [0090] 광흡수막의 두께는 150 내지 350nm, 구체적으로 100 내지 350nm, 보다 구체적으로 200 내지 300nm일 수 있으며, 상기 나노로드 구조체에서 나노로드의 평균 길이는 200 내지 600nm, 구체적으로 200 내지 500nm, 보다 구체적으로 250 내지 400nm일 수 있고, 나노로드의 평균 직경은 30 내지 100nm, 구체적으로 40 내지 80nm, 보다 구체적으로 55 내지 70nm일 수 있다.
- [0091] 광흡수막 및 나노로드 구조체의 전이후금속 칼코겐화물은, $MChal_x$ (M은 전이후금속으로, Sn, Sb, Bi 및 Pb에서 선택되는 1종 이상, Chal은 칼코겐으로, S, Se 및 Te에서 선택되는 1종 이상, $x=1$ 내지 3의 실수)를 만족할 수 있으며, 낮은 밴드갭에 의해 광흡수에 유리한 Sb_2S_3 나 Sb_2Se_3 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0092] 일 실시예에서, 광-캐소드는 전기화학적 물 분해용일 수 있다.
- [0093] 이에, 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 포함하며, 또한, 상술한 제조방법으로 제조된 광-캐소드를 이용한 광전기화학적 물 분해 방법을 포함한다.
- [0095] (실시예 1) 계층적 나노 구조의 광-캐소드
- [0096] 단계 1: 하부층의 Sb_2Se_3 막
- [0097] 먼저, 70 nm 두께의 Au/FTO 기판을 아세톤 및 이소프로판 상에서 각각 15분 동안 초음파 처리하여 세척한 뒤 15분 동안 자외선 처리(UV treatment)하여 준비하였다.
- [0098] 다음으로, 0.526 g의 Sb 분말 및 0.512 g의 Se 분말을 혼합용액(2 mL의 2-머캅토에탄올 및 8 mL의 에틸렌다이아민)에 희석한 뒤, 70 °C의 핫플레이트에서 자기 교반하여 제1코팅액(Se/Sb 몰비=1.5)을 제조하였다. 이때, 상기 공정은 N_2 분위기의 글로브박스에서 수행되었다.
- [0099] 마지막으로, 제1코팅액을 Au/FTO 기판 상에 2500rpm에서 25초 동안 2회 스핀 코팅한 뒤, 제1코팅액이 도포된 Au/FTO 기판을 180 및 300°C의 온도에서 순차적으로 3분 동안 건조한 후, 건조된 샘플을 N_2 분위기 하 350 °C에서 20분 동안 어닐링하였다.
- [0100] 단계 2: 상부층의 Sb_2Se_3 나노로드 어레이
- [0101] 먼저, 0.258 g의 SbCl_3 염을 12 mL의 메톡시에탄올에 희석시킨 SbCl_3 용액 및 0.384 g의 Se 분말을 20 mL의 혼합 용매(싸이오글리콜산:에탄올아민의 몰비=10:90)에 희석시킨 Se 용액을 준비하였다. 준비된 SbCl_3 용액 및 Se 용액을 혼합하고 80 °C의 핫플레이트에서 자기 교반하여 제2코팅액(Se/Sb 몰비=4.3)을 제조하였다.
- [0102] 다음으로, 제2코팅액을 단계 1에서 제조된 샘플 상에 2500rpm에서 25초 동안 1 내지 6회 스핀 코팅한 뒤, 제2코팅액이 도포된 샘플을 180 및 300°C의 온도에서 순차적으로 3분동안 건조한 후, 건조된 샘플을 N_2 분위기 하 350 °C에서 20분 동안 어닐링하였다. 350 °C에서 어닐링을 수행한 후 샘플을 공기 분위기 하 200 °C에서 30분 동안 열처리하여 잔류 유기물을 제거하였다.
- [0104] (실시예 2)
- [0105] 먼저, 원자층증착(atomic layer deposition, ALD) 시스템을 이용하고, 120 °C에서 테트라키스(디메틸아미도)-티타늄(TDMAT) 및 H_2O 를 각각 Ti 및 O 공급원으로 사용하여, 실시예 1에서 제조된 샘플 상에 등방성을 가진 TiO_2 층을 증착시켰다. 이때, 원자층증착의 1회 공정은 0.3초 동안 TDMAT 펄스를 주입하는 단계; 15초 동안 N_2 가스로 퍼지하는 단계; 및 0.2초 동안 H_2O 펄스를 주입하는 단계;를 순차적으로 진행하여 수행되었으며, 원자층증착의 1회 공정당 0.58Å의 TiO_2 가 증착되었다.
- [0106] 다음으로, 스퍼터 코팅기를 이용하고, 120초 동안 10 mA의 전류를 인가하며 TiO_2 가 증착된 샘플 상에 Pt 보조 촉매를 증착하였다.
- [0108] (비교예 1) 단일층의 광-캐소드
- [0109] 실시예 1에서 단계 2를 수행하지 않는 것만 배제하면, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하였다.
- [0111] (비교예 2) 하부층을 포함하지 않는 광-캐소드
- [0112] 실시예 1에서 단계 1을 수행하지 않는 것만 배제하면, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하였다.
- [0114] (비교예 3)
- [0115] 실시예 2에서 실시예 1의 샘플 대신 비교예 1의 샘플을 이용한 것만 배제하면, 실시예 2와 동일한 방법을 이용하였다.
- [0117] 도 1은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 SEM 분석결과이다. 상세하게, 도 1의 (a)는 비교예 1의 단면 SEM 사진이며, 도 1의 (b) 및 (d)는 각각 비교예 2의 단면 및 표면 SEM 사진이고, 도 1의 (c) 및 (e)는 각각 실시예 1의 단면 및 표면 SEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 비교예 1은 기판 상에 50 내지 100 nm의 크기를 가지는 입자

