



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월02일  
(11) 등록번호 10-2427566  
(24) 등록일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 11/052 (2021.01) B01J 27/188 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)  
C25B 1/55 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
C25B 11/052 (2021.01)  
B01J 27/188 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-0029579(분할)  
(22) 출원일자 2022년03월08일  
심사청구일자 2022년05월18일  
(65) 공개번호 10-2022-0035082  
(43) 공개일자 2022년03월21일  
(62) 원출원 특허 10-2019-0178481  
원출원일자 2019년12월30일  
심사청구일자 2019년12월30일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190127404 A\*  
Jordan M. Sumliner등. European journal of  
inorganic chemistry. 2014.01.17., pp.635~644.  
KR1020190127405 A  
KR1020190022277 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
울산과학기술원  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대  
학교)  
(72) 발명자  
류정기  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
배상현  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 16 항

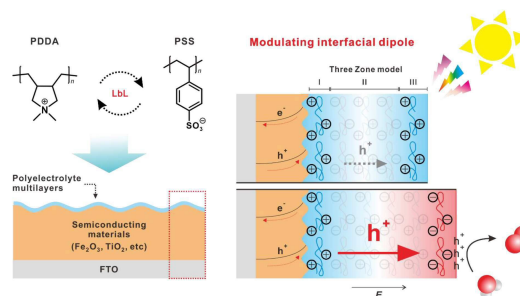
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 전하 분리 효율 제어를 위한 광전극, 이의 제조방법 및 광전기화학적 물분해 장치

(57) 요약

본 발명은, 전하 분리 효율이 향상된 광전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광전기화학적 물분해 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 반도체 물질층; 및 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 분자 전해질 다층막; 을 포함하고, 상기 고분자 전해질 다층막은, [(제1 고분자 전해질층)<sub>n</sub>/(제2 고분자 전해질층)<sub>m</sub>]<sub>l</sub> (n, m 및 l은 각각, 1 이상의 정수에서 선택된다.)을 포함하고, 상기 제1 고분자 전해질층과 제2 고분자 전해질층은 서로 반대되는 전하 특성을 갖는 것인, 광전극, 전하 분리 효율이 향상된 광전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광전기화학적 물분해 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 35/004** (2013.01)

**C25B 1/04** (2022.01)

**C25B 1/55** (2021.01)

**C25B 9/23** (2022.01)

(72) 발명자

**김현우**

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

**김병수**

서울특별시 서대문구 수색로6길 43, 106동 403호(남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)

**김동석**

서울특별시 서대문구 연세로 50, 과학관 454호(신촌동, 연세대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072821
과제번호	2017M3A7B4052802
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345300018
과제번호	2018R1D1A1A02046918
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	환원효소 활성부위를 모방한 분자금속산화물 기반의 이산화탄소 자원화 전기화학촉매 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.05.31

공지예외적용 : 있음

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반도체 물질층; 및

상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 전해질 다층막; 및

상기 고분자 전해질 다층막 상에 형성된 촉매물질 다층막;

을 포함하고,

상기 고분자 전해질 다층막은, [(제1 고분자 전해질층)<sub>n</sub>/(제2 고분자 전해질층)<sub>m</sub>]<sub>1</sub> (n 및 m은 각각, 1 이상의 정수에서 선택되고, 1은 2 이상의 정수에서 선택된다)을 포함하고,

상기 제1 고분자 전해질은, 양이온성 고분자 전해질을 포함하고,

상기 제2 고분자 전해질은, 음이온성 고분자 전해질을 포함하고,

상기 촉매물질 다층막은, [제3 고분자 전해질층/촉매물질층]<sub>k</sub> (k는 3 이상의 정수이다)이고,

상기 제3 고분자 전해질층은, 양이온성 고분자 전해질을 포함하고, 상기 촉매물질 다층막은, 광전극의 말단층인 것인,

광전극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

광전극.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, Si, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO, SnO<sub>2</sub>, CoO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MgO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, PbO, ZrO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

광전극.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반도체 물질층은, 구(sphere)형, 판(plate)형, 플레이크(flake)형, 막대(rod)형, 튜브(tube)형, 와이어(wire)형 및 니들(needle)형으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함하는 것인,

광전극.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막은, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고,

상기 양이온성 고분자 전해질은, PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride), PLL(poly(lysine)), PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

광전극.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 고분자 전해질 및 상기 제2 고분자 전해질은 다층 박막 적층법 (Layer-by-Layer assembly)에 의해 교차 적층되고,

상기 제2 고분자 전해질은, 상기 다층막에서 말단층을 형성하는 것인.

광전극.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막의 두께는, 5 nm 내지 10 nm인 것인,

광전극.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막은, 3층 이상을 포함하고,

광전극에 의한 물분해 시 전하 분리 효율을 증가시키는 것인,

광전극.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광전극에 의한 물분해 시 pH 0 내지 12의 영역 내에서 전하 분리 효율을 증가시키는 것인,

광전극.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막의  $R_{\text{rms}}$  (root-mean-square roughness)은, 50 nm 내지 80 nm 인 것인,

광전극.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 광전극의 이중층 커패시턴스는,  $19.7 \text{ cm}^{-2}$  미만인 것인,

광전극.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매 물질층은, 물분해 촉매를 포함하고,

상기 촉매 물질층은, [(제1 물분해 촉매)/제2 물분해 촉매층] $\ln(n$ 은 1 이상의 정수에서 선택된다.)이고,

상기 제3 고분자 전해질층은, 상기 고분자 전해질 다층막의 말단층과 반대 전하를 갖는 것인,

광전극.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 물분해 촉매는, 음이온성이고, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함하고,

상기 물분해 촉매는,  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ,  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  및  $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$  으  
로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

광전극.

#### 청구항 14

제1항의 광전극을 포함하는, 광전기화학적 물분해 장치.

#### 청구항 15

반도체 물질층을 준비하는 단계;

상기 반도체 물질층 상에 다층 박막 적층법을 이용하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계; 및

상기 고분자 전해질 다층막 상에 촉매물질 다층막을 형성하는 단계;

를 포함하는,  
제1항의 광전극의 제조방법.

## 청구항 16

제1항의 광전극과 물을 접촉하는 단계;

상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 상기 물을 분해하는 단계; 및

상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계;

를 포함하는,  
광전기화학적 물분해 방법.

## 청구항 17

삭제

## 청구항 18

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 전하 분리 효율 제어를 위한 광전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광전기화학적 물분해 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 화학 물질의 태양 생산은 간헐적인 태양 에너지를 무제한으로 저장하고 활용하기 위한 잠재적 경로이다. 원칙적으로, 적절한 밴드갭을 갖는 모든 유형의 반도체는 햇빛을 흡수하고, 엑시톤을 생성하고, 전기 화학 반응을 유도하여 수소 및 탄화수소와 같은 귀중한 화학 물질을 생성할 수 있습니다. 이와 관련해서, 물 산화 광애노드로서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  및  $\text{TiO}_2$  물질과 물 환원 광캐소드로서 Si 및  $\text{Cu}_2\text{O}$  및 레독스 촉매로서 코발트 포스페이트 (cobalt phosphate) 및 Pt 나노입자와 같은 엑시톤의 효율적인 광 생성 및 이들의 촉매적 활용을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 대부분의 반도체는 전하 캐리어의 짧은 확산 길이, 높은 재결합 속도, 및 낮은 전하 분리 효율과 같은 고유한 문제를 가지고 있다. 결과적으로 전체 성능이 저하되고, 이와 관련하여, 전하 분리 (charge separation) 효율은 광전극의 성능을 향상시키는 데 가장 중요한 요소이다. 전하 분리 효율을 향상시키기 위해, 광전극의 나노 제작 및 이종 접합의 형성과 같은 다양한 전략이 제안되었다.

[0003] 광전극의 효율을 결정하는 다양한 요소 중 전하 분리 효율을 증가시키는 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재까지 전하 분리 효율을 높이기 위해 대다수의 연구들은 광전극표면에 나노제작을 하거나 이종접합 형성을 하는 방향으로 진행되어졌다. 하지만 이러한 접근들은 광전극 내부의 결함을 생성케 했으며 결과적으로는 시스템의 안정성과 재결합율을 악화시킬 수 있다. 이와 관련하여 위에서 언급한 문제를 포괄적으로 해결할 수 있는 새로운 접근 방식의 개발이 필요하다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은, 고분자전해질-조립체에 의한 계면 쌍극자 층 (polyelectrolyte-assembled interfacial dipole layers)을 도입하여, 광전극 벌크 특성 (bulk properties)을 거의 바꾸지 않으면서도 고분자 조립체에서 내부 쌍극자 모멘트를 유도하여 전하 분리 (charge separation)를 효율적으로 증가시킬 수 있는, 광전극을 제공하는 것이다.

- [0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 물분해 장치를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 이용한 물분해 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층; 및 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 전해질 다층막; 을 포함하고, 상기 고분자 전해질 다층막은, [(제1 고분자 전해질층)<sub>n</sub>/(제2 고분자 전해질층)<sub>m</sub>]<sub>l</sub> (n, m 및 l은 각각, 1 이상의 정수이다)을 포함하고, 상기 제1 고분자 전해질층과 제2 고분자 전해질층은 서로 반대되는 전하 특성을 갖는 것인, 광전극에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, Si, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO, SnO<sub>2</sub>, CoO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MgO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, PbO, ZrO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 구(sphere)형, 판(plate)형, 플레이크(flake)형, 막대(rod)형, 튜브(tube)형, 와이어(wire)형 및 니들(needle)형으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막은, 액상 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하고, 상기 고분자 전해질 다층막은, 음이온성 고분자 전해질, 양이온성 고분자 전해질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 양이온성 고분자 전해질은 PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride)), PLL(poly(lysine)), PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium)), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 고분자 전해질 및 상기 제2 고분자 전해질은 다층 박막 적층법 (Layer-by-Layer assembly)에 의해 교차 적층되고, 상기 제1 고분자 전해질은, 양이온성 고분자 전해질을 포함하고, 상기 제2 고분자 전해질은, 음이온성 고분자 전해질을 포함하고, 상기 다층막에서 말단층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막은, 2층 이상을 포함하고, 광전극에 의한 물분해 시 전하 분리 효율을 증가시키는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극에 의한 물분해 시 pH 0 내지 12의 영역 내에서 전하 분리 효율을 증가시키는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다층막의  $R_{rms}$  (root-mean-square roughness)은, 100 nm이하; 또는 50 nm 내지 80 nm 인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극의 이중층 커패시턴스는,  $19.7 \mu F cm^{-2}$  미만인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막 상에 형성된 촉매물질층을 더 포함하고, 상기 촉매 물질층은, 물분해 촉매를 포함하는 것일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층은, [제3 고분자 전해질층/촉매물질층]<sub>k</sub> (k는 1 이상의 정수이다)의 다층막이고, 상기 제3 고분자 전해질층은, 상기 고분자 전해질 다층막의 말단층과 반대 전하를 갖는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 물분해 촉매는, 음이온성이고, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트(transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 물분해 촉매는,  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ,  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  및  $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는, 광전기화학적 물분해 장치에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 및 상기 반도체 물질층 상에 다층 박막 적층법을 이용하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 고분자 전해질 다층막은, [(제1 고분자 전해질층)<sub>n</sub>/(제2 고분자 전해질층)<sub>m</sub>]<sub>l</sub> (n, m 및 l은 각각, 1 이상의 정수에서 선택된다.)을 포함하고, 상기 제1 고분자 전해질층과 제2 고분자 전해질층은 서로 반대되는 전하 특성을 갖는 것인, 광전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 광전극과 물을 접촉하는 단계; 상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 물을 분해하는 단계; 및 상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계;를 포함하는, 광전기화학적 물분해 방법에 관한 것이다.

