

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0163169
(43) 공개일자 2022년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/052 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) H01L 31/032 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/052 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2021-0071742
(22) 출원일자 2021년06월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김형일
서울특별시 서대문구 연세로 50
이주원
서울특별시 서대문구 연세로 50
(74) 대리인
(유)한양특허법인

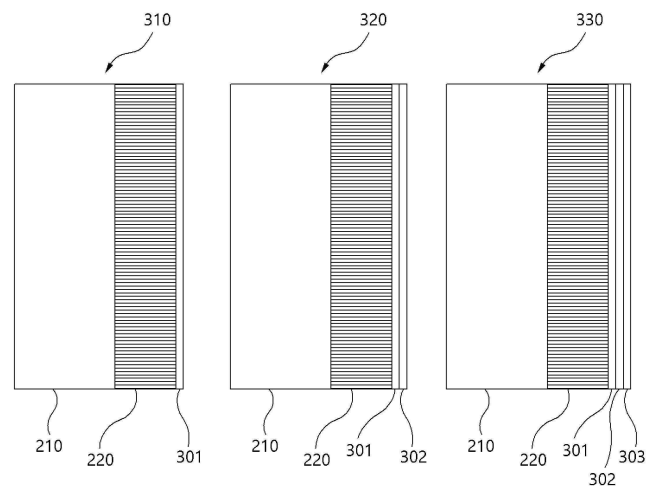
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

기존의 보호층과 달리 안정성 개선과 광전류 전환효율 증가를 모두 이룰 수 있는 광전기분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극이 개시된다. 상기 3중 접합 다공성 광음극은, 지지체, 상기 지지체의 표면에 적층되며 다공성 구조를 갖는 p-형 반도체 혼합층, 및 상기 p-형 반도체 혼합층의 표면에 적층되는 적어도 1단인 보호층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C25B 1/55 (2021.01)

H01L 31/032 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지지체(210);

상기 지지체(210)의 표면에 적층되며 다공성 구조를 갖는 p-형 반도체 혼합층(220); 및

상기 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 적층되는 적어도 1단인 보호층(301 내지 303);

을 포함하는 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지지체(210)의 재질은 FTO(Fluorine doped tin oxide) 유리, Cu 호일(foil), Ti 호일, ITO(Indium tin oxide) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 p-형 반도체 혼합층(220)은 CuO와 CuFeO₂, Cu₂O와 CuFe₂O₄, 및 Cu₂O와 NiFe₂O₄ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 p-형 반도체 혼합층(220)의 두께는 4μm 내지 8μm인 것을 특징으로 하는 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 보호층(301 내지 303) 중 1단의 두께는 0.1μm 내지 0.2μm인 것을 특징으로 하는 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 보호층(301 내지 303)의 재질은 TiO₂ 또는 NiO인 것을 특징으로 하는 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극.

청구항 7

- (a) 준비된 지지체(210)를 에탄올에 넣고 제 1 일정 시간 동안 1차 세척을 실행하는 단계;
 - (b) 상기 1차 세척후 상기 지지체(210)를 1차 증류수로 2차 세척을 실행하는 단계;
 - (c) 1차 혼합 용액을 상기 지지체(210)에 전착시켜 다공성 구조를 갖는 p-형 반도체 혼합층(220)을 형성하는 단계; 및
 - (d) 상기 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 2차 혼합 용액을 로딩하여 적어도 1단인 보호층(301 내지 303)을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 제 1 일정 시간은 10분인 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
상기 1차 혼합 용액은 KClO_4 50mM, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4mM, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12mM 및 2차 증류수로 구성되며, 상기 2차 증류수의 비저항값은 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,
상기 전착은 크로노 암페로 메트리(chronoamperometry) 방식을 이용해 SCE전극이 갖고있는 전압 대비 -0.36V 를 2시간동안 가해 이루어지는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,
상기 전착시 상기 지지체(210)는 100rpm(revolutions per minute)으로 스티어링되는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 (c) 단계는,
상기 전착후, 상온에서 상기 지지체(210)를 건조하는 단계; 및
상기 건조후, 공기중에서 상기 지지체(210)를 650°C 로 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 2차 혼합 용액은 $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (Titanium(IV) isopropoxide) 0.1M과 C_3H_8O (Isopropyl alcohol)로 구성되는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 2차 혼합 용액의 로딩전에 상기 지지체(210)를 400rpm으로 10분간 스티어링하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 로딩하는 로딩량은 cm^2 당 60 μL (L은 리터이다)인 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 16

제 7 항에 있어서,

스핀코터를 이용하여 상기 지지체(210)를 공기중에서 2000rpm으로 15초간 회전시킴으로써 상기 2차 혼합 용액은 p-형 반도체 혼합층(220)의 상기 표면에 도포되는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

청구항 17

제 7 항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 지지체(210)를 공기중에서 2시간 동안 500℃로 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광음극 기술에 관한 것으로서, 더 상세하게는 기존의 보호층과 달리 안정성 개선과 광전류 전환효율 증가를 모두 이룰 수 있는 3중 접합 다공성 광음극 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소 이용기술은 높은 친환경성으로 인하여 수소 연료전지를 이용한 차량의 모터, 수소연료전지 발전소에서 이용되고 있다. 수소 연료전지 내에서 이수소와 이산소가 반응하여 물을 생성하고, 전자는 산화전극에서 외부 도선을 통해 환원전극으로 이동하면서 전기 에너지를 발생시킨다. 그런데, 이러한 수소 이용기술은 상당히 효율적이고 친환경적이지만, 이에 필요한 이수소 생산에 큰 어려움이 있다.

[0003] 대표적인 이수소 생산방식으로 신재생 에너지를 이용한 방법이 있지만, 불규칙한 발전량과, 생산과 소비 시점 간 불일치 등의 문제를 갖고 있다.

[0004] 현재 사용 중인 천연가스를 이용한 이수소 생산방식은 경제적 가치가 있지만, 수소 이용 기술과 상반되게 환경 오염을 초래한다.

- [0005] 한편, 경제적 효율을 높이며 친환경적인 이수소 생산 방식으로 광전기분해가 연구되고 있다. 이는 빛을 직접 사용한 전기분해이다. 이는, 빛을 이용해 전류를 생성시키고, 전류를 이용한 전기분해를 통해 산화환원반응을 일으킨다.
- [0006] 광전극은 반도체로 이루어짐으로써 빛을 흡수하여 공유대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자를 여기시키고, 이때 생성된 전자-홀의 엑시톤(exciton)을 형성하며 상대전극과는 외부회로로 연결되어 있다. 두 전극은 수용액 전해질과 접촉하게 된다.
- [0007] 한편, 광전극이 n-type 반도체일 경우, 광전극에서는 산화반응으로 산소가, 상대전극에서는 환원반응이 유발되어 수소가 발생하게 된다. 만약 광전극이 p-type 반도체일 경우, 그 반대의 반응이 일어난다.
- [0008] 수소생산을 위한 광전극의 재료로 광촉매 소자에 쓰이는 금속 산화물을 주로 이용한다. 그 예로, 산화구리가 있다. 이는, 높은 에너지 전환 효율을 보이지만, 광부식으로 인해 지속성에 문제를 갖는다. 이러한 광부식을 방지하기 위해 광전극과 전해질 사이의 접촉을 방지하기 위해 보호층을 추가하게 된다.
- [0009] 그런데, 기존의 광전극들은, 보호층을 추가함으로써, 안정성이 개선되었지만, 광전류 전환효율이 감소된 것을 관찰할 수 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허번호 제10-1615925호(등록일자: 2016년04월21일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 위 배경기술에 따른 문제점을 해소하기 위해 제안된 것으로서, 기존의 보호층과 달리 안정성 개선과 광전류 전환효율 증가를 모두 이룰 수 있는 광전기분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극 및 이의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 서로 다른 밴드갭을 갖는 특성을 이용해, 전자 분리가 잘 되는 구조를 갖는 광전기분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극 및 이의 제조 방법을 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 위에서 제시된 과제를 달성하기 위해, 기존의 보호층과 달리 안정성 개선과 광전류 전환효율 증가를 모두 이룰 수 있는 광전기분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극을 제공한다.
- [0014] 상기 3중 접합 다공성 광음극은,
- [0015] 지지체;
- [0016] 상기 지지체의 표면에 적층되며 다공성 구조를 갖는 p-형 반도체 혼합층; 및
- [0017] 상기 p-형 반도체 혼합층의 표면에 적층되는 적어도 1단인 보호층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 이때, 상기 지지체의 재질은 FTO(Fluorine doped tin oxide) 유리, Cu 호일(foil), Ti 호일, ITO(Indium tin oxide) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 p-형 반도체 혼합층은 CuO와 CuFeO₂, Cu₂O와 CuFe₂O₄, 및 Cu₂O와 NiFe₂O₄ 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 p-형 반도체 혼합층의 두께는 4μm 내지 8μm인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 보호층 중 1단의 두께는 0.1μm 내지 0.2μm인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 보호층의 재질은 TiO₂ 또는 NiO인 것을 특징으로 한다.

