



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월17일

(11) 등록번호 10-2327397

(24) 등록일자 2021년11월11일

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

(52) CPC특허분류
C25B 11/051 (2021.01)
C23C 18/1204 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0028236

(22) 출원일자 2020년03월06일

심사청구일자 2020년03월06일

(65) 공개번호 10-2021-0112778

(43) 공개일자 2021년09월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190022277 A*

Carrie L. McCarthy등. Chemical communications. 2017.04.18., 53, pp.4888~4902*

Prasert sinsermsuksakul등. Advanced energy materials. 2011.09.12., 1, pp.1116~1125*

JP2015201523 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

이형수

서울특별시 중구 만리재로 175

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 광 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

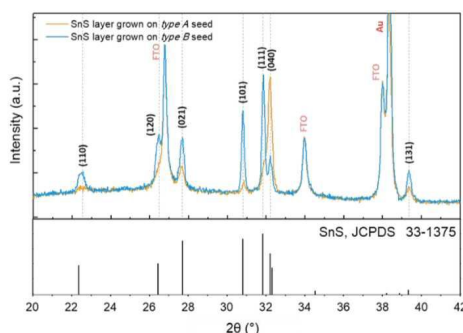
본 발명에 따른 광 전극은 전도성 막; 및 상기 전도성 막 상부에 위치하는 황화주석 층;을 포함하며, 하기 식 1을 만족한다.

(식 1)

$$2 \leq I_{(101)}/I_{(040)}$$

식 1에서 $I_{(040)}$ 는 Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (040)면 회절 피크의 최대 강도이며, $I_{(101)}$ 는 동일한 X-선 회절 패턴에서 (101)면 회절 피크의 최대 강도이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 1/55 (2021.01)

C25B 11/057 (2021.01)

(72) 발명자

탄제완

서울특별시 서대문구 연희로12길 21-4

박재민

서울특별시 서대문구 연희로10길 79-31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019-11-0321

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 리더연구자지원사업

연구과제명 그린 솔라링크 연구단(2/3,3단계)(2012.5.1~2021.2.28)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 막 및 상기 전도성 막 상부에 위치하는 황화주석 층을 포함하는 광 전극의 제조방법이며,

원소 황(elemental Sulfur), 주석전구체, 티올계 용매 및 아민계 용매를 함유하는 공용매를 포함하는 전구체 용액을 상기 전도성 막 상에 도포하고 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 황화주석 층은 하기 식 1을 만족하는 광 전극의 제조방법.

(식 1)

$$2 \leq I_{(111)}/I_{(040)}$$

(식 1에서 $I_{(040)}$ 는 Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (040)면 회절 피크의 최대 강도이며, $I_{(111)}$ 는 동일한 X-선 회절 패턴에서 (111)면 회절 피크의 최대 강도이다)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 황화주석 층은 식 2를 더 만족하는 광 전극의 제조방법.

(식 2)

$$1.5 \leq I_{(101)}/I_{(040)}$$

(식 2에서 $I_{(040)}$ 는 식 1과 동일하며, $I_{(101)}$ 는 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (101)면 회절 피크의 최대 강도이다)

청구항 3

제 1항에 있어서,

Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 가장 큰 회절 피크는 (111)면의 회절 피크인 광 전극의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴상 (040)면 회절 피크의 최대 강도를 기준 강도로, (021)면 및 (120)면 회절 피크의 최대 강도가 상기 기준 강도보다 큰 광 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 열처리를 1차 열처리로 하여 1차 열처리에 의해 전도성 막 상 생성된 황화주석 층을 시드 층으로, 상기 시드 층에 제2 주석전구체, 황 전구체 및 알코올계 용매를 함유하는 성장 용액을 도포 및 2차 열처리하여 황화주석층을 제조하는 단계를 더 포함하는 광 전극의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 2차 열처리에 의해 제조되는 황화주석층은 판형 황화주석 입자 및 로드형 황화주석 입자가 혼재하는 광 전극의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 아민계 용매는 하기 화학식 2를 만족하며, 상기 티올계 용매는 하기 화학식 1을 만족하는 광 전극의 제조 방법.