### 발명의 효과

- [0027] 본 발명은, 전하 분리 효율에 대해 광애노드의 종류 및 pH에 관련 없이, 말단층의 고분자 전해질의 종류 및 고분자전해질 층의 수에 의한 계면 쌍극자의 크기 및 방향 제어에 의해 조절되고, 효율적인 전하 분리를 위한 계면 쌍극자 층들은, 반대 전하를 띤 고분자전해질의 LBL 조립체에 의해 원하는 물-산화 광전극 상에 증착시킬 수 있는 고분자 조립체 다층막으로 개질된, 광전극 및 이의제조방법을 제공할 수 있다.
- [0028] 본 발명은, 광전극 표면에 고분자 조립체를 적용하여 광전극 벌크 특성 (bulk properties)을 거의 바꾸지 않으면서도 고분자 조립체에서 내부 쌍극자 모멘트를 유도하여 전하 분리 (charge separation)를 효율적으로 증가시킬 수 있다. 또한, 고분자 조립체는 pH와 광전극의 종류에 상관없이 광전극 표면에 쌓기만 하면 효율을 조절할 수 있다. 즉, 이는 기존에 강유전체 산화물 반도체 (ferroelectric oxide semiconductor)가 쌍극자 모멘트를 유도하여 전하 분리 (charge separation) 효율을 증가시키려는 노력이 있었지만, 와이드 밴드갭 (wide bandgap), 격자 정합 문제 (lattice matching issue), 거친 공정 (harsh processing) 조건 등 물질자체의 문제가 커 실질적인 적용은 어려웠지만, 본 발명은, 간단하면서도 활용 가능성이 좋아 전기화학 또는 광전기화학 효율 개선에 직접적으로 기여할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 광전극 상에 LbL 방법으로 조립된 고분자 전해질 다층막 (layer-by-layer assembled polyelectrolyte multilayers)의 구조 및 효율적인 물 산화를 위한 전하 분리를 위한 캐리어 경로를 나타낸 개략도이다.
- 도 2a 내지 도 2b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  전극 상에 조립된 고분자 전해질 다층막의 특성 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 3 BL의 TEM 및 해당 EDS 원소 매핑 이미지 및 (b)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  이상의  $R_{\text{rms}}$  평균 값을 갖는 3 BL 및 bare  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 AFM 표면 형태이다.
- 도 3a 내지 도 3d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 고분자 전해질 다층막으로 개질된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 광전기화학적 특성의 평가 결과를 나타낸 것으로, (a) 고분자 전해질 다층막 (1, 3 및 5 BL)으로 조립된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 대표적인 선형 스위프 전압전류 (LSV, linear sweep voltammograms) 및 (a, inset) 모트-쇼트키 분석 (Mott-Schottky analysis), (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 광전기화학적 성능 (1.6 V vs. RHE에서 전류 밀도) 및 비표면적(전기적 이중층 정전 용량)에 대한 BL의 수의 영향, (c) BL의 수와 말단 고분자 전해질의 종류가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



광애노드의 성능에 미치는 영향, PDDA 말단층: 회색과 PSS : 진한 회색; (d) 고분자 전해질 다층막을 갖는 해당 광애노드에 대한 모트-쇼트키 분석결과이다.

도 4a 내지 도 4d는 는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 고분자 전해질 다층막으로 제조된 광애노드의 PEC 물 산화 개선을 위한 운동학적 분석 방법을 예시적으로 나타낸 것이며, (b) bare  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 3 BL의 운동학적 분석을 위한 “Nyquist plot”, (c, d) Nyquist plot의 피팅에 의한 PEC 성능 개선의 메커니즘을 설명하기 위한 EIS 분석 (c)  $C_{ss}$ , d)  $R_{CT}$ )이다.

도 5a 내지 도 5e는 는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 본 발명에 의한 고분자 전해질 다층막의 증착 이후에 광애노드의 전하 분리 효율 개선을 설명하기 위한 개략도이며, (b) 희생 전자 주개 (sacrificial electron donor, 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )가 있거나 또는 없는 경우에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 고분자 전해질 다층막의 PEC 물 산화의 개선을 나타낸 LSV 커브이며, (c) 광애노드의 상이한 구조 (Type I to Type IV)의 상단에 추가된 촉매 다층막 조립체를 갖는 광애노드의 개략도이며, (d, e) d) LSV 커브, e) 물 산화 촉매 POM을 이용한 광촉매 성능을 높이기 위한 주입 효율을 나타낸 것이다.

도 6a 내지 도 6d는 은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 (a) 순서대로 bare  $\text{TiO}_2$  NTs, 고분자 전해질 다층막으로 개질된  $\text{TiO}_2$  NTs의 TEM 이미지 및 고분자 전해질 다층막의 증착 후  $\text{TiO}_2$  NTs의 EDS 매핑 이미지; (b) 고분자 전해질 다층막(1, 3 및 5 BL)으로 조립된  $\text{TiO}_2$  NTs 와 bare  $\text{TiO}_2$  NTs의 LSV 커브, (c) 다양한 전해질 조건에서 BL의 수 (number) 함수로서 PEC 성능과 전기 이중층 용량의 비교, (d) 고분자 전해질 다층막으로 조립된  $\text{TiO}_2$  NTs 와 bare  $\text{TiO}_2$  NTs의 모트-쇼트키 플롯을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0032] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 본 발명은, 광전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, 반도체 물질층; 및 상기 반도체 물질층 상의 적어도 일부분에 형성된 고분자 전해질 다층막을 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층은, 빛을 받아 전자와 정공을 발생시킬 수 있는 반도체 물질이며, 특히 물분해 광전극에 적용 가능한 것으로, 상기 반도체 물질층은, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B, O 및 C의 원소; 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 금속 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 금속 산화물은,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (또는,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 금속 산화물은, 상기 언급한 원소로 도핑될 수 있고, 예를 들어, Sn-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Ti-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , S-doped  $\text{TiO}_2$ , C-doped  $\text{TiO}_2$ , Mo-BiVO<sub>4</sub>, W-doped BiVO<sub>4</sub> 등일 수 있다.
- [0037] 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 입자를 포함하고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 900  $\mu\text{m}$ ; 또는 1 nm 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 크기일 수 있다. 상기 크기는, 입자의 형태에 따라, 직경, 길이 등을 의미할 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하고, 상기 반도체 물질층 상에 적층

되는 기능성 물질의 집적에 도움을 줄 수 있다.