- [0023] 다른 한편으로, 본 발명의 다른 일실시예는, (a) 준비된 지지체를 에탄올에 넣고 제 1 일정 시간 동안 1차 세척을 실행하는 단계; (b) 상기 1차 세척후 상기 지지체를 1차 증류수로 2차 세척을 실행하는 단계;
- [0024] (c) 1차 혼합 용액을 상기 지지체에 전착시켜 다공성 구조를 갖는 p-형 반도체 혼합층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 p-형 반도체 혼합층의 표면에 2차 혼합 용액을 로딩하여 적어도 1단인 보호층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 3중 접합 다공성 광음극의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 이때, 상기 제 1 일정 시간은 10분인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 이때, 상기 1차 혼합 용액은 KClO_4 50mM, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4mM, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12mM 및 2차 증류수로 구성되며, 상기 2차 증류수의 비저항값은 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 전착은 크로노 암페로 메트리(chronoamperometry) 방식을 이용해 SCE전극이 갖고있는 전압 대비 -0.36V 를 2시간동안 가해 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또한, 상기 전착시 상기 지지체는 100rpm(revolutions per minute)으로 스티어링되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 (c) 단계는, 상기 전착후, 상온에서 상기 지지체를 건조하는 단계; 및 상기 건조후, 공기중에서 상기 지지체를 650°C 로 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또한, 상기 2차 혼합 용액은 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Titanium(IV) isopropoxide) 0.1M 과 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (Isopropyl alcohol)로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 상기 (d) 단계는, 상기 2차 혼합 용액의 로딩전에 상기 지지체를 400rpm으로 10분간 스티어링하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 상기 로딩하는 로딩량은 cm^2 당 $60 \mu\text{L}$ (L은 리터이다)인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한, 스피코터를 이용하여 상기 지지체를 공기중에서 2000rpm으로 15초간 회전시킴으로써 상기 2차 혼합 용액은 p-형 반도체 혼합층의 상기 표면에 도포되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 또한, 상기 (d) 단계는, 상기 지지체를 공기중에서 2시간 동안 500°C 로 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 보호층을 추가함으로써, CuO 와 TiO_2 의 p-n 접합으로 전자-정공 재결합률을 줄이고, 임피던스를 줄이고, 흡광도를 높일 수 있다. 이 현상은 보호된 전극에서 광전류가 증가하는 현상을 설명해준다.
- [0036] 또한, 본 발명의 다른 효과로서는 보호층을 추가함으로써, 약120분간의 실험에서 광전류의 감소가 일어나지 않았고, 실험 후, 광전극의 측면을 주사형 전자 현미경으로 관측해본 결과 보호층을 추가할 경우 형태의 변화가 일어나지 않았다는 점을 들 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 또 다른 효과로서는 보호층을 추가할 경우 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)를 이용한 전해질 내 구리의 농도 또한 70% 이상 감소했다는 점을 들 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 또 다른 효과로서는 $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2$ 광음극에 TiO_2 보호층을 추가함으로써 전극이 전해질과 접촉하지 않으므로, 광부식 현상이 줄어들게 되고, 전자와 양성자와의 반응 효율은 증가하게 되어 효율 증가와 광안정성 증가를 모두 이루게 된다는 점을 들 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 또 다른 효과로서는 친환경적인 광전기 분해를 이용한 수소 생성 및 수소 저장기술을 통해, 수소 에너지를 이용한 전력생산이 가능하다는 점을 들 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 일반적인 광전기 분해 반응기의 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 광음극의 단면도이다.
- 도 3은 도 2의 광음극에 보호층을 적층한 개념도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 p-형 반도체 혼합층 제조 과정을 보여주는 공정도이다.

도 5는 도 4에 도시된 공정 이후, 보호층 합성 및 퇴적 과정을 보여주는 공정도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 광음극의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프이다.

도 7 내지 9는 본 발명의 일실시예에 따른 광음극의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 제조 공정 중간 단계후의 광음극의 주사형 전자 현미경 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 제조 공정 최종 단계후의 광음극의 주사형 전자 현미경 이미지이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 광음극 밴드들의 패턴들에 대한 도면이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 임피던스 분광법으로 분석한 결과이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 보호층을 추가하기 전과 후의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

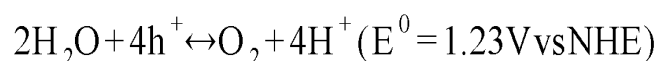
도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 2개의 크로노 암페로 메트리 곡선이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 12시간의 실험전과 후의 주사형 전자 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0042] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 또한 어떤 부분이 다른 부분 위에 "전체적"으로 형성되어 있다고 할 때에는 다른 부분의 전체 면(또는 전면)에 형성되어 있는 것뿐만 아니라 가장자리 일부에는 형성되지 않은 것을 뜻한다.
- [0043] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 광전기 분해를 위한 3중 접합 다공성 광음극 및 이의 제조 방법을 상세하게 설명하기로 한다.
- [0044] 도 1은 일반적인 광전기 분해 반응기(100)의 개념도이다. 도 1을 참조하면, 반응기(100)는, 전해질 (110), 광양극(120), 광음극(130), 양성자 교환 멤브레인(140), 도선(150) 등으로 이루어진다.
- [0045] 전해질(110)은 Na₂SO₄ 완충제나 인산염 완충제(phosphate buffer)를 이용할 수 있다.
- [0046] 양성자 교환 멤브레인(140)은 나피온(Nafion)(C₇HF₁₃O₅S·C₂F₄)을 이용하여, 광양극(120)과 광음극(130)을 분리한다.
- [0047] 전체 동작원리로는, 광양극(120)에서 빛을 흡수하여 공유대로부터 전도대로 전자를 여기시키고, 정공은 광양극(120)표면에서 전해질(110)의 물분자와 반응하여 다음 수식에 따라, 이산화탄소와 양성자를 생성시킨다.

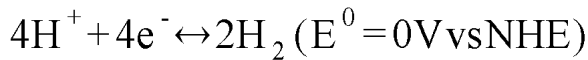
화학식 1



- [0048]
- [0049] 여기서, NHE는 Normal Hydrogen Electrode(표준 수소 환전 전위)이다.
- [0050] 생성된 양성자는 양성자 교환 멤브레인(140)을 통해 광음극(130) 전해질로 확산되고, 전자는 도선(150)을 통해 광음극(130)으로 이동하게 된다. 전자의 이동으로 인해 광전류가 발생된다.