[화학식 1]

SH-L1-R1

[화학식 2]

NH₂-L2-R2

(상기 R1 및 R2는 서로 독립적으로 -SH보다 친핵성이 낮은 치환기이며, L1 및 L2는 각각 2가의 연결기이다)

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액에서, 원소 황은 사슬(chain) 구조로 상기 공용매에 용해된 광 전극의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 용액의 라만 스펙트럼상, 주석-황 쉬어모드(shear mode)에 의한 피크를 갖는 광 전극의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 라만 스펙트럼은, 주석-황 쉬어모드에 의한 피크의 중심 파수에서 $\pm 50\text{cm}^{-1}$ 파수 영역에 주석-황 쉬어모드에 의한 피크만이 존재하는 광 전극의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 티올계 용매는 메르캅토알코올계 용매이며, 상기 아민계 용매는 디아민계 용매인 광 전극의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 공용매에 함유된 티올계 용매 : 아민계 용매의 부피비는 1 : 2 내지 10인 광 전극의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 상기 황화주석의 화학양론비를 만족하도록 원소 황 및 주석전구체를 함유하는 광 전극의 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 향상된 전기적 특성을 갖는 황화물 기반 광 전극 및 별도의 황화 처리를 하지 않고도 단순 용액 공정을 통해 향상된 물성을 갖는 광 전극을 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화 및 CO₂ 배출과 같은 환경 문제를 야기하지 않는 청정 에너지에 대한 수요가 증가하고 있다. 일 예로, 인공 광합성을 통한 화학 연료 형태로 태양 에너지를 저장하는 태양 연료 기술이나 태양광을 에너지원으로, 반도체 물질로 이루어진 광 전극이 물을 분해함으로써 수소를 생산물을 원료로 하여 수소를 생산하는 광전기화학전지(photoelectrochemical cell, PEC) 기술, p형 반도체 물질과 n형 반도체 물질의 적층 박막으로 광을 흡수하여 전력을 생성하는 태양전지 기술들이 활발히 개발 및 연구되고 있다.

[0003] 최근 광 전극의 p형 반도체 물질로, Si, Cu₂S, CuBi₂O₄, Sb₂Se₃ 등 다양한 물질들이 연구되고 있다. 그중, 주석-칼코겐 황화물은 비독성이며 지구상에 풍부하게 존재하는 소재임에 따라 상업적으로 주목받고 있다.

[0004] 특히, 오소롬빅 구조(orthorhombic crystal structure, 스페이스 그룹=Pbnm)의 SnS는 가시광 흡수에 유리한 밴드갭 에너지(1.3eV)를 가지며, 우수한 정공 전도도 및 적절한 캐리어 농도를 가지고, 가시광 대역에서 매우 높은 광 흡수 계수를 가져, 이론적으로 AM1.5G 태양광 조건에서 -38mA/cm²의 광전류밀도의 생성이 가능하다.

[0005] 그러나 실제 제조되는 SnS 광 전극은 현저하게 떨어지는 광-전기 특성을 나타낸다. SnS₂나 Sn₂S₃와 같은 상이 깊은 트랩(deep trap)으로 작용하여 광-전기 특성을 떨어뜨리는 것을 발견한 후, 이러한 원치 않는 상의 생성을 방지하여 효율을 향상시키거나, 광 전극에서 광흡수체인 SnS의 그레인(입자)의 크기를 키워 재결합을 억제함으로써 효율을 향상시키고자 하는 시도가 있었으나, 아직까지도 SnS 광 전극은 낮은 광-전류로 인해 상업화가 어려운 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2019-0081406호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 향상된 광 전류밀도를 갖는 광 전극을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상업적으로 적합한 용액도포법을 이용하여 향상된 광전류밀도를 갖는 광 전극을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 광 전극은 전도성 막; 및 상기 전도성 막 상부에 위치하는 황화주석 층;을 포함하며, 하기 식 1을 만족한다.