- [0038] 상기 반도체 물질층은, 구(sphere)형, 판(plate)형, 플레이크(flake)형, 막대(rod)형, 튜브(tube)형, 와이어(wire)형 및 니들(needle)형으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 형태를 갖는 입자를 포함할 수 있고, 바람직하게는 와이어 및 튜브형일 수 있다.
- [0039] 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$  미만; 10 nm 내지 900  $\mu\text{m}$ ; 또는 30 nm 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 광전기화학적 물분해의 공정을 원활하게 진행시킬 수 있다.
- [0040] 상기 반도체 물질층은 광전극에서 광애노드, 광캐소드 또는 이 둘의 전극에 적용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막은, 광전극표면에 고분자 조립체를 조절하여 쌓아 내부 쌍극자 모멘트를 유도하여 전하 분리(charge separation)를 효율적으로 증가시키는 것이며, 이는 기존의 광전극표면에 촉매 및 고분자의 조립체를 형성하여 촉매 효율(catalytic efficiency) 및 수집(light harvesting) 효율 증가시키는 것과 달리 본 발명은, 고분자 조립체, 예를 들어, 쌍극자 모멘트의 크기, 방향 및 말단 고분자 전하 등을 조절하여 전하 분리 효율을 향상시킬 수 있는 새로운 고분자 조립체를 제공하는 것이다.
- [0042] 즉, 도 1을 참조하면, 상기 고분자 전해질 다층막은, 광전극 표면을 개질함으로써, 물 산화 광애노드의 전하 분리 효율을 조절할 수 있고, 이는 양이온 및 음이온성 고분자 전해질의 증착이 계면 쌍극자의 형성을 유도할 수 있다. 계면 쌍극자 모멘트의 크기 및 방향은 반대로 하전된 고분자 전해질의 이중층 수 및 다층에서 말단 고분자 전해질의 종류를 변화시킴으로써 정밀하게 제어될 수 있다. 또한, pH에 관계없이 계면 쌍극자 모멘트의 정확한 튜닝에 의해 광전극, 예를 들어, 광애노드의 전하 분리 효율을 조절할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 고분자 전해질 다층막은, 고분자 조립체의 다층막을 의미하고,
- [0044] 동일하거나 또는 전하 특성, 물질 또는 이 둘에 따라 구별되는 2개 이상의 고분자 전해질층이 1회 이상 반복적으로 교차 적층하는 다층 박막 적층법(layer-by-layer assembly)을 형성된 것일 수 있다. 상기 고분자 전해질층은, 단일 또는 복수층일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고분자 전해질 다층막은, [(제1 고분자 전해질층)<sub>n</sub>/(제2 고분자 전해질층)<sub>m</sub>]<sub>l</sub>를 포함할 수 있다. 여기서, n, m 및 l은, 각각, 1 이상; 1 내지 100의 유리수(음의 값 제외)에서 선택되고, 예를 들어, n 및 m은 1이고, l은 2 이상; 또는 2 내지 100의 정수일 수 있다.
- [0045] 상기 고분자 전해질 다층막은, 서로 반대 전하 특성을 갖는 고분자 전해질층이 다층 박막 적층법(Layer-by-Layer assembly)에 의해 1회 이상 교차 적층된 다층막일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자 전해질층은, 1종 이상의 양이온성 고분자 전해질을 포함하고, 제2 고분자 전해질층은, 1종 이상의 음이온성 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 제2 고분자 전해질층은, 상기 고분자 전해질 다층막에서 말단층을 형성할 수 있다.
- [0046] 즉, 양이온성 및 음이온성 고분자 전해질은 계면 쌍극자 모멘트를 갖는 다층을 형성하기 위해 다목적 다층 박막 적층법을 이용함으로써 정전 기적 상호 작용을 사용하여 고분자 조립체를 쉽게 조립하고, 말단층으로 음이온성 고분자 전해질층을 적용하여 광전극 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0047] 상기 고분자 전해질은, 높은 전기화학적 안정성, 강한 전해질로서 외부 pH와 무관한 뚜렷한 전하 밀도 및 다양한 광전극, 예를 들어, 광애노드 상에 안정한 고분자 전해질 다층막의 형성, 안정성 및/또는 작동 pH 윈도우를 갖는 것으로 선택될 수 있다. 또한, 고분자 전해질 다층막의 크기 및 방향은, 반대로 하전된 고분자 전해질의 이중층 수 및 다층막에서 말단 고분자 전해질의 유형, 즉 전하를 제어함으로써 미세하게 조정될 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 양이온성 고분자 전해질은 PEI(polyethyleneimine), b-PEI(branched-poly(ethylene imine)), l-PEI(linear-poly(ethylene imine)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PAH(poly(allylamine hydrochloride)), PDDA(poly(diallyldimethylammonium chloride)), PLL(poly(lysine)), PDADMA(poly(diallyldimethylammonium)), PAMPDDA(Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium)), 및 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PSS(polystyrene sulfonate), PAA (polyacrylic acid), PMA(poly methacrylic acid), PSS(poly styrene sulfonate) 및 HA(hyaluronic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0050] 상기 고분자 전해질은, 1000 이상; 10000 이상; 100,000 이상의  $M_w$ 를 갖는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 고분자 전해질 다층막 내에서 상기 양이온성 고분자 전해질 대 상기 음이온성 고분자 전해질의 1 : 1 내지 2 (w/w); 또는 1 : 1 (w/w)의 혼합비로 구성될 수 있다. 상기 혼합비는, 하나의 층 또는 고분자 전해질층의 전체에 해당될 수 있다.
- [0052] 상기 고분자 전해질 다층막은, 상기 반도체 물질층을 덮는 형태이며, 상기 반도체 물질층의 내부까지 침투될 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 물질층의 두께의 0초과 내지 100 % 이내로 침투될 수 있다.
- [0053] 상기 고분자 전해질 다층막의 두께는, 1nm 이상; 2 nm 이상; 5 nm 내지 20 nm, 또는 5 nm 내지 10 nm 일 수 있다.
- [0054] 상기 고분자 전해질 다층막의  $R_{rms}$  (root-mean-square roughness)은, 100 nm이하; 또는 50 nm 내지 80 nm인 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막 상에 형성된 촉매물질층을 더 포함할 수 있다. 이는, 고분자 전해질 다층막 상에 물-산화촉매를 추가로 증착하여 광전극의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 고분자 전해질 다층막과 같은 계면 쌍극자 층 상에 촉매의 증착은 보다 효율적인 PEC 물 산화를 가능하게 할 수 있다.
- [0056] 상기 촉매물질층은, 1종 이상의 물분해 촉매를 포함할 수 있다. 상기 물분해 촉매는, 음이온성 촉매이며, 예를 들어, 전이금속-치환된 폴리옥소메탈레이트 (Transition metal-substituted polyoxometalates)를 포함할 수 있다. 예를 들어,  $[Co_4(H_2O)(VW_9O_{34})_2]^{10-}$ ,  $[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2]^{10-}$  및  $[Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4](\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는,  $[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2]^{10-}$ 일 수 있다.
- [0057] 상기 물분해 촉매층에서 물분해 촉매의 집적량 (loading level)은,  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  이상일 수 있다.
- [0058] 상기 촉매물질층은, 단일 또는 복수층으로 구성하고, 상기 복수층에서 각층은 동일하거나 또는 상이한 성분, 구성 및/또는 전하 특성을 가질 수 있다. 즉, 상이한 성분을 갖는 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 포함하고, 예를 들어, 서로 상이한 물분해 촉매를 포함하는 2종 이상의 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막 [(제 1 물분해 촉매)/제2 물분해 촉매층] $n$ ( $n$ 은 1 이상의 정수 또는 1 내지 100이다)을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 촉매물질층은, [제3 고분자 전해질층/촉매물질층] $k$  ( $k$ 는 1 이상의 정수 또는 1 내지 100이다)의 다층막일 수 있고, 상기 제3 고분자 전해질층은, 상기 고분자 전해질 다층막에서 언급한 이온성 고분자 전해질을 포함하고, 상기 고분자 전해질 다층막의 말단층과 반대 전하를 갖는 이온성 고분자 전해질일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, 전기 화학 임피던스 분광법 및 Mott-Schottky 분석과 결합된 광전자 화학 (Photoelectrochemical, PEC) 특성에서 전하 분리 효율이 테스트된 pH 및 광애노드 유형의 유형과 무관하게 고분자 전해질 다층의 쌍극자 모멘트에 의해 조절될 수 있고, 예를 들어, pH 비의존성이므로, 물분해 시 pH 0 내지 12의 영역 내에서 전하 분리 효율을 증가시키고, 안정적으로 물분해 공정, 즉, 물산화를 진행할 수 있다. 상기 광전극의 이중층 커패시턴스는,  $19.7 \text{ cm}^{-2}$  미만인 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전극은, 광전기화학적 특성을 이용하는 분야에 적용되고, 예를 들어, 광전기화학적 물분해 및 이산화탄소 환원/자원화 등에 이용될 수 있다.
- [0062] 본 발명은, 본 발명에 의한 광전극을 포함하는 장치에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 장치는 광전극의 광전기화학적 특성을 이용할 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 광전기화학적 물분해 장치 및 이산화탄소 환원/자원화를 위한 장치 또는 시스템일 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 광전기화학적 물분해 장치는 발명에 의한 광전극을 작업 전극을 포함하는 광전기화학셀일 수 있다. 상기 광전극을 작동하기 위한 반대전극, 참조전극 등이 더 구성될 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0064] 본 발명은, 광전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 다층 박막 적층법을 도입하여 쉽고 간편하게 고분자 전해질 다층막을 형성하고, 더 나아가, 상기 고분자 전해질 다층막 상에 촉매물질층의 다층막을 형성하고, 광전극의 성능, 예를 들어, 전하 분리 효율을 향상시킬 수 있다.

- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따라, 반도체 물질층을 준비하는 단계; 및 상기 반도체 물질층 상에 다층 박막 적층법을 이용하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계; 를 포함하고, 고분자 전해질 다층막 상에 다층 박막 적층법을 이용하여 촉매물질층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 물질층을 준비하는 단계는, 기판 상에 반도체물질층을 형성하거나 또는 시트, 필름 또는 웨이퍼 형태의 반도체 물질을 준비할 수 있다.
- [0067] 상기 반도체 물질은, 상기 언급한 바와 같고, 물리기상증착법 (PVD), 화학기상증착법 (CVD), 원자층 증착 (ALD, Atomic Layer Deposition), 진공증착 스퍼코팅, 스퍼터링 (sputtering), 스퍼 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 기판 상에 반도체 물질층을 형성하거나 또는 반도체 물질이 물리적 및/또는 화학적 처리 (또는, 합성 공정)에 의해 성장된 것일 수 있다.
- [0068] 상기 기판은, 투명기판이며, 예를 들어, 유리, 사파이어, 투명 폴리머기판이며, 상기 투명 폴리머 기판은, 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(poly methyl methacrylate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylen terephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(poly(ethylenenaphthalate) 폴리프탈레이트 카보네이트(polyphthalate carbonate), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리테르술폰(poly(ether sulfone)) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 기판은, FTO, ITO 등의 전도성 기판일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계는, 1회 이상 반복적으로 실시하여 다층 적층막을 형성할 수 있다. 즉, LbL 조립 방법에 의해서 다층 적층막을 형성하는 것으로, 이는 LbL 조립에 의해서 광전극의 벌크 특성 (밴드 갭, 전도성)의 변화 없이 전극 구조에 상관없이 나노 크기의 정밀도로 고분자 전해질 다층막을 용이하게 조립하여 계면 쌍극자 층을 형성하고, 계면 쌍극자 층에 의한 광전극의 전하 분리 효율을 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0070] 상기 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계는, 상기 언급한 고분자 전해질을 이용하고, 상기 고분자 전해질은, 액상 또는 코팅 조성물을 이용하고, 중성 영역의 물 및/또는 친수성을 증가시키기 위해서 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7로 조절된 코팅 용액으로 제조될 수 있다. 또한, 스퍼 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 고분자 전해질 다층막을 증착할 수 있다. 상기 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계는, 상기 언급한 고분자 전해질 다층막의 구성에 따라 실시되고, 단일 또는 복수층을 형성하고, 동일하거나 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 형성할 수 있다.
- [0071] 상기 버퍼 용액은, pH 2.0 내지 9.0를 갖고, 인산염완충용액(PBS, Phosphate Buffered Saline), 인산버퍼 (Phosphate Buffer), 아세트산 완충액(sodium acetate-acetic acid buffer), 글리신-HCl(Glycine-HCl buffer), 시트르산-NaOH 버퍼(citrate-NaOH buffer), 글리신-NaOH 버퍼(glycine-NaOH buffer) 등일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매 물질층을 형성하는 단계는, 상기 언급한 물분해 촉매를 포함하는 조성물을 이용할 수 있고, 스퍼 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등을 이용하여 상기 촉매물질층을 증착할 수 있다.
- [0073] 상기 촉매물질층을 형성하는 단계는, 단일 또는 복수층을 형성하고, 동일하거나 상이한 층이 1회 이상 교차 적층된 다층막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 1회 이상 반복적으로 실시하여 다층 적층막을 형성할 수 있다.
- [0074] 상기 조성물 중 1 내지 95 중량%의 물분해 촉매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은, 산 또는 버퍼 용액으로 pH 1 내지 7 미만으로 조절될 수 있다. 상기 버퍼 용액은, 상기 언급한 바와 같다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매물질층을 형성하는 단계 이후에 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0077] \*상기 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 500 °C; 또는 100 °C 내지 300 °C 온도에서 1분 이상; 1분 내지 1 시간 동안 열처리하고, 공기, 비활성가스, 환원가스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 분위기에서 실시될 수 있다. 즉, 수소 가스 및 비활성 가스를 포함하는 환원 가스 분위기에서 열적 환원을 진행할 수 있다.
- [0078] 상기 제조방법은, 다층막을 형성하기 위해서 상기 언급한 단계를 전체 또는 일부를 반복적으로 실시할 수 있다.
- [0079] 본 발명은, 광전기화학적 물분해 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다층 적층막을 포함하는 광전극을 이용하여 물분해 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0081] \*본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전기화학적 물분해 방법은, 본 발명에 의한 광전극과 물을 접촉하는