[0051] 이때, 광음극(130)에서 광양극(120)에서와 같은 원리로 전자와 정공이 생성되고, 전자는 광음극(130)의 표면에 서 앞에서 언급한 양성자와 반응하여 다음 수식에 따라 이수소를 생성시킨다.

화학식 2



[0052]

[0053] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 광음극(130)의 단면도이다. 도 2를 참조하면, 광음극(130)은 지지체(210) 및 지지체(210)의 표면에 적층되는 p-형 반도체 혼합층(220)으로 구성된다. 지지체(210)는 FTO(Fluorine doped tin oxide) 유리가 사용되나 이에 한정되는 것은 아니며, Cu foil, Ti foil, ITO(Indium tin oxide) 등이 사용될 수 있다.

[0054] p-형 반도체 혼합층(220)은 CuO와 CuFeO₂가 혼합된 층으로 존재한다. p-형 반도체 혼합층(220)의 두께는 약 4 μm와 8 μm사이이며, 특히 약 6 μm이다. CuO와 CuFeO₂가의 혼합이외에도, Cu₂O와 CuFe₂O₄, Cu₂O와 NiFe₂O₄ 등도 가능하다.

[0055] 지지체(210)의 두께는 4~5 μm이다.

[0056] 도 3은 도 2의 광음극에 보호층을 적층한 개념도이다. 도 3을 참조하면, 제 1 예시(310)는 1단의 보호층(301)이 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 적층된 것을 보인 것이다. 제 2 예시(320)는 2단의 보호층(301,302)이 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 적층된 것을 보인 것이다. 즉, 제 1 보호층(301) 및 제 2 보호층(302)이 순차적으로 적층되어 형성된다.

[0057] 제 3 예시(330)는 3단의 보호층(301,302,303)이 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 적층된 것을 보인 것이다. 제 1 내지 제 3 보호층(301 내지 303)은 TiO₂ 등으로 이루어진다. TiO₂ 이외에도 NiO도 가능하다.

[0058] 제 1 내지 제 3 보호층(301 내지 303)의 두께는 0.1 μm 와 0.2 μm 사이, 특히 0.15 μm이다. 따라서, 3중 접합이 된다. 부연하면, CuO 와 CuFeO₂가 혼합되어 heterojunction 구조가 되고, 그 위에 TiO₂ 층을 코팅하여 p-n 접합으로 인해 세가지 물질의 접합이 일어났다는 것을 의미한다.

[0059] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 p-형 반도체 혼합층 제조 과정을 보여주는 공정도이다. 도 4를 참조하면, 지지체(210), 즉 FTO(Fluorine doped tin oxide) 유리를 준비하고, 이를 에탄올에 넣은 후 약 10분간 초음파 세척을 한다(단계 S410,S420).

[0060] 이후, 증류수로 2차 세척을 수행한다(단계 S430).

[0061] 이후, KClO₄ 50mM, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 4mM, Fe(ClO₄)₃ · H₂O 12mM 및 3차 증류수(18MΩ.cm)로 구성된 1차 혼합 용액을 준비하고, 이 1차 혼합 용액을 크로노 암페로 메트리(chronoamperometry) 방식을 이용해 지지체(210)에 전착시킨다(단계 S440). 이때, 지지체(210)에 -0.36V 대(vs.) 포화 카로멜 전극(SCE: Saturated calomel electrode) 전압을 2시간 동안 가해 1차 혼합 용액을 전착시킨다. 부연하면, SCE전극은 기준전극으로써, SCE전극이 갖고있는 전압 대비 -0.36V를 인가한다는 의미이다.

[0062] 또한, 3차 증류수는 용매로써 3차 증류수에 KClO₄ 50mM, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 4mM, Fe(ClO₄)₃ · H₂O 12mM를 넣고, 전극 1cm² 당 50mL의 용액을 필요로한다.

[0063] 물론, 전착시 100rpm(revolutions per minute)으로 지지체(210)를 스티어링해준다.

[0064] 전착이 완료되면, 상온에서 약 12 내지 24시간 동안 충분히 건조시키며, 이후 공기중에서 3시간 동안 650℃로 소결한다(단계 S450).

[0065] 도 5는 도 4에 도시된 공정 이후, 보호층 합성 및 퇴적 과정을 보여주는 공정도이다. 도 5를 참조하면, C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium(IV) isopropoxide) 0.1M 과 C₃H₈O(Isopropyl alcohol)로 구성된 2차 혼합 용액을 준비한다(단계 S510). 부연하면, Isopropyl alcohol은 용매로써 Isopropyl alcohol을 용매로 사용하고

$C_{12}H_{28}O_4Ti$ (Titanium(IV) isopropoxide) 0.1M를 농도에 맞게 투입한다.

- [0066] 이후, 지지체(210)를 400rpm으로 10분간 스티어링 해준 후, p-형 반도체 혼합층(220)상에 2차 혼합용액을 올려 준다(단계 S520). 이때, 로딩량은 cm^2 당 $60 \mu L$ (L은 리터이다)이다.
- [0067] 이후, 스핀코터(Spin coater)(미도시)를 이용해 지지체(210)를 공기중에서 약 2000rpm으로 약 15초간 회전시켜, 2차 혼합 용액이 p-형 반도체 혼합층(220)의 표면에 균일하게 도포되도록 한다(단계 S530).
- [0068] 이후, 공기중에서 2시간 동안 $500^\circ C$ 로 소결한다(단계 S540).
- [0069] 단계 S510 내지 S540을 1회 실행하면, 제 1 보호층(301)이 형성된다. 따라서, 총 세 번 반복 시 3단의 보호층(301 내지 303)이 형성된다.
- [0070] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 광음극의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프이다. 도 6을 참조하면, x축은 각도이고, y축은 세기이다. 보호층 합성전 곡선(610), 보호층 합성후 곡선(620)이 도시된다.
- [0071] 도 7 내지 9는 본 발명의 일실시예에 따른 광음극의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 그래프이다. 도 7을 참조하면, Cu의 오리지널 곡선(710), Fit 곡선(720), CuO 곡선(730), CuFeO₂ 곡선(740)이 도시된다. 도 8은 Fe의 피크를 보여주며, 도 9는 Ti의 피크를 보여준다. 따라서, 도 6 및 도 7 내지 9의 각 곡선의 피크를 확인함으로써 CuO, CuFeO₂ 그리고 TiO₂가 모두 존재함을 확인할 수 있다.
- [0072] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 제조 공정 중간 단계후의 광음극의 주사형 전자 현미경 이미지이다. 도 10을 참조하면, 확대전 이미지(1010)와 확대후 이미지(1020)가 도시된다.
- [0073] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 제조 공정 최종 단계후의 광음극의 주사형 전자 현미경 이미지이다. 도 11을 참조하면, 확대전 이미지(1110)와 확대후 이미지(1120)가 도시된다.
- [0074] p-형 반도체 혼합층(220) 및 보호층(301 내지 303)의 전자 현미경 이미지를 보면 보호층(301,302,303) 추가 이후 얇은 투명막이 생성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 다공성 구조를 확인할 수 있다. 이러한 다공성 구조는, 단위면적 대비 표면적이 넓기 때문에, 광 흡수율이 높고, 전해질의 양성자와 전극의 전자의 반응 부위인 전극/전해질 계면을 최대화하여 유리하다.
- [0075] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 광음극 밴드들의 패턴들에 대한 도면이다. 도 12를 참조하면, 이론적으로 p-형 제 1 반도체인 CuFeO₂ 전도대의 하단 에너지가 p-형 제 2 반도체인 CuO 전도대의 하단 에너지보다 크기 때문에, 전자의 전해질로의 이동이 쉽다는 것을 알 수 있다.
- [0076] 또한, n-형 제 3 반도체인 TiO₂의 전도대 하단 에너지는 양성자의 이수소로의 환원을 위한 에너지보다 더 크고, p-형 제 2 반도체의 전도대 하단보다 작기때문에, 태양광(1210)의 흡수에 따라 전자가 광음극의 표면으로 쉽게 이동하여 양성자와 반응하여 이수소 생성이 가능하다.
- [0077] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 임피던스 분광법으로 분석한 결과이다. 도 13을 참조하면, x축은 임피던스의 실수부(Zre)이고, y축은 임피던스의 허수부(Zim)이다. 따라서, 어두울때(dark)와 밝을때(light)의 임피던스가 도시된다.
- [0078] 따라서, 도 13에서 반원의 지름은 전하 운반저항을 나타내고, 반원의 지름이 작을수록 저항이 적다는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 보호층을 추가함으로써, 광음극의 저항이 줄어들어 전자의 이동이 활발하게 일어남을 알 수 있다.
- [0079] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 보호층을 추가하기 전과 후의 흡광도를 나타낸 그래프이다. 도 14를 참조하면, 보호층 추가전의 흡광도 곡선(1420)에 비해 보호층 추가후의 흡광도 곡선(1420)이 위쪽에 위치함을 알 수 있다. 따라서, 보호층을 추가함으로써, 자외선과 가시광선 영역의 흡광도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는, 헤테로정션 시 적색편이 현상으로, 사용하는 p-형 반도체 혼합층(도 2의 220)의 작은 밴드 갭 폭을 이용해, 광전류 전환효율을 더 높일 수 있다.
- [0080] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 2개의 크로노 암페로 메트리 곡선이다. 도 15를 참조하면, 보호층이 없는 크로노 암페로 메트리 곡선(1520)과 보호층이 있는 크로노 암페로 메트리 곡선(1510)이 도시된다. 즉, 보호층에 의해 보호되지 않은 CuO/CuFeO₂ 그리고 보호층에 의해 보호된 TiO₂/CuO/CuFeO₂ 광음극의 시간당 전류를 나타