로 구성된 단층의 Sb_2Se_2 막이 형성된 것을 알 수 있다. 이때, 비교예 1의 단층의 막은 약 270 nm의 균일한 두께를 가진다. 비교예 2는 기판상에 기판의 수평면에 대하여 랜덤하게 배향된 Sb_2Se_2 나노로드 어레이로 구성된 층이 형성된 것을 알 수 있다. 실시예 1은 기판 상에 형성된 약 270 nm의 균일한 두께를 가지는 Sb_2Se_2 막 상에 막의 수평면에 대하여 유사-수직방향으로 배향된 Sb_2Se_2 나노로드 어레이로 구성된 층이 형성된 것을 알 수 있다. 이때, 비교예 2 및 실시예의 개별 Sb_2Se_2 나노로드의 형상은 나노로드의 성장방향으로 단면 직경이 좁아지는 테이퍼된 형상임을 알 수 있으며, 평균 직경은 62.9 ± 9.6 nm이며, 평균 길이는 309.1 ± 13.1 nm임을 알 수 있다.

[0118] 도 2는 제2액의 코팅 횟수에 따른 실시예 1의 단면 SEM 사진이다. 상세하게, 도 2의 (a), (b), (c), (d) 및 (e)는 각각 1회, 2회, 4회, 6회 및 8회이다. 도시된 바와 같이, 제2액의 코팅 횟수가 증가할수록 개별 Sb_2Se_2 나노로드의 길이는 증가하며, 직경은 코팅 횟수에 관계없이 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

[0119] 도 3은 제1액의 Se/Sb 몰비에 따른 비교예 1(실시예 1의 하부층과 대응)의 표면 SEM 결과이다. 도시된 바와 같이, Se 및 Sb의 화학양론비에 따라 제조된 제1액(Se/Sb 몰비=1.5)로부터 수득된 Sb_2Se_3 층은 평면 형태의 막으로 제조된 것을 알 수 있다. 도시하진 않았으나, 제1액의 Se/Sb 몰비가 1.5를 초과할 경우, Sb_2Se_3 의 층은 균질한 막으로 성장될 수 없음을 확인하였다.