단계; 상기 접촉하는 단계 이후 또는 동시에 태양광을 조사하여 광전극에 의해 광전기화학적으로 물을 분해하는 단계; 및 상기 물을 분해하는 단계에서 획득한 물 분해 생성물을 수집 및 처리하는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 물분해 생성물은, 수소 및/또는 산소이며, 수소 에너지, 연료 전지 등 다양한 분야에 활용될 수 있다.

[0082] **합성예**

[0083] **물질**

[0084] PDPA (Poly(diallyldimethylammonium chloride;  $M_w$  100,000-200,000), PSS (poly(styrene sulfonate);  $M_w$  ~70,000),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4F$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , 및  $NaVO_3$  은 “Sigma Aldrich (USA)” 에서 구입하였다. 에틸렌 글리콜, Ti 호일 및  $NaNO_3$ 는, Alfa Aesar (USA)로부터 구입하였다.

[0085]  **$Fe_2O_3$  광애노드(Photoanodes)의 제조**

[0086] Sn-doped  $Fe_2O_3$  나노와이어는, 참조문헌에 따라 hydrothermal method 방법으로 FTO (fluorine-doped tin oxide) 상에 성장시켰다 (Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* 2011, 11, 2119.). 0.15 M  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  및 1.0 M  $NaNO_3$ 을 DI (deionized water) 내에 용해시킨 이후에, HCl을 첨가하여 pH 1.5로 조정하였다. 혼합 용액 (20 mL)은, “conductive side facing up” 을 갖는 FTO 기판을 포함하는 “Teflon-lined stainless-steel autoclave” 에 옮겼다.  $\beta$ - $FeOOH$  나노와이어는, 95 ° C에서 4 h 동안 hydrothermal reaction 이후에 형성되고, 550 ° C에서 2 h (for conversion to  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nanowires) 동안 소결 (sintered)하고, 800 ° C에서 20 min (for Sn-doping) 동안 어닐링하였다.

[0087]  **$TiO_2$  광애노드의 제조:**

[0088] 애노드  $TiO_2$  나노튜브는, 참조문헌에 따라 합성하였다 (Y. R. Smith, B. Sarma, S. K. Mohanty, M. Misra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 5883.). 즉, 첫째, 에틸렌 글리콜 (10 wt.%)과  $NH_4F$  (0.3 wt.%)를 DI 물에 용해시켜 양극산화 용액 (30 mL)을 제조하였다. 양극산화는 60 V에서 30분 동안 2전극으로 진행되었으며, 세정된 Ti 호일을 작업 전극으로, Pt를 상대 전극으로 사용하였다. 양극산화 후, 샘플을 에탄올과 DI 물로 세척하고 450° C에서 2시간 동안 2 °C/min 의 승온 속도로 어닐링했다.

[0089]  **$Na_{10}[Co_4(H_2O)_2(VW_9O_{34})_2]$  (POM) WOCs의 합성**

[0090] POM 수산화 촉매는 문헌의 절차에 따라 합성되었다 (Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* 2010, 328, 342.).  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (1.2 g) 및  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (6.0 g)를 5 분 동안 교반하면서 0.50 M 나트륨 아세테이트 완충액 (sodium acetate buffer, 120 mL, pH 4.8)에 용해시켰다. 이어서, 0.27 g의  $NaVO_3$ 를 용액에 첨가하였다. 혼합 용액을 80 °C에서 2 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 고온 여과로 침전물 및 불순물을 제거하였다. 여과액을 냉각고에 1 주일 동안 저장하여 여과에 의해 POM 결정을 수집하였다.

[0091] **고분자 전해질 다층막 (Polyelectrolyte Multilayers)을 갖는  $Fe_2O_3$  및  $TiO_2$  광애노드의 조정**

[0092] 고분자 전해질 다층막은 LbL assembly 방법을 이용하여 광애노드 상에 증착하였다. PDPA와 PSS를 각각, 5 mg/mL 및 pH 7의 농도로 DI 물에 용해시켜 양이온성 고분자 전해질 용액과 음이온성 고분자 전해질 용액을 제조하였다. 고분자 전해질 다층막은, 다음에 따라 원하는 기판 상에 증착하였다: 각 광애노드를 각각 5분 동안 PDPA 및 PSS 용액에 5분씩 담지하여 원하는 기판 위에 증착하였다. 이어서 침지 단계마다 30초 동안 DI 수로 3 회 세척하였다. 상기 절차는 원하는 횟수로 반복하였다.

[0093] **PEC 특성 분석**

[0094] 전면 조명 하에서 3 전극 구성으로 수행되었다. 300 W Xe 램프는 각각 400 nm 차단 필터 및 적외선 워터 필터가 있거나 없는 가시 광선 및 UV/가시광 원으로 사용되었습니다.  $Fe_2O_3$  광애노드의 경우, 80 mM 인산 칼륨 (pH 8.0)을 전해액으로 사용 하였다.  $TiO_2$ 의 경우, 전해질로서 1M HCl, 80mM 포타슘 포스페이트 (pH 8.0) 및 1M NaOH를 사용하였다. 전하 분리 효율을 결정하기 위해, 희생 전자 공여체로서 1 M  $Na_2SO_3$ 가 추가로 도입되었다.

- [0095] WMPG1000 다채널 전위차/갈바노 스택 (WonA Tech Co. Ltd., Korea)을 사용하여 다음 조건에서 작업 전극의 전위를 조절했다: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 TiO<sub>2</sub> 작업 전극으로서, Ag/AgCl을 기준 전극으로, Pt 필름을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 20 mV/s, TiO<sub>2</sub>의 경우 10mV/s의 스캔 속도이다. 각 패러다임 영역에서 전위를 스위핑함으로써 순환 전압 전류법 (cyclic voltammetry, CV)을 사용한 전기 화학적 캐패시턴스 측정에 의해 각 전극의 활성 표면적을 추정하였다. SP-150 (프랑스 바이오 로직 사이언스 인스트루먼트즈 (Bio-Logic Science Instruments))을 사용하여 다음 조건에서 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS)을 수행하였다 : 0.1V 간격, 진폭 20 mV 의 RHE에 대해 0.4 ~ 1.6 V의 인가된 바이어스 범위 및 주파수 범위는 0.1 Hz ~ 100 kHz이다.
- [0096] EC-Lab 소프트웨어 (Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 EIS 데이터의 수치 피팅을 수행하였다. Mott-Schottky 분석은 20 mV 진폭 및 1 kHz 주파수에서 SP-150을 사용하여 수행되었습니다. 표면 상태의 충전 ( $\Delta V_{\text{Charging}}$ )은 다음 식으로 계산하였다.
- [0097] 
$$Q_{\text{tot}} = \int C_{\text{SS}} dV \quad (\text{eq. 1})$$
- [0098] 
$$\Delta V_{\text{Charging}} = \frac{Q_{\text{tot}}}{C_{\text{dl}}} \quad (\text{eq. 2})$$
- [0099] 여기서  $Q_{\text{tot}}$ 는 광전극의 표면 상태에 저장된 전하량이고  $C_{\text{SS}}$ 는 표면 상태 정전 용량(surface-state capacitance)이고  $C_{\text{dl}}$ 은 EDL 정전 용량이다. 적용된 전위 V의 함수로서  $C_{\text{SS}}$  값은 전기 화학적 임피던스 분석으로부터 얻어졌다. 전하 운반체 주입 효율 ( $\Phi_{\text{inj}}$ )은 다음 식을 사용하여 계산되었습니다.
- [0100] 
$$\Phi_{\text{inj}} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{scavenger}}} \quad (\text{eq. 3})$$
- [0101] 여기서  $J_{\text{H}_2\text{O}}$  및  $J_{\text{scavenger}}$ 는, 각각 희생 전자 공여체를 사용하거나 사용하지 않고 측정된 광전류 밀도이다.
- [0102] 도 2는, 실시예에서 제조된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극 상에 조립된 고분자 전해질 다층막 표면 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 3 BL (bilayer, PDDA 및 PSS의 3회 교차 적층된 다층막)의 TEM 및 해당 EDS 원소 매핑 이미지 및 (b) 10 × 10 μm<sup>2</sup> 이상의 R<sub>rms</sub> (root-mean-square roughness) 평균 값을 갖는 3 BL 및 bare Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 AFM 표면 형태이다.
- [0103] 도 2의 (a)에서 TEM 이미지 및 원소 매핑에서 고분자 전해질과 애노드에 따른 원소를 확인하였고, 도 2의 (b)에서 R<sub>rms</sub>은 70.63 ± 3.40 nm (bare Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 95.56 ± 4.11 (3 BL, 조립된 PDDA/PSS 다층막) 및 78.41 ± 6.87 nm (5 BL, 조립된 PDDA/PSS 다층막) 순으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, LbL 방법에 의해서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광애노드의 표면 상에 PDDA 및 PSS의 균일하고 컴포팅한 증착(conformal deposition)이 이루어진 것을 확인할 수 있다.
- [0104] 가시광 조사 하에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광애노드의 PEC 성능에서 계면 고분자 전해질 다층막의 효과를 조사하였고, LSV (linear sweep voltammetry)은 가시광 조사 하에서 pH 8.0 (80 mM potassium phosphate buffer) 하에서 LSV (linear sweep voltammetry)를 수행하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다.
- [0105] 도 3의 (a)에서 고분자 전해질 다층막의 두께 (즉, BL)의 영향을 조사한 것으로, 1 BL 및 5 BL의 증착은 무시할 만한 효과를 갖지만, 3 BL의 증착은, 0.98에서 0.94 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode)의 개시 전위 (onset potential)의 음극 이동 (cathodic shift)을 일으킨다. 이는 물 산화 촉매가 없는 경우에도 1.6 V vs. RHE에서 광전류 밀도가 0.32에서 0.41mA cm<sup>-2</sup>로 상당히 증가하였다. 또한, 삽입된 도면에서 “Mott-Schottky” 분석은, 고분자 전해질 다층의 증착이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 플랫 밴드 전위에서 양극 이동을 일으켰음을 보여준다.
- [0106] 도 3의 (b)에서 개선된 성능이 표면적의 증가로부터 비롯된 가능성을 배제하기 위해, 전기 화학적 활성 표면적에 비례하는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광애노드의 전기 이중층 캐패시턴스 ( $C_{\text{dl}}$ )을 측정하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 이중층 캐패시턴스는 3 BL에 대한 (PDDA/PSS)<sub>n</sub> 고분자 전해질 다층의 증착 후 19.7에서 17.6 μF cm<sup>-2</sup>로 약간 감소되었다. 캐패시턴스의 감소는 전기 화학적으로 비활성인 다가 전해질의 증착에 기인할 수 있으며, 고분자 전해질 다층막이 광전극의 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.
- [0107] 도 3의 (c)에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광애노드의 PEC 성능에 대한 말단층 유형의 효과를 조사하였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광애노드의 성능