낸다. 크로노암페로메트리는 -0.60V 대 Ag/AgCl 에서, pH 6.5에서 수행된다.

- [0081] 빛을 켜(light on) 후, 안정화가 이루어진 후, 보호층이 없는 곡선(1520)은 시간이 지남에 따라 전류가 감소함을 알 수 있다. 이는 CuO 와 CuFeO_2 모두 시간이 지남에 따라 광부식이 이루어지고, 이는 광전극으로부터 떨어져 나와 전해질을 오염시키고, 광전류 전환효율을 감소시킨다.
- [0082] 이에 반해, 보호층에 의해 보호된 광전극의 경우, 보호층이 없는 광전극에 비해 전류가 60% 이상 증가하였고, 120분 동안의 실험에서 전류의 감소가 나타나지 않았다.
- [0083] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 12시간의 실험전과 후의 주사형 전자 현미경 이미지이다. 도 16을 참조하면, 광전극의 안정성은 12시간의 실험 전과 후의 주사형 전자 현미경 이미지에서도 확인이 가능하다. 부연하면, 보호되지 않은 $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2$ 광음극의 경우, 실험 전의 다공성의 구조에서 실험 후 평평한 구조로 변했지만, $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{CuFeO}_2$ 광음극의 경우 실험 전의 다공성 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0084] 12시간의 실험 후, ICP-MS로 전해질 내의 구리 농도를 확인해본 결과, $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{CuFeO}_2$ 광음극의 경우 $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2$ 광음극 대비 70% 이상 감소했다. 즉, 보호층을 추가함으로써, 광 안정성과 광전류 변환효율이 증가함을 확인할 수 있다.

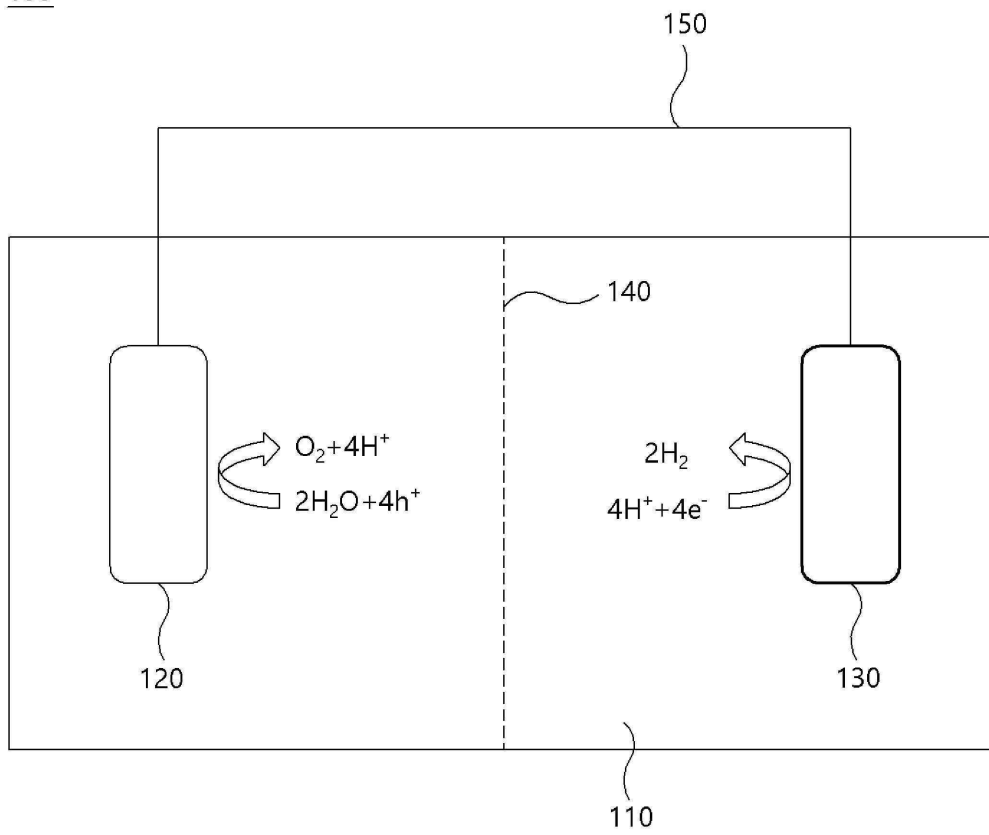
부호의 설명

- [0085] 100: 광전기 분해 반응기
 110: 전해질
 120: 광양극
 130: 광음극
 140: 양성자 교환 멤브레인
 150: 도선
 210: 지지체
 220: p-형 반도체 혼합층
 301 내지 303: 제 1 보호층 내지 제 3 보호층