[0120] 도 4의 (a)는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 XRD 분석 결과이다. 이때, 참조용으로 Sb_2Se_3 분말(JCPDS-15-0861)의 표준 회절 패턴을 이용하였으며, 도면상의 회색 점은 기판에 인덱스 된다. 도시된 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 1 모두 사방정계 Sb_2Se_3 분말(JCPDS-15-0861)의 회절 패턴과 일치하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1은 모두 불순물이 없는 단상(single phase)의 Sb_2Se_3 임을 알 수 있다. 한편, 실시예 1의 계층적 나노구조 막(하부층의 Sb_2Se_2 막+상부층의 Sb_2Se_2 나노로드 어레이)과 비교예 1의 단층의 Sb_2Se_2 막은 (hk0) 평면에 대해서는 유사한 피크 강도를 가지나, (hk1) 평면에 대해서는 실시예가 비교예 1 보다 더 높은 피크 강도를 나타내는 것을 알 수 있다. 도시하진 않았으나, 하부층이 없는 비교예 2의 경우에는 (hk1) 평면보다 (hk0) 평면에 대하여 높은 피크 강도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 도 4의 (b)는 비교예 1 및 실시예 1에 대한 (hk0) 평면 및 (hk1) 평면의 선택된 회절 피크의 텍스처 계수(Texture coefficient, Tc) 값을 나타낸 것으로, 상기 텍스처 계수 값은 막의 바람직한 결정학적 배향성을 나타낸다. 도시된 바와 같이, 비교예 1의 단층의 막은 (hk0) 평면에 대하여 높은 Tc 값을 제안한 반면, 실시예 1의 계층적 나노구조 막은 (hk1) 평면에 대하여 높은 Tc 값을 제안하는 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1은 (hk1) 평면에 대한 높은 결정학적 배향성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0122] 도 5는 제2액의 코팅 횟수에 따른 실시예 1의 XRD 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, 제2액의 코팅 횟수가 증가할수록 (hk1) 평면에 대한 피크 강도가 향상되는 것을 알 수 있다.

[0123] 도 6은 실시예 2의 TEM 및 EDS 원소 맵핑 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 개별 Sb_2Se_2 나노로드 상에 약 20 nm 두께의 TiO_2 층이 형성된 것을 알 수 있다. 특히, 상기 TiO_2 층은 Sb_2Se_2 나노로드의 높은 종횡비(4.1 내지 5.0)에도 불구하고 균일한 두께의 막으로 증착된 것을 알 수 있으며, Sb_2Se_2 나노로드와의 뚜렷한 경계를 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통해, Sb_2Se_2 나노로드와 TiO_2 층 사이에는 상호 확산이 없다는 것을 알 수 있다.

[0124] 도 7은 비교예 1 및 실시예 1의 광학 특성 분석 결과이다.

[0125] 도 7의 (a) 및 (b)는 각각 비교예 1과 실시예 1의 투과율 및 반사율 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1(계층적 나노구조 Sb_2Se_2 층)의 투과율 및 반사율은 비교예 1(단층의 Sb_2Se_2 막) 보다 낮은 것을 알 수 있다.

[0126] 도 7의 (c)는 비교예 1과 실시예 1의 디지털 사진이다. 도시된 바와 같이, 비교예 1(단층의 Sb_2Se_2 막)은 거울과 같은 표면을 제공하여 높은 광 반사 특성을 보이는 반면, 실시예 1(계층적 나노구조 Sb_2Se_2 층)은 높은 광 흡수 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0127] 도 7의 (d)는 비교예 1 및 실시예 1의 Tauc plot을 도시한 도면이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1(계층적 나노구조 Sb_2Se_2 층)는 비교예 1(단층의 Sb_2Se_2 막) 보다 낮은 투과율 및 반사율을 가짐에도 불구하고, 실시예 1과

비교예 1 모두 1.2 내지 1.3 eV의 동일한 광학 밴드갭을 가짐을 알 수 있다.

[0128] 도 8은 100% 흡수된 광자대 전류 효율(APCE)을 가정할 경우, 비교예 3 및 실시예 2의 최대 전자 플럭스 및 얻을 수 있는 광전류밀도를 예측한 결과이다. 도시된 바와 같이, 비교예 3 및 실시예 2의 최대 광전류밀도는 각각 23.4 및 36.8 mA cm⁻²일 수 있다.

[0129] 도 9는 AM 1.5G 광 조사 하 0.1 M H₂SO₄ 전해질(pH 1)에서 측정된 비교예 2 및 실시예 3의 선형전류-전압 곡선이다. 이때, 비교예 3 및 실시예 2의 광-캐소드는 각각 독립적으로 Pt/TiO₂/Sb₂Se₃/Au/FTO/glass의 구성을 가진다. 도시된 바와 같이, 실시예 2는 거의 30 mA cm⁻²의 높은 광전류밀도 값을 보이는 반면, 비교예 3은 약 16 mA cm⁻²의 낮은 광전류 값을 가지는 것을 알 수 있다. 아울러, 도시하진 않았으나, 제2액의 코팅 횟수에 따른 실시예 2의 광전류밀도 값을 분석한 결과, 제2액의 최적 코팅 횟수는 6회였으며, 제2액의 코팅 횟수가 6회 보다 적거나 많을 경우 광전류밀도 값은 다소 감소하였다.