[0010] (식 1)

- [0011] $2 \leq I_{(111)}/I_{(040)}$
- [0012] 식 1에서 $I_{(040)}$ 는 Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (040)면 회절 피크의 최대 강도이며, $I_{(111)}$ 는 동일한 X-선 회절 패턴에서 (111)면 회절 피크의 최대 강도이다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극은 식 2를 더 만족할 수 있다.
- [0014] (식 2)
- [0015] $1.5 \leq I_{(101)}/I_{(040)}$
- [0016] 식 2에서 $I_{(040)}$ 는 식 1과 동일하며, $I_{(101)}$ 는 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (101)면 회절 피크의 최대 강도이다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극에 있어, Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 가장 큰 회절 피크는 (111)면의 회절 피크일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극에 있어, Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴상 (040)면 회절 피크의 최대 강도를 기준 강도로, (021)면 및 (120)면 회절 피크의 최대 강도가 상기 기준 강도보다 클 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극에 있어, 상기 황화주석 층은 판형 황화주석 입자 및 로드형 황화주석 입자가 혼재할 수 있다.
- [0020] 본 발명은 상술한 광 전극을 이용한 광전기화학적 물 분해 방법을 포함한다.
- [0021] 본 발명은 상술한 광 전극의 광 흡수체인 황화주석 제조에 사용되는 전구체 용액을 포함한다.
- [0022] 본 발명에 따른 전구체 용액은 황화주석 광흡수층 제조용 전구체 용액이며, 원소 황(elemental Sulfur), 주석전구체, 티올계 용매 및 아민계 용매를 함유한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 아민계 용매는 하기 화학식 2를 만족하며, 상기 티올계 용매는 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.
- [0024] [화학식 1]
- [0025] SH-L1-R1
- [0026] [화학식 2]
- [0027] NH₂-L2-R2
- [0028] 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 R1 및 R2는 서로 독립적으로 -SH보다 친핵성이 낮은 치환기이며, L1 및 L2는 각각 2가의 연결기이다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 원소 황은 사슬(chain) 구조로 상기 공용매에 용해된 상태일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 전구체 용액은 용액의 라만 스펙트럼상, 주석-황 쉬어모드(shear mode)에 의한 피크를 가질 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 라만 스펙트럼은, 주석-황 쉬어모드에 의한 피크의 중심 파수에서 $\pm 50\text{cm}^{-1}$ 파수 영역에 주석-황 쉬어모드에 의한 피크만이 존재할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 티올계 용매는 메르캅토알코올계 용매이며, 상기 아민계 용매는 디아민계 용매일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 공용매에 함유된 티올계 용매 : 아민계 용매의 부피비는 1 : 2 내지 10일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액에 있어, 상기 전구체 용액은 상기 황화주석의 화학양론비를 만족하도록 원소 황 및 주석전구체를 함유할 수 있다.

- [0035] 본 발명은 상술한 전구체 용액을 이용한 광 전극의 제조방법을 포함한다.
- [0036] 본 발명에 따른 광 전극의 제조방법은 상술한 전구체 용액을 전도성 막 상에 도포하고 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극의 제조방법은 상기 열처리에 의해 전도성 막 상 생성된 황화주석 층을 시드 층으로, 상기 시드 층에 제2 주석전구체, 황 전구체 및 알코올계 용매를 함유하는 성장 용액을 도포 및 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에 따른 광 전극은 우수한 전기전도도를 갖는 (111)면, (101)면의 우선 배향성을 가지며, 현저하게 억제된 (040) 배향성을 가져, 황화주석 기반 광전극에서 현재까지 보고된 바 없는 -19 mA cm^{-2} 수준(0V vs RHE)의 극히 우수한 광전류밀도를 갖는 장점이 있다.
- [0039] 또한, 본 발명에 따른 광 전극은 장기간 연속적인 반응에도 광전류밀도 및 패러데이 효율 저하가 실질적으로 발생하지 않는 향상된 안정성을 갖는 장점이 있다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 광 전극은 재결합에 의한 전하 캐리어 소멸이 억제되는 장점이 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 전구체 용액은, 환이 깨어진 사슬 구조로 전구체인 원소 황이 분자적으로 용해되어 있어, 우수한 전기전도도를 갖는 결정면을 통해 전하 캐리어의 이동이 이루어지는 배향성을 갖는 황화주석 층의 제조를 가능하게 한다. 이에, 본 발명에 따른 전구체 용액은 현저하게 향상된 광전류밀도를 갖는 황화주석 층이 구비된 광 전극의 제조를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구체 용액의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화주석 층이 형성된 Au/FTO 기판의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시드층이 형성된 Au/FTO 기판의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 사용된 성장 용액만을 이용하여 제조된 황화주석층이 형성된 Au/FTO 기판의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 사용된 성장 용액만을 이용하여 제조된 황화주석층의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시드층을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화주석 층을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 투과전자현미경 사진 및 고배율 투과전자현미경 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 광전류밀도를 측정 도시한 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 IPCE 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 11의 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 c-AFM(Conductive atomic force microscopy) 토폴로지 및 전류 맵핑 이미지를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 광 전극 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.