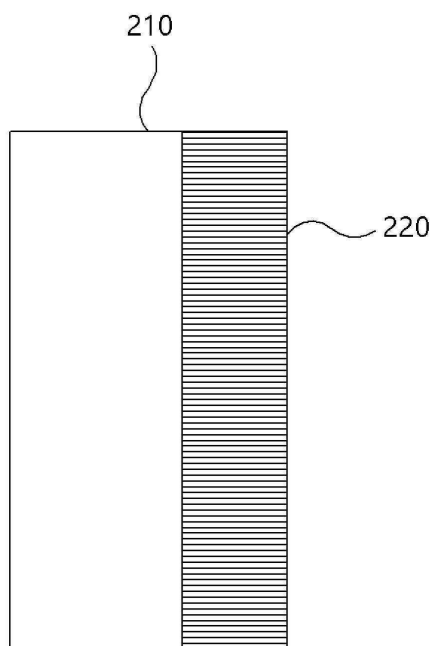
도면

도면1

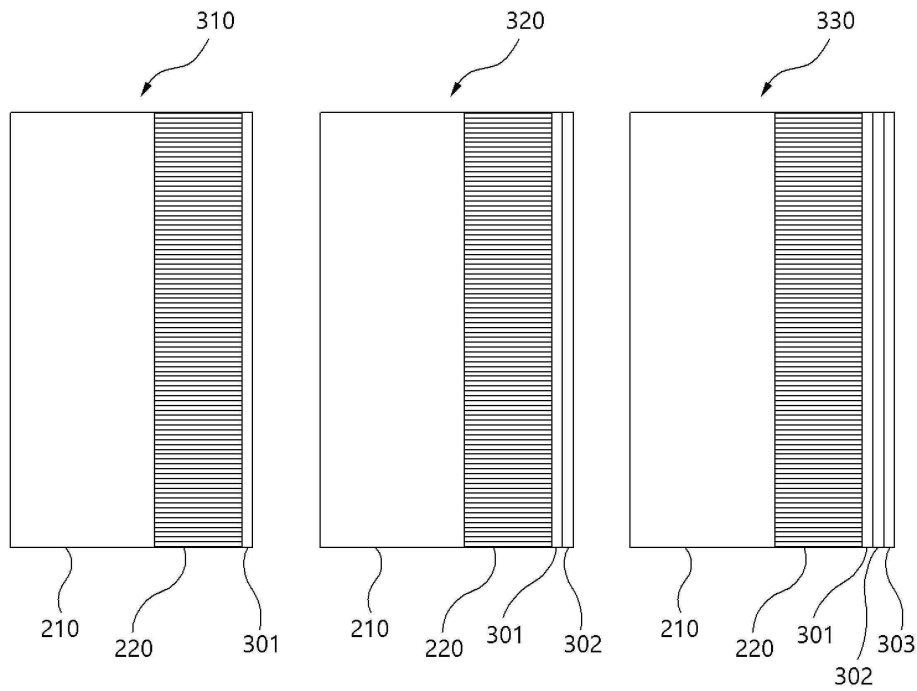
100



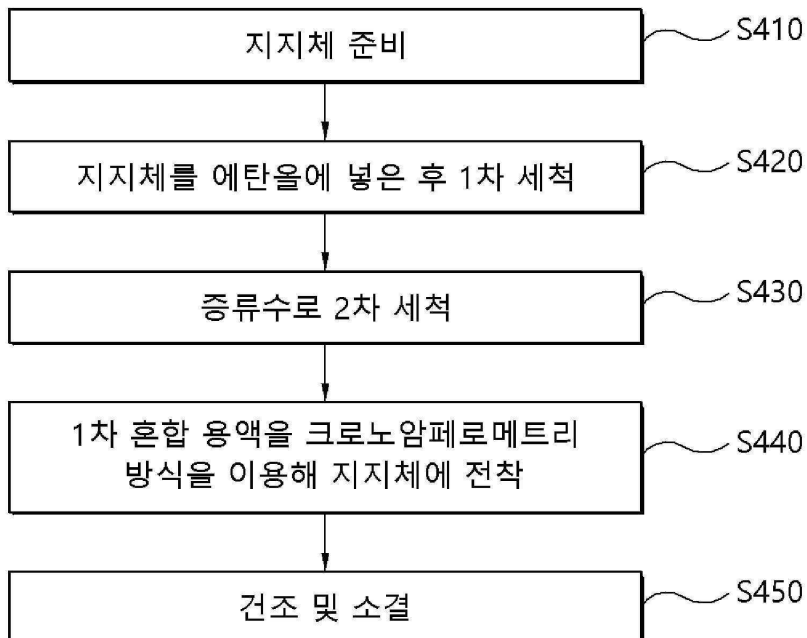
도면2



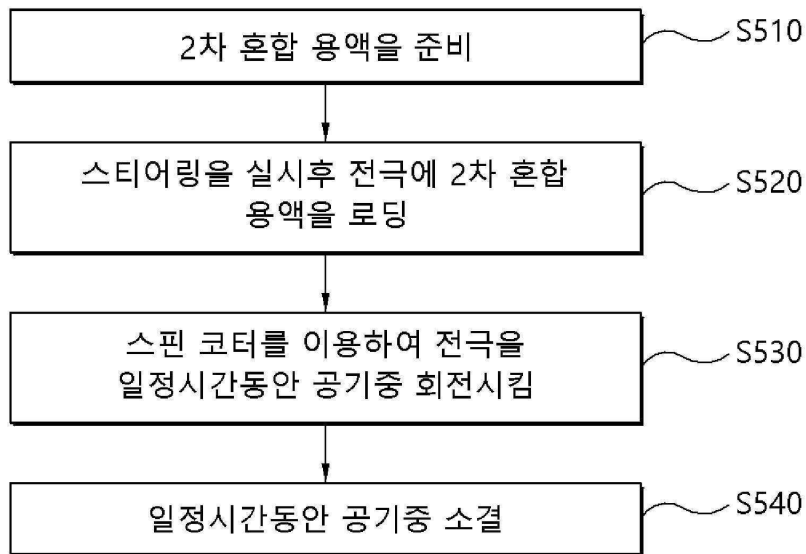