은 다양하다. 구체적으로, 음이온성 PSS로 중결된 고분자 전해질 다층을 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 양이온성 PDDA 말단 층을 갖는 것보다 높은 광전류 밀도를 나타냈다. 이는 도 3의 (d)에서 0.5, 1.0 및 1.5 BL 증착시  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 플랫 밴드 전위 측정 결과에서,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 PEC 성능 및 플랫 밴드 전위는 모두 유사한 경향을 나타낸다. 1.0 BL의 증착은 (개시 전위 및 광전류 밀도의 측면에서) 성능 개선 및 플랫-밴드 전위의 양극 이동을 야기하였다.

[0108] 이러한 결과에 따라, PEC 성능의 변조가 계면 쌍극자 층으로부터 초래되었음을 시사한다. 이들의 방향 및 크기는 고분자 전해질 다층에서 BL의 수에 의해 정밀하게 제어될 수 있다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광양 극의 Mott-Schottky 곡선은 고분자 전해질 다층의 증착 후에 더욱 선형이 되었다는 점에 주목할 만하다. 이는 표면 상태 패시베이션에 의해 광전극의 개선된 밴드 피닝 (band pinning)에 기인한 것이고, 물 산화 반응을 위한 효율적인 전하 분리를 촉진시킬 수 있다.

[0109] 도 4는, 고분자 전해질 다층에 의해 생성된 계면 쌍극자 모멘트가 광애노드의 PEC 성능 조절을 이해하기 위해 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS)를 수행하였다.

[0110] 도 4의 (a, b)에서 측정된 EIS 스펙트럼은 2-RC 등가 회로 (2-RC equivalent circuit)를 사용하여 분석하였다. 제안된 등가 회로는 벌크  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 공간 전하 캐패시턴스 ( $C_{sc}$ ), 벌크  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서 표면으로의 캐리어 이동 저항 ( $R_{bulk}$ , carrier migration resistance), 전하 분리와 관련된 표면 상태 캐패시턴스 ( $C_{ss}$ ) 및 전하 전달 저항 ( $R_{CT}$ )으로 구성된다. 도 4의 (c, d)에서  $C_{ss}$  및  $R_{CT}$ 와 같은 인터페이스 속성에는 상당한 차이가 있다. 예를 들어, 3 BL은 원래의  $C_{ss}$  보다 높은  $C_{ss}$  와 낮은  $R_{CT}$ 를 나타낸다. 이는 개선된  $C_{ss}$  및  $R_{CT}$  값은 광전극 성능의 척도일 수 있다;  $C_{ss}$ 의 증가는 전하 운반체의 효율적인 분리 및 축적과 표면 재결합의 감소에 의한  $R_{CT}$ 의 감소에 기인할 수 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 전하 분리 효율은 전과 후의 플랫 밴드 전위의 이동과 관련하여 정량적으로 비교하였고, 광 조사 ( $\Delta V_{FB}$ ) 및 표면 상태의 충전 ( $\Delta V_{charging}$ ) 후, 3 BL은 원래의 것보다 1.2 배 높은  $\Delta V_{FB}$  (205 vs. 173 mV) 및  $\Delta V_{charging}$  (4.06 vs. 3.41 V)이다. 즉,  $\Delta V_{FB}$  및  $\Delta V_{charging}$ 은 각각 전하 분리 효율 및 축적된 전하 캐리어의 양에 비례한다.

표 1

[0111]

Photoanode	$\Delta V_{FB}$ (mV)	$Q_{tot}$ (C/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$\Delta V_{charging}$ (V)
Bare $\text{Fe}_2\text{O}_3$	173	$6.72 \times 10^{-5}$	$1.97 \times 10^{-5}$	3.41
3 BL	205	$7.15 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-5}$	4.06

[0112] (표 1은, 어두운 조건과 밝은 조건 사이의 플랫-밴드 전위 시프트 (Flat-band potential shift,  $\Delta V_{FB}$ ) 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드에서 표면 상태의 충전 평가 ( $\Delta V_{charging}$ )를 나타낸 것이다.  $\Delta V_{charging}$ 은  $C_{ss}$ 의 총 요금을 EDL 값 ( $C_{dl}$ )으로 나누어 계산하였다.)도 5의 (b)에서 희생 전자 주개 (sacrificial electron donor, 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )가 있거나 또는 없는 경우에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 고분자 전해질 다층막의 PEC 물 산화의 개선을 나타낸 LSV 커브를 확인할 수 있다.

[0113] 도 5의 (c)에서 고분자 전해질 기반 쌍극자 층의 실제 적용을 입증하기 위해,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광 애노드를 LbL 조립을 사용하여 촉매 다층막 형태의 물 산화 촉매로 추가 개질하였다. 음이온 성 Co-POM (Co-based polyoxometalate)를 정전기적 대응물질로 양이온성 PDDA를 사용하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상에 증착시켰다. 예를 들어  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{PDDA}/\text{PSS})_3/(\text{PDDA}/\text{POM})_3$  (type IV)이다. 비교예로,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (type I),  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{PDDA}/\text{PSS})_3$  (type II) 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{PDDA}/\text{POM})_3$ 를 제조하였다.

[0114] 도 5의 (d)에서 고분자 전해질 쌍극자 및 촉매 다층의 공-증착은 개선된 전하 분리 효율 및 개선된 물-산화 동역학으로 인해 최고의 성능을 이끌어 냈다. 도 5의 (e)에서 전하 캐리어 주입 효율은 계면 쌍극자 층 (interfacial dipole layers)의 존재 하에서 상당히 개선되었다.

[0115] 이러한 결과에서 본 발명은, 고효율 광전극을 개발하기위한 다른 접근법 또는 기능성 물질과 결합될 수 있으며,

이는 기능성 나노 전극에서 모듈형 LbL 조립의 가능성을 시사한다. LbL 접근법의 기관 및 pH-비의존성에 대해  $\text{TiO}_2$  나노 튜브 (NT)를 광애노드로 사용하여 조사하였다. 양극 산화된  $\text{TiO}_2$  NT를 제조하고 동일한 LbL 조립을 사용하여 양이온성 PDDA 및 음이온성 PSS로 구성된 고분자 전해질 다층으로 변형시켰다. 도 6의 (a)의 TEM 및 EDS 분석에 따르면, 밝고 얇은 부분인 고분자 전해질 다층막은, PSS와 PDDA의 S와 N로 구성되는 것으로 확인되고,  $\text{TiO}_2$  NT 표면에 균일하고 컴포멀하게 코팅된 것을 확인할 수 있다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광 애노드에 대해 측정 결과에 따르면,  $\text{TiO}_2$  NTs는 말단 층이 음으로 하전된 PSS 일 때 더 높은 성능을 나타낸다. 3 BL로 개질이 이루어질 때 가장 높은 성능을 갖는다. 이것은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  광애노드의 결과와 일치한다 (도 6의 (b)). 도 6의 (c, d)에서  $\text{TiO}_2$ 는 외부 pH와 무관하게 매우 안정적이므로, 이는 높은 산성 (1M HCl)에서 염기성 (1M NaOH) 영역 조건에 이르는 넓은 pH 범위에서 효율적인 전하 분리에 대한 고분자 전해질 기반 쌍극자 층의 효과를 조사하였다. 즉, 표면적의 감소에도 불구하고, 계면 쌍극자 모멘트의 형성으로 인해 테스트된 모든 pH 조건에서 고분자 전해질 다층으로 개질한 후 전하 분리 효율이 상당히 개선된 것을 확인할 수 있다.