- [0044] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0045] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] 본 출원인은 황화주석(SnS)의 전기적 특성이 결정 방향에 따라 크게 달라지며, (040) 면의 경우 가장 큰 전기 저항($\sim 93 \Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내는 반면, (111)면등은 (040)면의 1/10 이하 수준의 매우 낮은 전기 저항($\sim 8.5 \Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내는 점에 주목하였다. 이에, 낮은 전기저항을 갖는 결정면들을 통해 황화주석 층의 전하 캐리어 이동이 이루어지는 경우, 광 전극의 광전류 밀도가 향상될 수 있다는 기술적 착안에 기반하여 연구를 지속하였다.
- [0049] 그 결과, 용액도포법을 이용하여 제조되는 황화주석의 배향성이 원소 황의 용해 형태에 의해 크게 영향을 받으며, 용액에 용해된 황이 환(S8) 형태를 유지하는 경우 전기적 특성이 떨어지는 결정면에 의해 전하 캐리어의 이동(황화주석 층의 두께 방향으로의 이동)이 이루어지는 판 형태의 황화주석이 제조되고, 환(S8)이 깨어지며 사슬 형태의 폴리설파이드로 용해되는 경우 우수한 전기전도도를 갖는 결정면들에 의해 전하 캐리어의 이동이 이루어지는 판이나 로드 형태의 황화주석이 제조됨을 확인하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0050] 이에, 본 발명은 전기적 특성이 향상된 황화주석 층을 제조할 수 있는 황화주석 제조용 전구체 용액, 이를 이용한 황화주석 층을 포함하는 광 전극의 제조방법, 우수한 전기적 특성을 갖는 결정면들에 의해 전하 캐리어의 이동이 이루어질 수 있는 유리한 배향성을 갖는 황화주석 층을 포함하는 광 전극을 제공한다.
- [0051] 본 발명에서, 황화주석은 오소롬빅 구조의 SnS를 의미한다. 상세하게, 황화주석은 오소롬빅 구조를 가지며 Pbnm 스페이스 그룹을 갖는 주석(II) 황화물을 의미한다. 알려진 바와 같이, 황화주석(SnS)은 2차원 층상 구조를 갖는 물질로, 2차원 층의 인-플레인(in-plane) 방향으로 공유 결합 구조를 가지는 반면 아웃 오브 플레인(out-of-plane) 방향으로는 반데르 발스 결합 구조를 갖는다.
- [0052] 본 발명에 따른 전구체 용액은 광 전극의 광 흡수체인 황화주석 제조용 전구체 용액이며, 원소 황(elemental Sulfur), 주석전구체, 티올계 용매 및 아민계 용매를 함유하는 공용매를 포함한다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 전구체 용액은 원소 황을 황 전구체로 함유하되, 티올계 용매와 아민계 용매를 함유하는 공용매에 의해 원소 황이 환(S8) 형태가 아닌 폴리설파이드의 사슬 형태로 용해될 수 있다.
- [0054] 유리하게, 아민계 용매는 하기 화학식 2를 만족하는 것이 좋고, 상기 티올계 용매는 하기 화학식 1을 만족하는 것이 좋다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056] SH-L1-R1
- [0057] [화학식 2]
- [0058] NH₂-L2-R2
- [0059] 화학식 1 및 화학식 2에서, R1 및 R2는 서로 독립적으로 -SH보다 친핵성이 낮은 치환기이며, L1 및 L2는 각각 2가의 연결기이다.
- [0060] 아민계 용매가 화학식 2를 만족하고, 티올계 용매가 화학식 1을 만족하는 경우, 화학식 1의 티올기와 화학식 2의 아민기에 양성자를 주며 탈양성자화(deprotonation)될 수 있다. 탈양성자화에 의해 생성된 티올레이트(Thiolate)는 매우 강한 친핵성을 가져 티올레이트에 의해 원소 황의 환(고리, S8)이 깨어지며 황이 사슬 구조