도면3



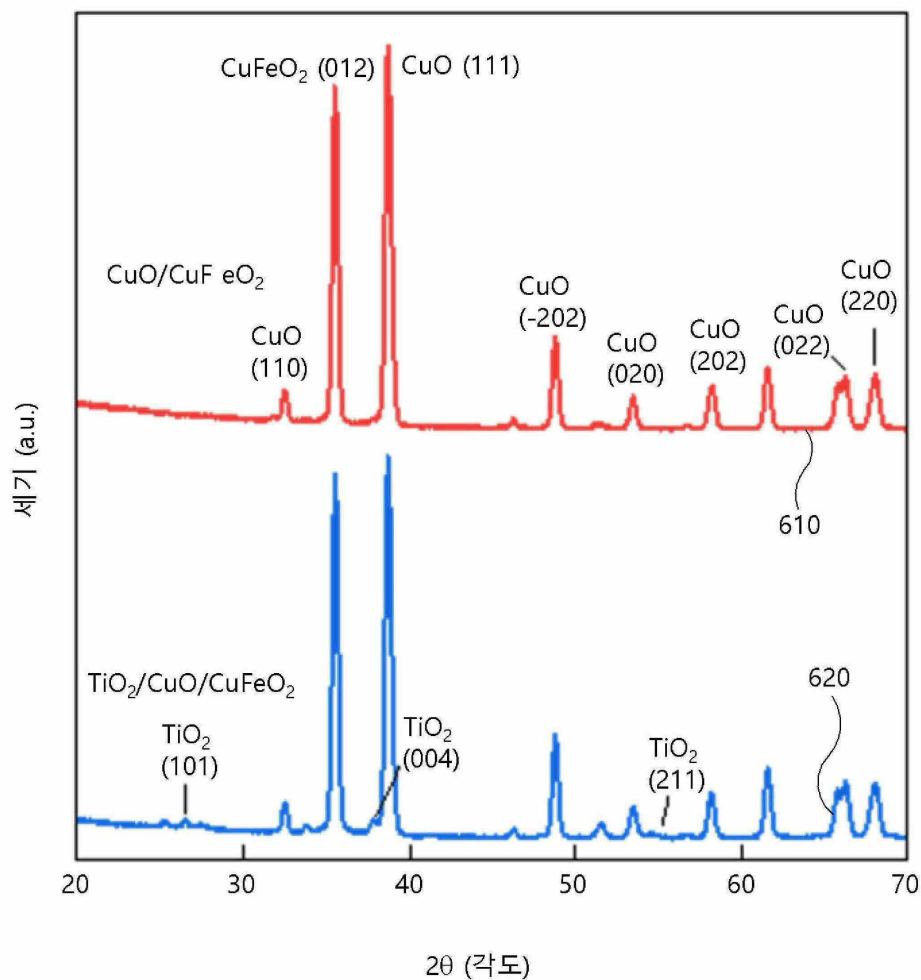
도면4



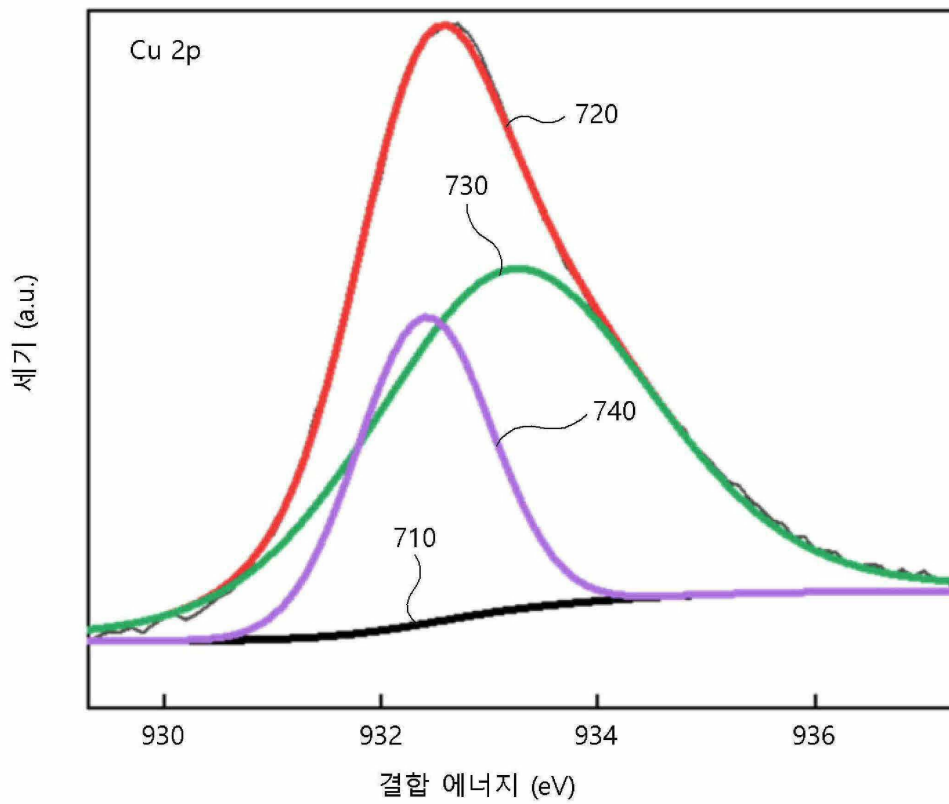
도면5



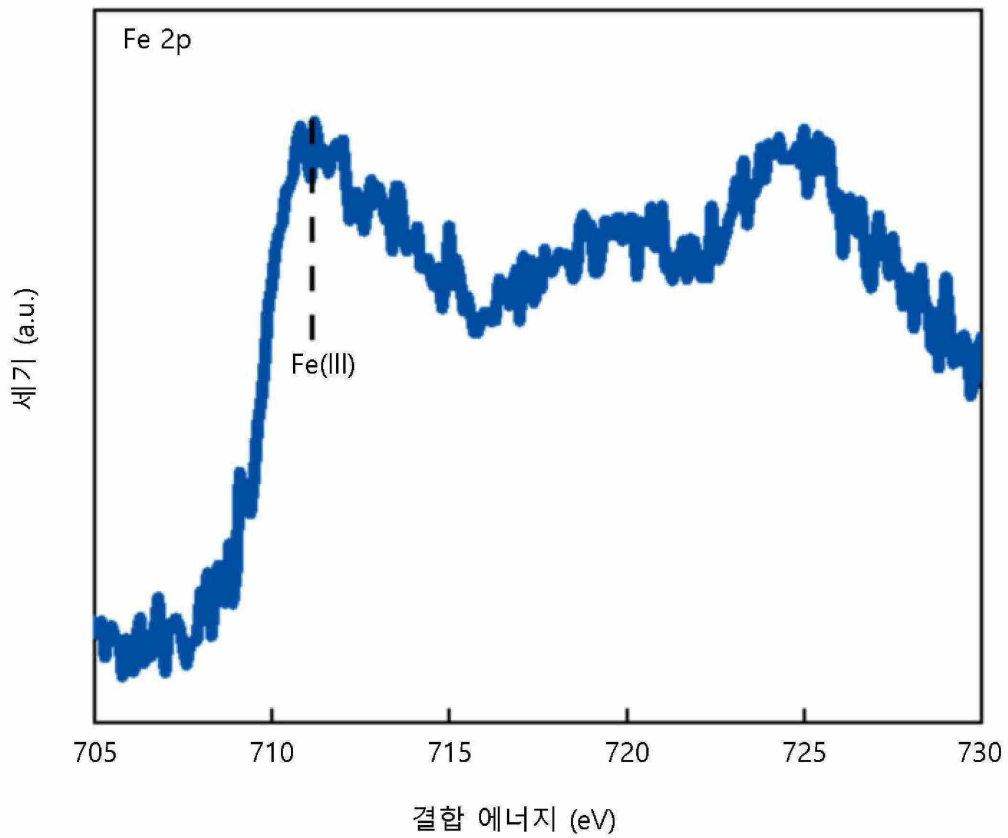
도면6