[0130] 도 10은 비교예 3 및 실시예 2의 파장 종속 효율(wavelength-dependent efficiency)을 확인하기 위하여, 비교예 3 및 실시예 2에 대한 입사 광자의 전류 전환 효율(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)을 측정한 결과이다. 이때, IPCE 분석은 0 V vs. RHE에서 수행되었다. 도시된 바와 같이, 실시예 2는 비교예 3과 달리 전체 파장 범위에서 우수한 광-포집 수용력(light-harvesting capacity)을 가지는 것을 알 수 있다. 특히, 비교예 3은 700 nm에서 단지 40.9%의 IPCE를 보이는 반면, 실시예 2는 750 nm에서 효율의 손실이 거의 없이 85.7%의 IPCE를 보였다. 이러한 차이는 비교예 3 및 실시예 2의 구조적 차이에 의한 것으로, 실시예 2는 실시예 2의 계층화된 계층적 나노구조에 의해 장파장에서 단층의 비교예 3 보다 향상된 광 포집 능력을 가질 수 있다. 이에 더하여, 광 스펙트럼에 대해 ICPE를 적분하여 계산된 광전류밀도 값은 도 9의 선형 스위프 전압 전류법(LSV)을 통해 분석된 값과 거의 동일함을 확인할 수 있었다.

[0131] 도 11은 비교예 3 및 실시예 2의 강도 조절 광전압 스펙트로스코피(intensity modulated photovoltage spectroscopy; IMPS) 측정 결과이다. 이때, IMPS는 개방 회로 조건 하에서 분석되었으며, 변동 광 강도의 주파수에 대한 광 전압의 변화를 보여준다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 고주파 (1 ~ 10 kHz) 피크는 비교예 3에 비해 낮은 주파수 범위로 이동 한 반면, 실시예 2 및 비교예 3 모두 저주파수 (1 ~ 10 Hz)에서는 동일한 피크를 관찰할 수 있다.

[0132] 이러한 특성을 보다 자세하게 분석하기 위하여, 표면 전하 재결합 속도 상수(k_{rec}) 및 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})를 분석하였다. 이때, 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})는 1 / k_{rec}이며, k_{rec}는 최대 허수 광 전압 값(예: 고주파에서의 피크)으로 표현될 수 있다. 분석 결과, 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})는 비교예 3의 경우 74.3 4 μs이며, 실시예 1의 경우 160.4 μs이었다. 따라서, 실시예 2의 계층적 나노로드 구조-기반 PEC 셀이 표면 전하 재결합을 보다 억제 할 수 있음을 알 수 있다.

[0133] 도 12는 비교예 3 및 실시예 2의 EIS 분석 결과이다. 이때, EIS는 교류(AC) 전압이 10 mV인 RHE vs. 0 V에서 1-sun 조명 하 300kHz ~ 1Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. EIS 피팅은 직렬 저항(R_s)과 병렬 저항(R₁) 및 PEC 물 분리에 일반적으로 사용되는 정 위상 요소(CPE₁)의 쌍으로 구성된 등가 회로 모델을 이용하였으며, 그 결과를 표 1에 도시하였다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 저항(R₁)이 비교예 3 보다 낮음을 알 수 있다. 이는 실시예 2가 비교예 3 보다 향상된 전하 수송 능력을 가지는 것을 의미한다.

표 1

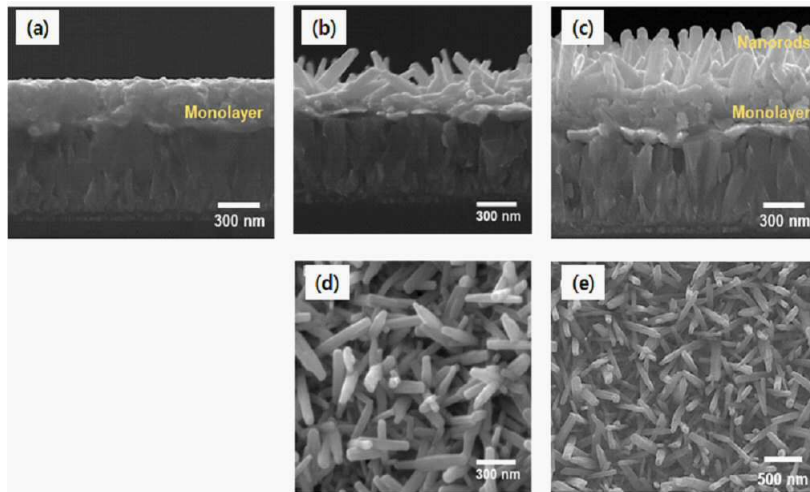
[0134]