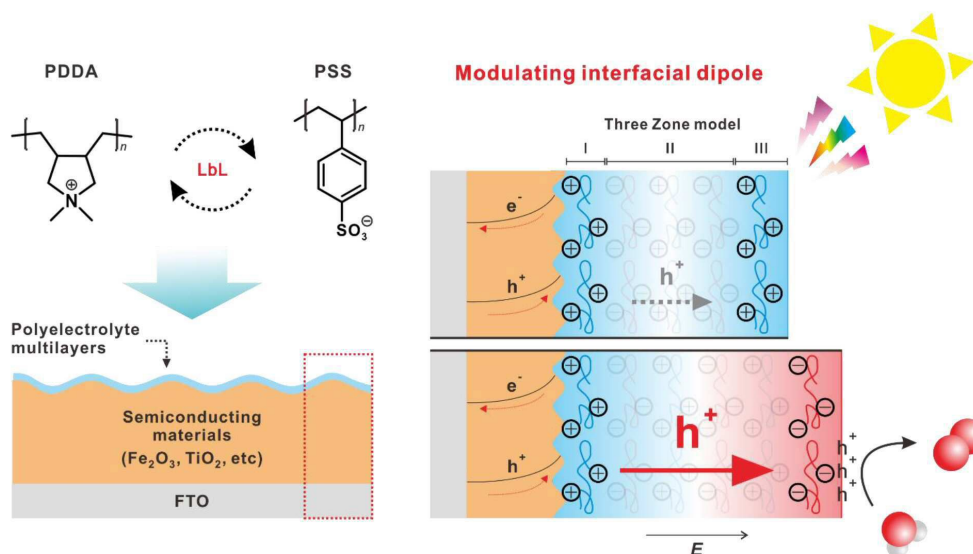
[0116] 본 발명은, 물 산화 광애노드의 전하 분리 효율은, LbL (Layer-by-Layer) 조립을 이용하여 표면에 고분자 전해질 다층막을 증착함으로써 조절할 수 있다. 양이온성 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드) 및 음이온성 폴리(스티렌설포네이트)의 고분자 전해질 다층막의 증착은,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$  광애노드의 표면에 계면 쌍극자 층의 형성을 유도한다. 전하 분리 효율은 이들의 크기 및 방향을 조정함으로써 조절되며, 이는 결국 이중층의 수 및 말단 고분자 전해질의 유형을 제어함으로써 달성될 수 있다.

[0117] 구체적으로, 음이온성 폴리(스티렌설포네이트)로 종결된 다층은 양이온성 대응 물보다 높은 전하 분리 효율을 나타낸다. 또한, 계면 쌍극자 층 상에 물 산화 분자 촉매의 증착은 보다 효율적인 광전기화학적 물 산화를 가능하게 한다. 전하 분리 효율을 개선하기 위해 고분자 전해질 다층을 이용하는 이러한 접근법은 pH 및 광전극의 유형에 관계없이 효과적이다. LbL 조립의 다양성을 고려하여, 본 발명은, 효율적인 광전극의 설계 및 제작을 제공할 수 있다.