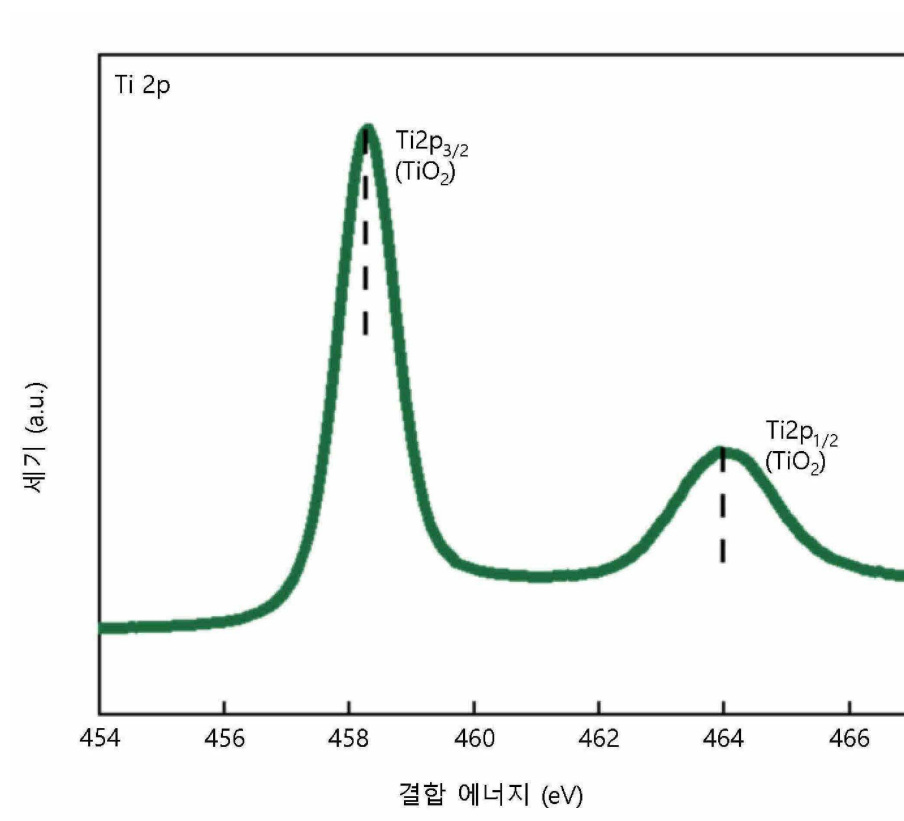
도면7



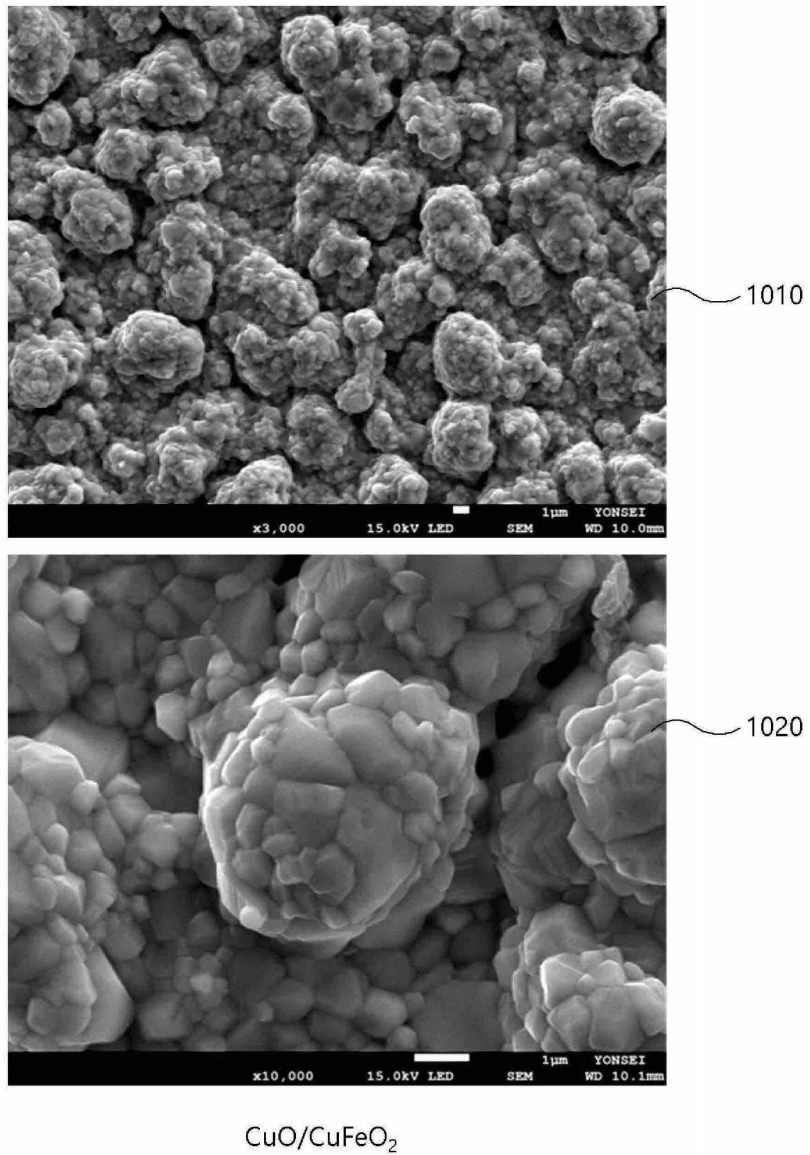
도면8



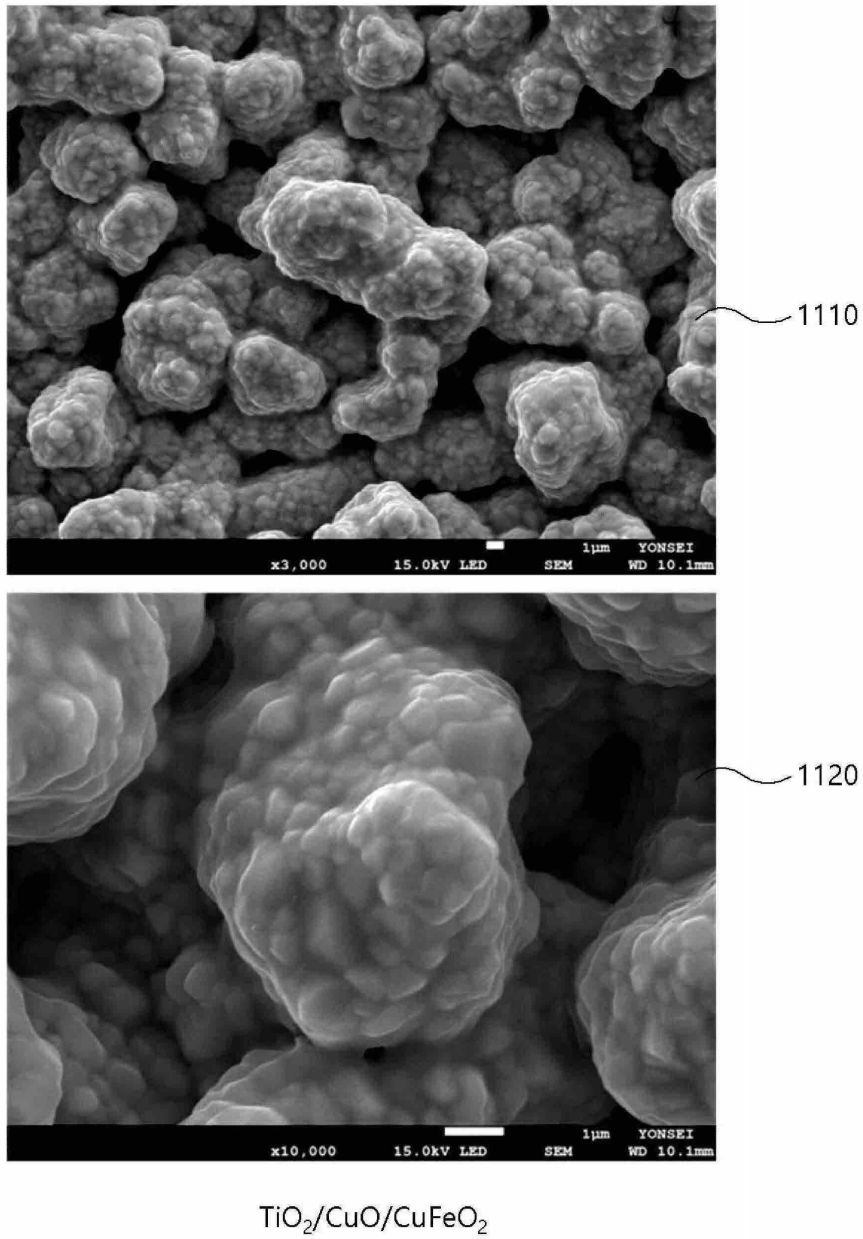
도면9



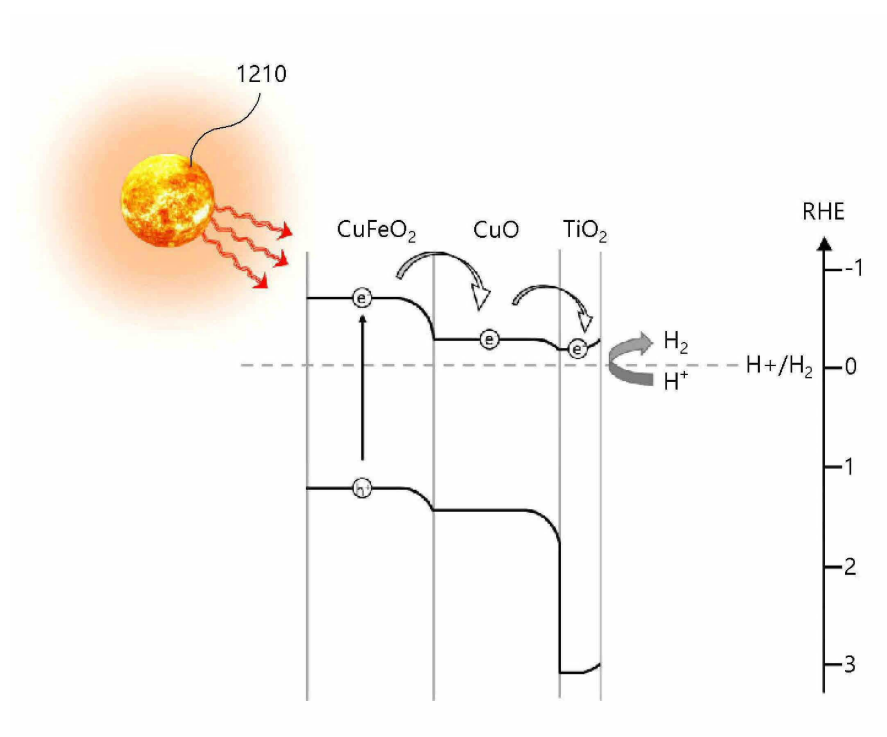