| | R _s (Ω · cm ²) | R ₁ (Ω · cm ²) | CPE ₁ (F sn ⁻¹ cm ⁻²) |
|---|--|--|--|
| 실시예 2 ;Bilayer Sb ₂ Se ₃ | 0.98 | 6.25 | 4.01 × 10 ⁻⁵ (n = 0.88) |
| 비교예 3 ;Monolayer Sb ₂ Se ₃ | 1.09 | 8.51 | 5.07 × 10 ⁻⁵ (n = 0.80) |

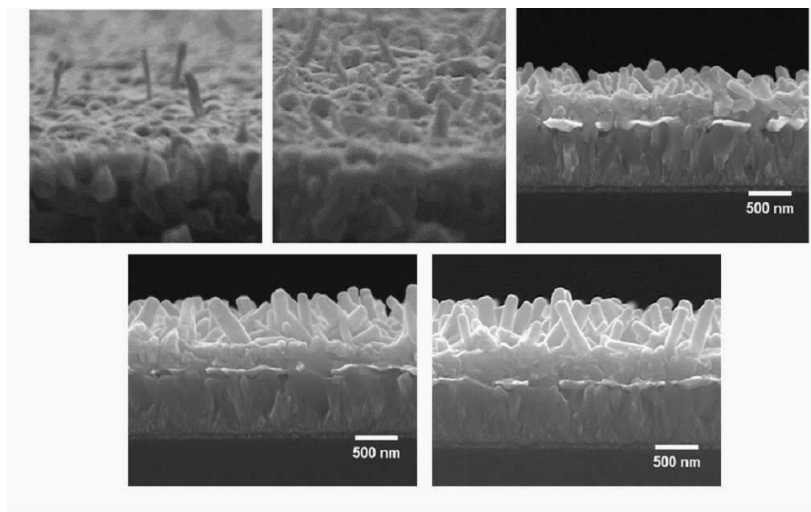
- [0135] 이에 더하여, 도시하진 않았으나, 비교예 3의 단층의 Sb_2Se_3 막을 실시예 2와 계층적 나노 구조층과 유사한 두께로 제조할 경우, 광 투과율 및 흡수율은 증가하나, 여전히 높은 저항(R_1) 및 낮은 광전류밀도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0136] 도 13은 종래의 광-캐소드와 본 발명에 따른 광-캐소드의 밴드갭에 따른 광전류 값을 비교한 결과이다. 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 광-캐소드는 고가의 고진공 공정으로 제조된 Si 및 CZTSe를 제외하면, 종래의 광-캐소드 대비 현저하게 우수한 광전류 값을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0138] 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.
- [0139] 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