[0118] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

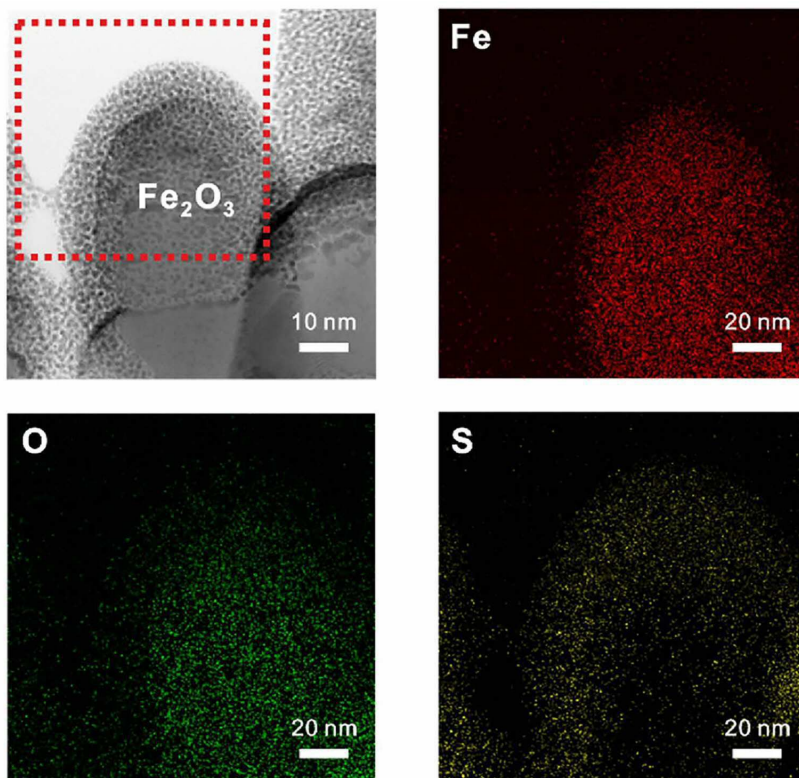
## 도면

### 도면1

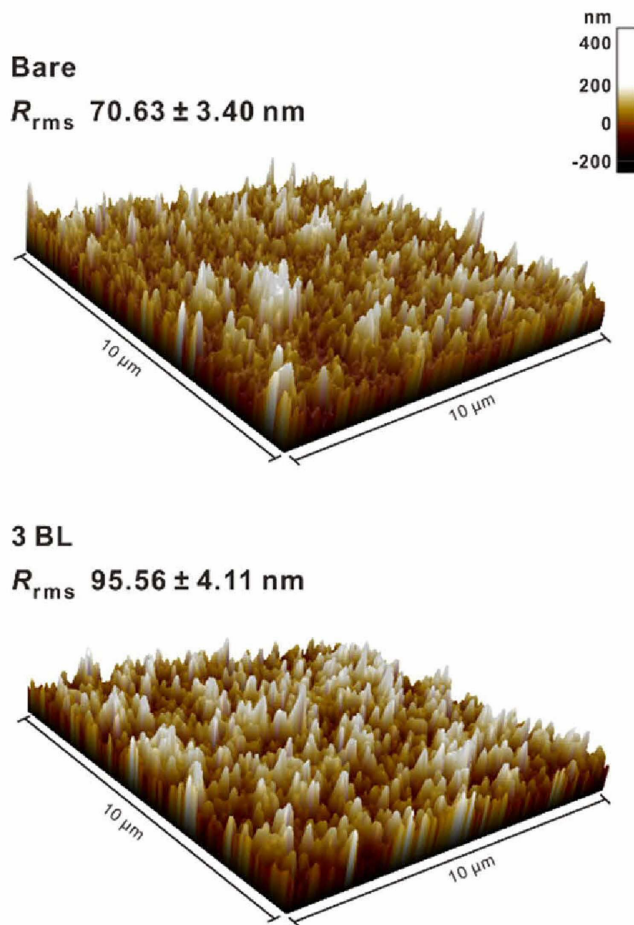




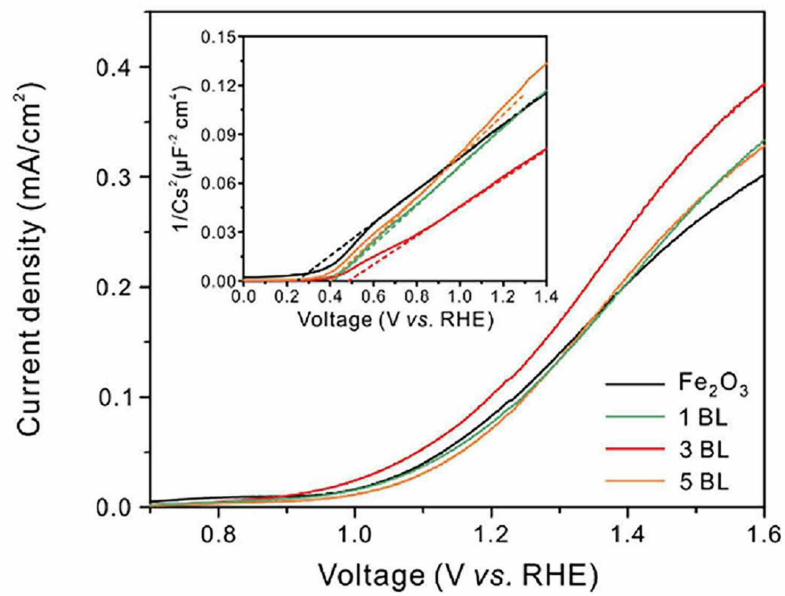
도면2a



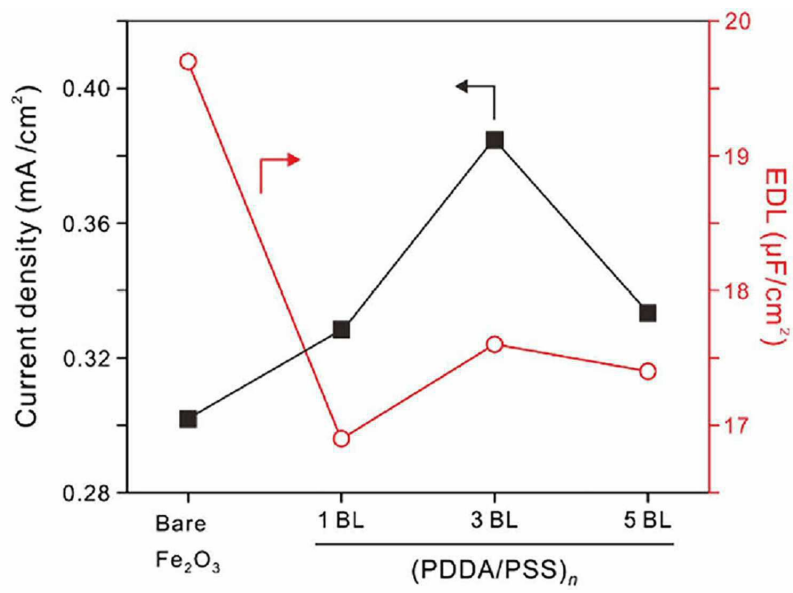
도면2b



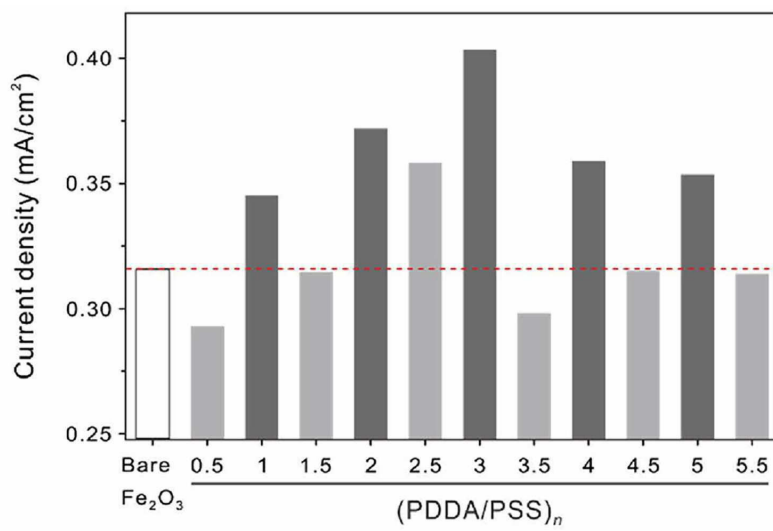
도면3a



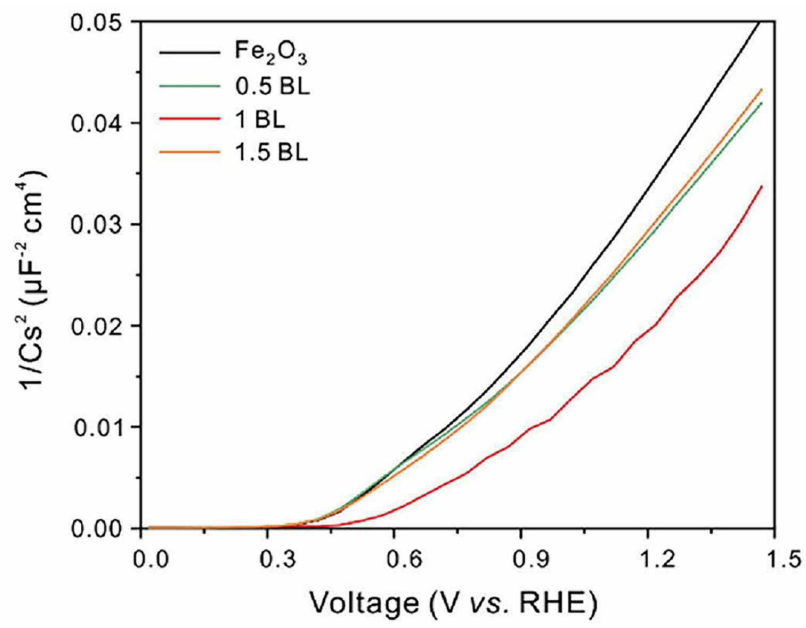
도면3b



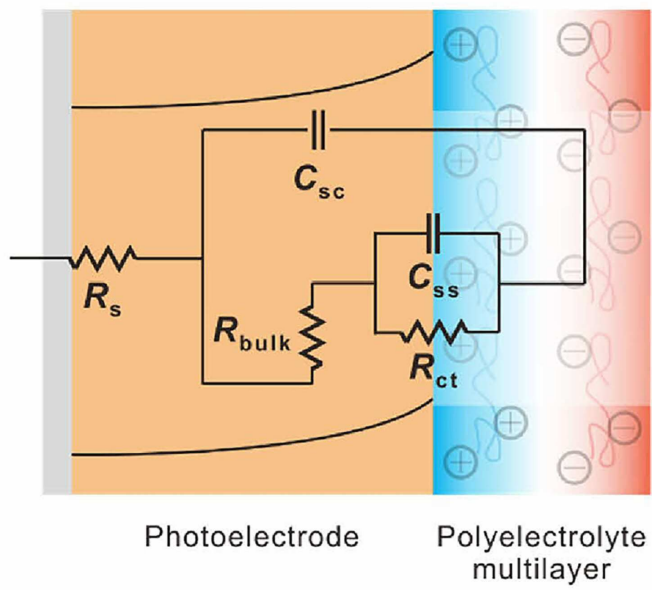
도면3c



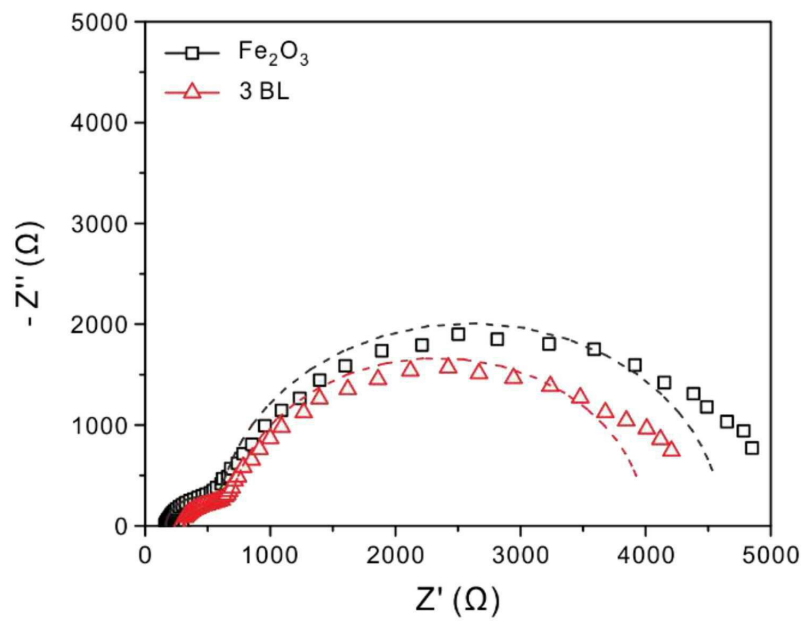
도면3d



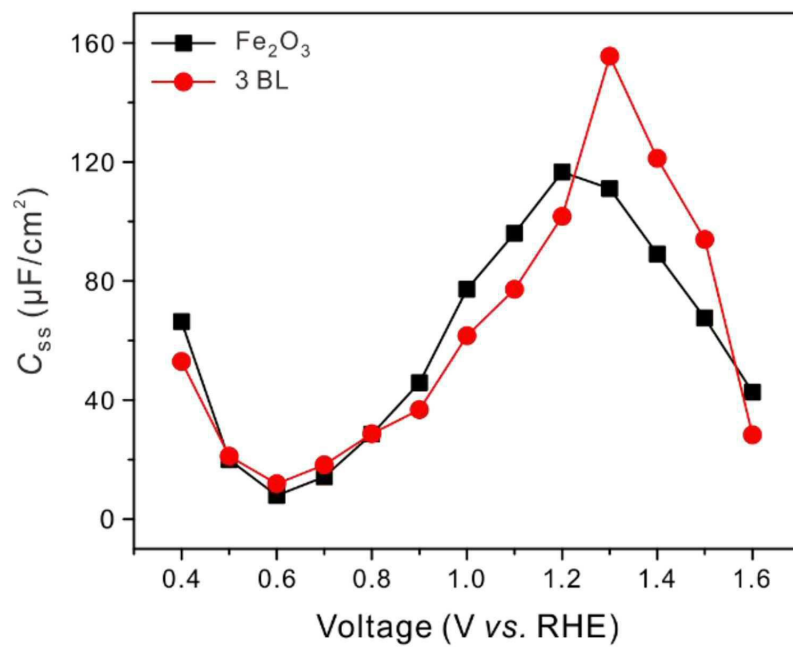