도면10



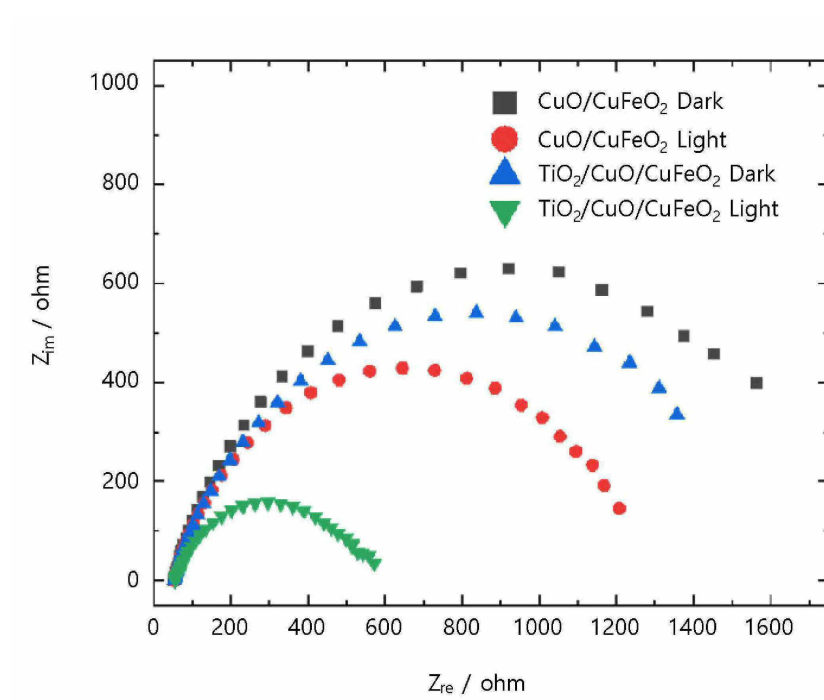
도면11



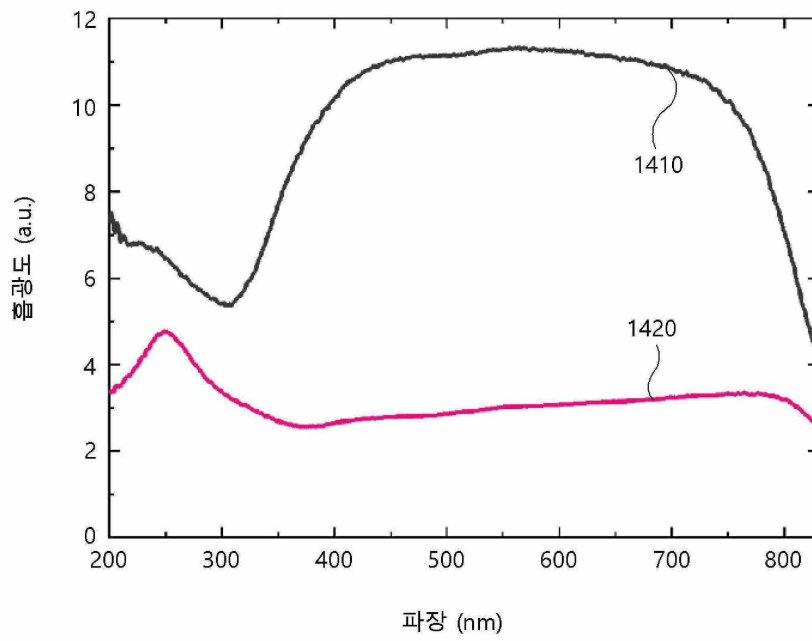
도면12



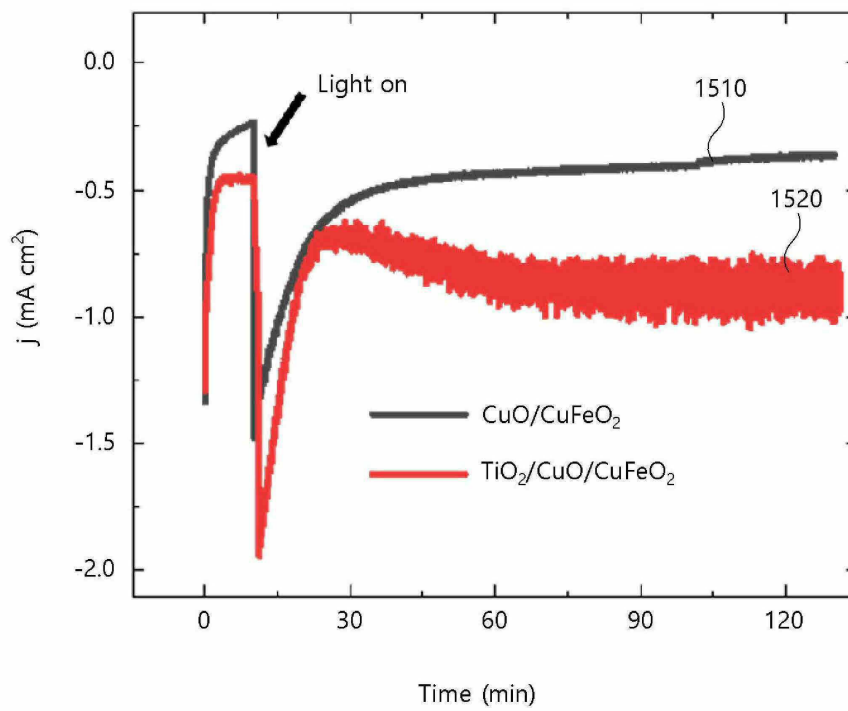
도면13



도면14



도면15



도면16