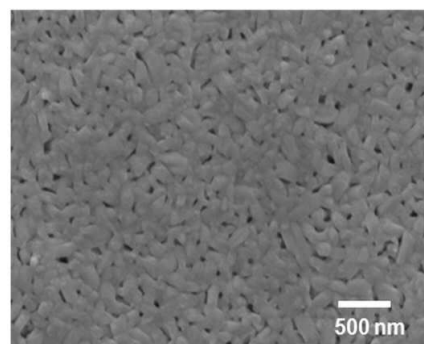
도면1



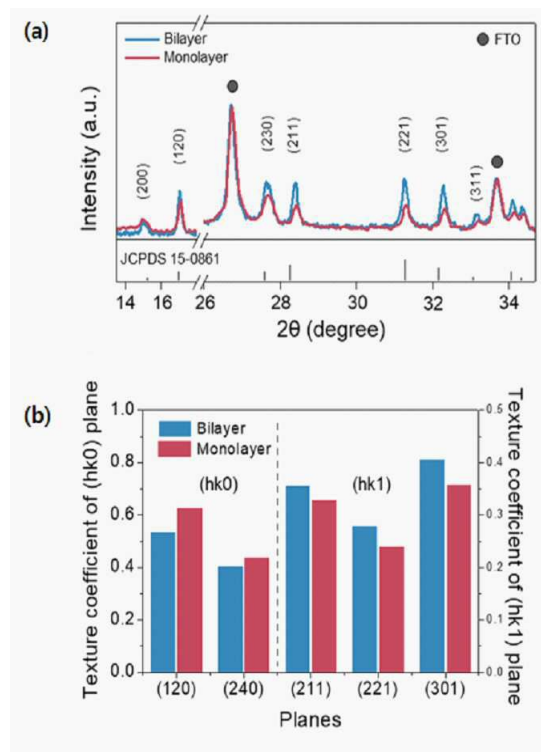
도면2



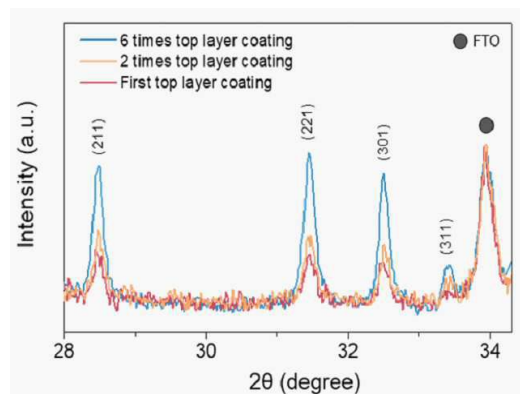
도면3



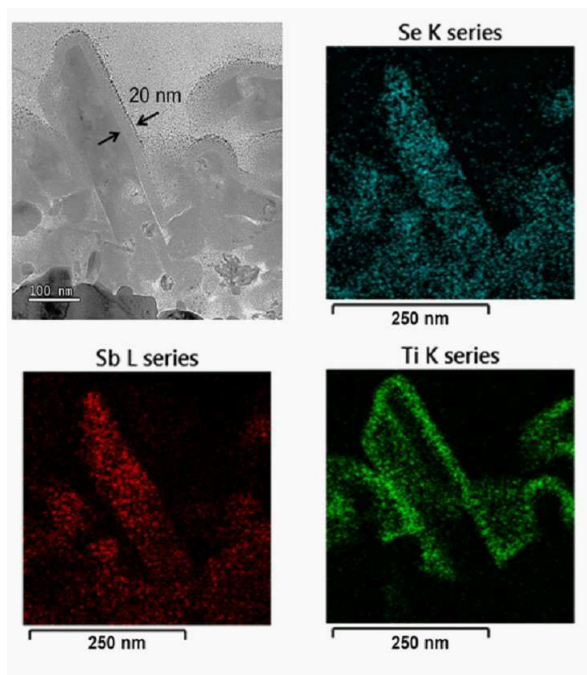
도면4



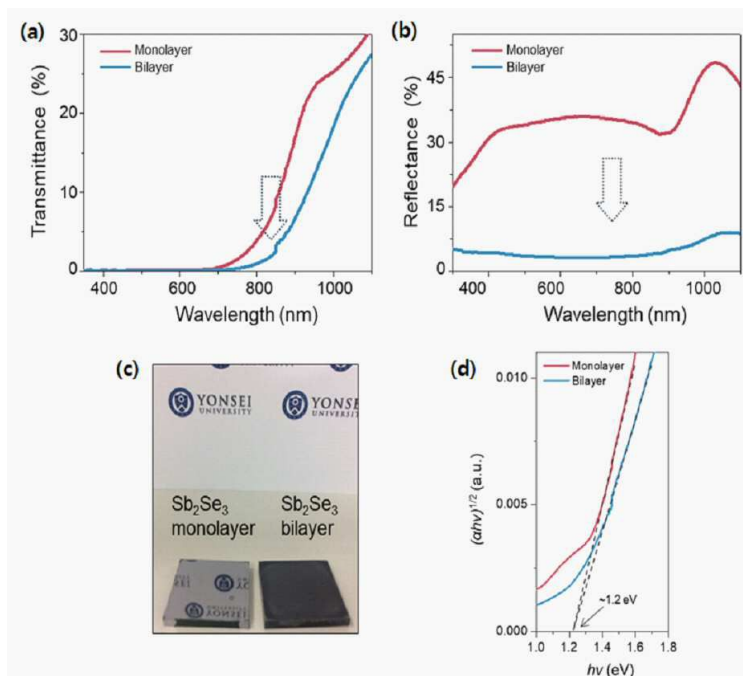
도면5