도면4a



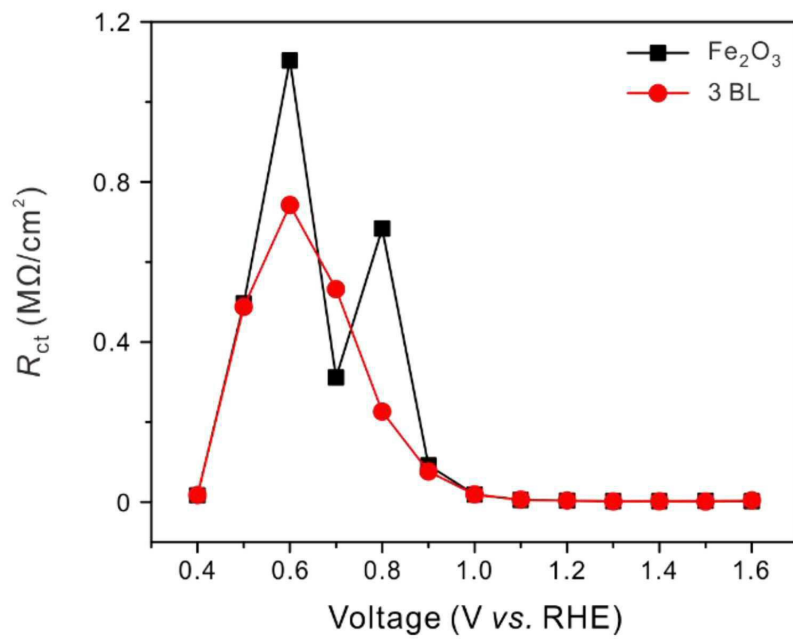
도면4b



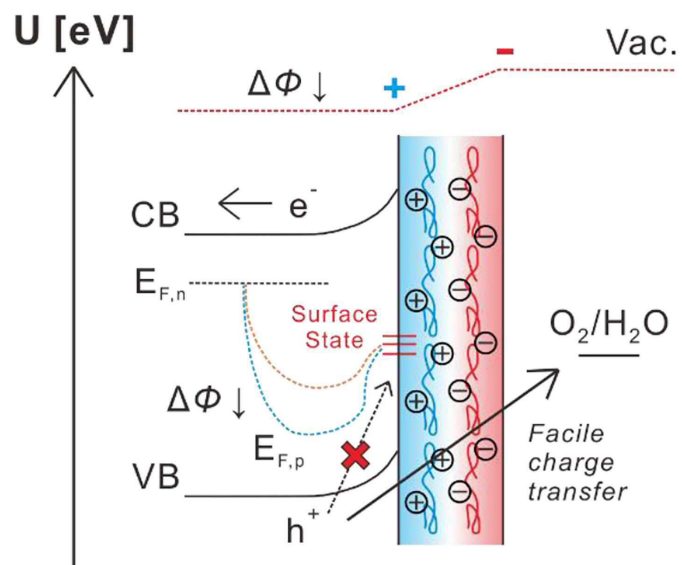
도면4c



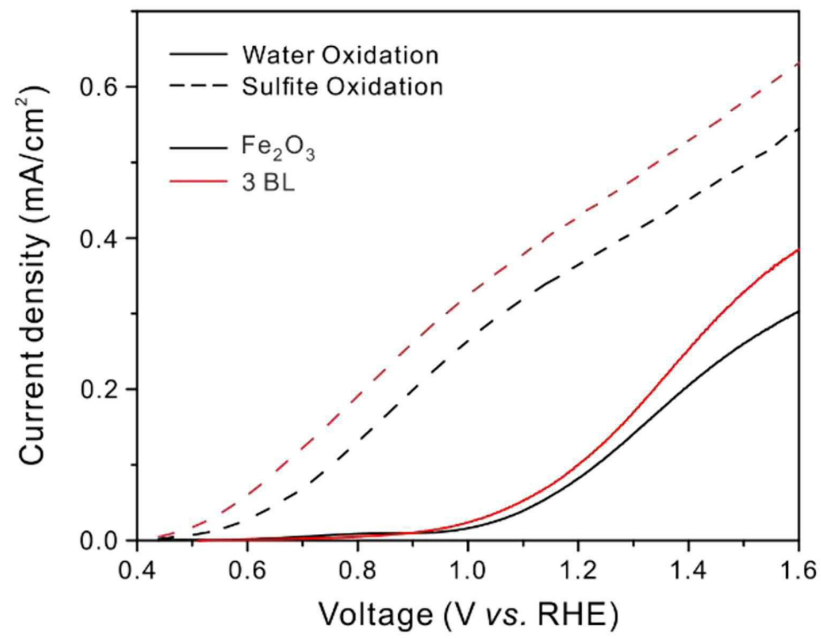
도면4d



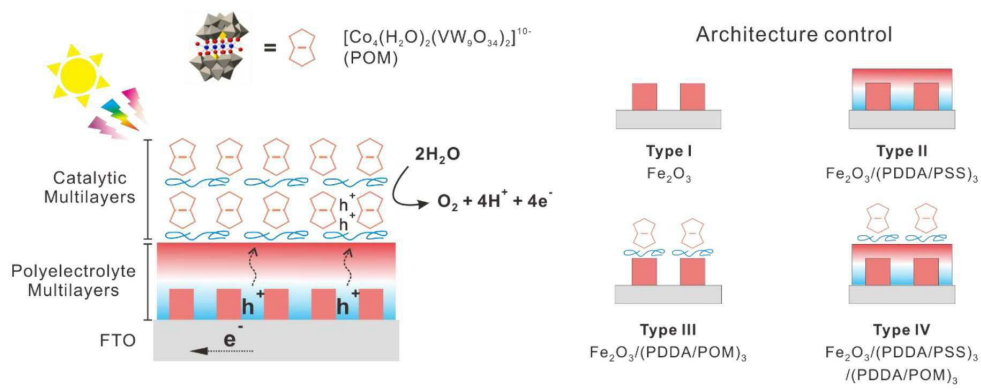
도면5a



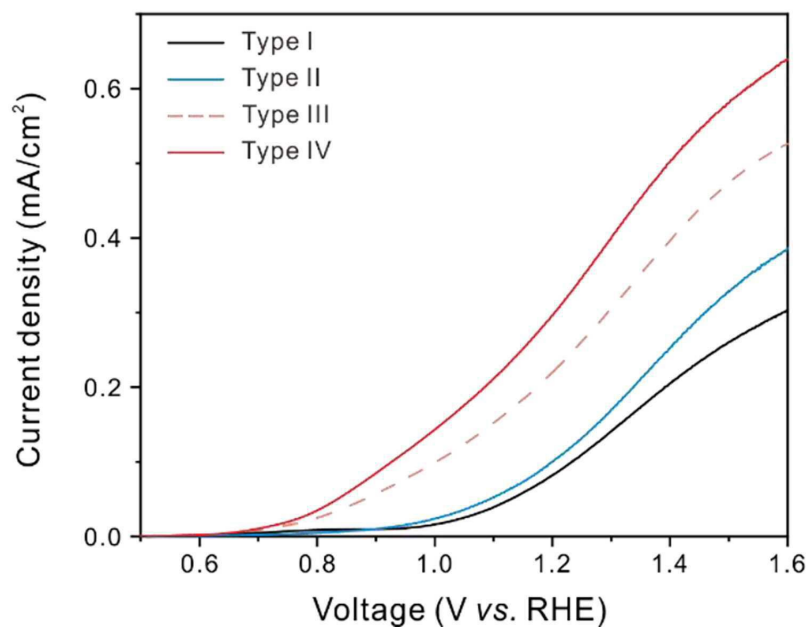
도면5b



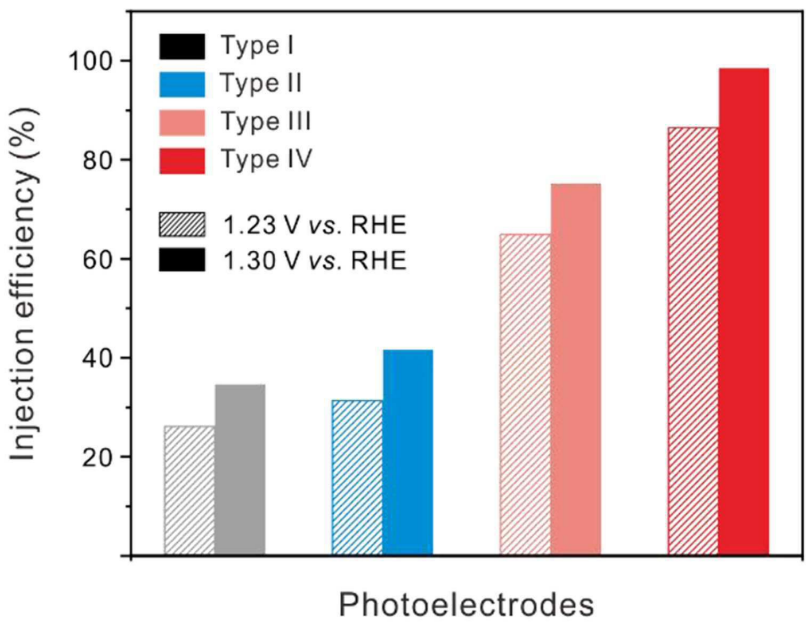
도면5c



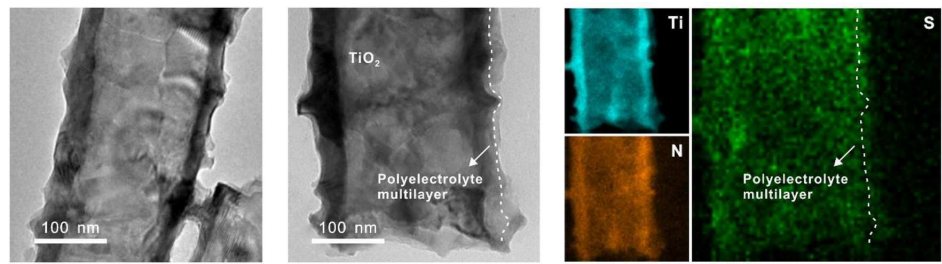
도면5d



도면5e

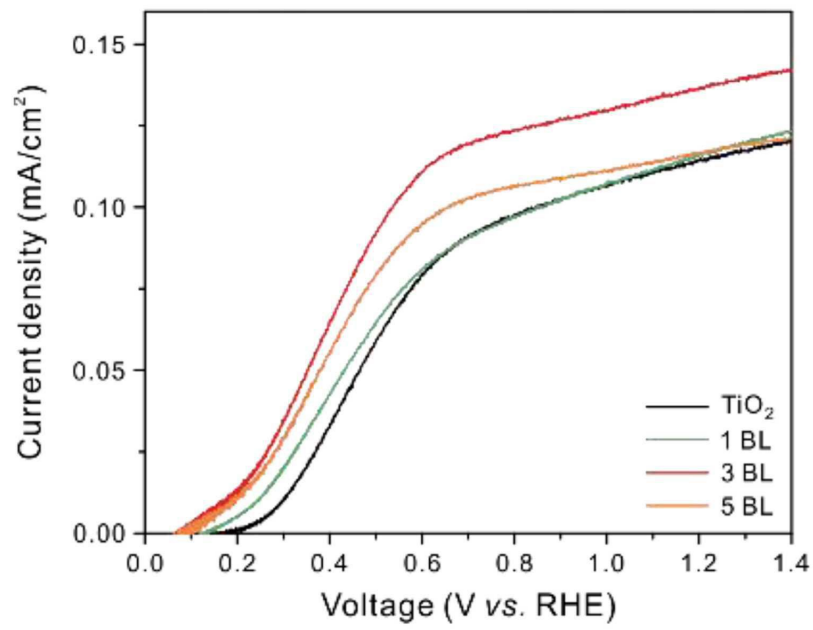


도면6a

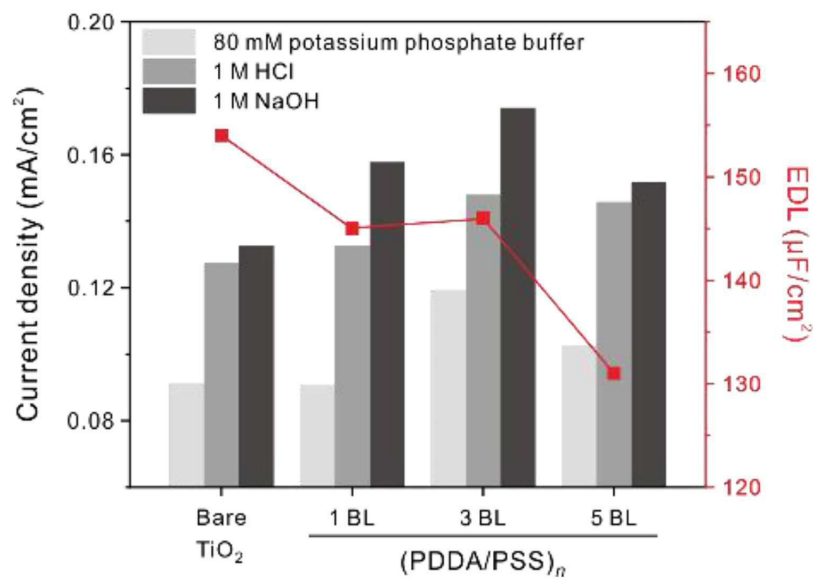




도면6b



도면6c



도면6d