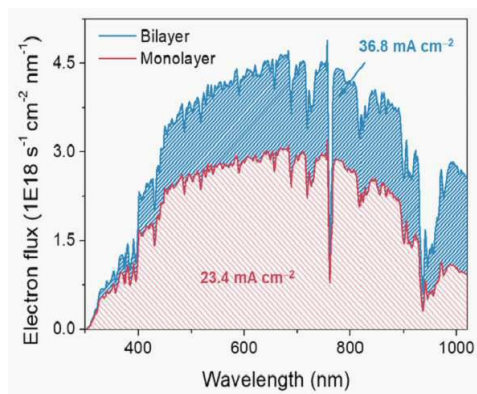
도면6



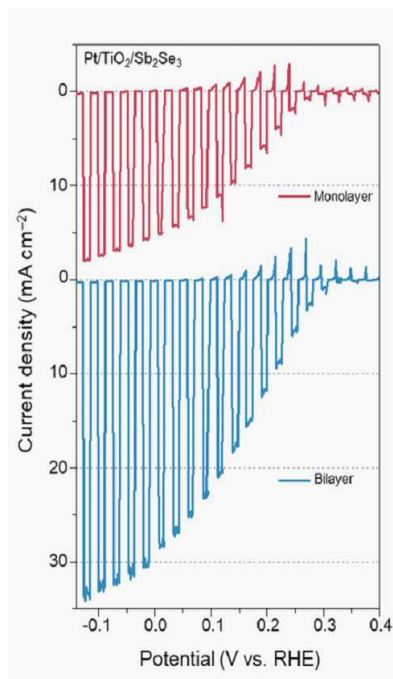
도면7



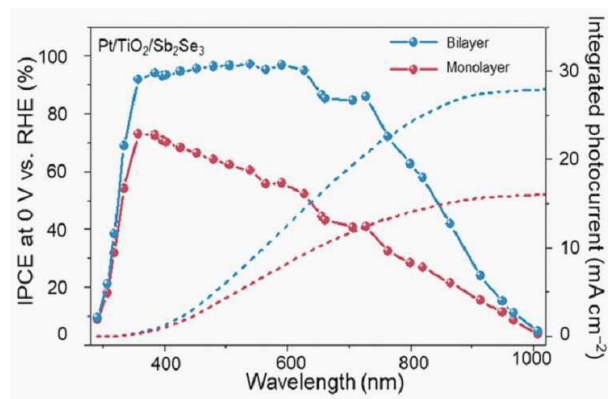
도면8



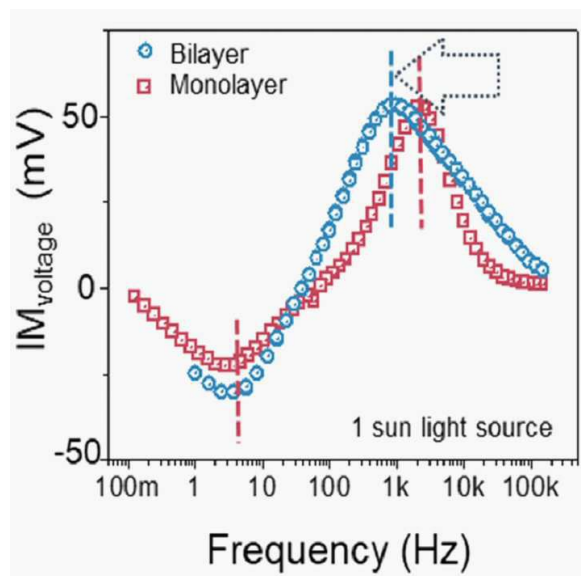
도면9



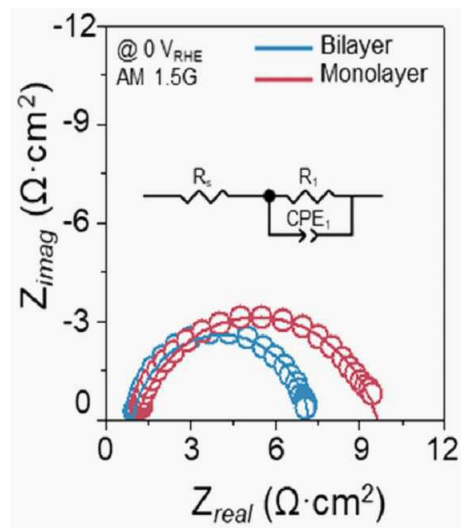
도면10



도면11



도면12



도면13