로 공용매에 용해될 수 있다. 이때, 사슬구조 황의 입체 장애(steric hindrance)가 감소되도록 티올레이트(들)에 의해 장쇄의 황 사슬(S8)이 상대적으로 단쇄의 황 사슬(Sn, n<8인 자연수, 구체적으로 2~5, 3~4의 자연수)로 깨어질 수 있다. 이에, 화학식 2를 만족하는 아민계 용매 및 화학식 1을 만족하는 티올계 용매를 포함하는 공용매에 의해, 전구체인 원소 황은 Sn(n<8인 자연수, 구체적으로 2~5, 3~4의 자연수)의 사슬 구조로 공용매에 분자적으로 용해될 수 있다.

[0061] R1 및 R2는 -SH보다 낮은 친핵성을 갖는 경우, 탈양성자화에 의한 티올레이트가 생성될 수 있음에 따라, R1 및 R2는 -SH보다 낮은 친핵성을 갖는 치환기이면 족하다. 일 구체예로, R1 및 R2는 서로 독립적으로 하이드록시기, 아민기, 또는 알킬기일 수 있으며, 알킬기는 C1-C5 알킬기. 구체적으로 C1-C3 알킬기, 일 예로, 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] L1 및 L2 또한 2개의 연결기이면 무방하다. 일 구체예로, L1 및 L2는 서로 독립적으로 무치환이거나 또는 하나 이상의 치환기에 의해서 치환된 C2-C20의 비환식 지방족기(치환시, 비환식 지방족기 중의 1개의 -CH₂- 또는 인접하고 있지 않은 2개 이상의 -CH₂-는, 각각 독립적으로, -O-, -S-, -NR₃-, -COO-, -OCO-, -CO-S-, -S-CO-, -NR₃-CO-, -CO-NR₃- 또는 -NR₃-COO-등에 의해서 치환될 수 있으며, 적어도 1개의 -CH₂-를 포함하며, R₃는 수소 원자 또는 C1-C6의 알킬기일 수 있다), -C≡C-, -N=N-, -C=N-, -N=C-, -C=N=N=C-등 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 일 구체예에 있어, 아민계 용매는 R2가 아민기인 디아민계 용매일 수 있으며, 티올계 용매는 R1이 하이드록시기인 메르캅토알코올계 용매일 수 있다. 이때, L1 및 L2는 C2-C4의 알킬렌 또는 C2-C3의 알킬렌일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 화학식 2를 만족하는 아민계 용매 및 화학식 1을 만족하는 티올계 용매의 비 한정적인 예로, 에틸렌디아민이나 2-메르캅토에탄올등을 들 수 있다.

[0064] 실험적으로, 황이 사슬 구조로 공용매에 분자적으로 용해된 상태는, 전구체 용액의 라만 스펙트럼을 통해 규정될 수 있다. 상세하게, 황이 사슬 구조로 공용매에 분자적으로 용해되어 있음에 따라, 전구체 용액의 라만 스펙트럼상 주석-황 쉬어모드(shear mode)에 의한 피크가 나타날 수 있다. 반면, 원소 황이 환을 유지한 상태로 주석전구체와 함께 용매에 용해된 경우, 라만 스펙트럼에는 주석-황 쉬어모드에 의한 피크가 아닌, 주석-황 WM(waving mode) 및 주석-황 RBM(Radial breathing mode)에 의한 피크가 나타나게 된다.

[0065] 구체적으로, 전구체 용액의 라만 분광 분석시, 피크의 중심이 250 내지 350 cm⁻¹ 파수 영역, 상세하게, 270 내지 320 cm⁻¹ 파수 영역, 보다 더 상세하게 290 내지 310 cm⁻¹ 파수 영역에 주석-황 쉬어모드(shear mode)에 의한 피크가 검출될 수 있다. 또한, 전구체 용액의 라만 스펙트럼에서, 주석-황 웨어 모드에 의한 피크의 중심 파수에서 $\pm 50\text{cm}^{-1}$ 파수 영역에 주석-황 웨어 모드에 의한 피크만이 존재할 수 있다. 나아가, 주석-황 웨어 모드에 의한 피크의 중심 파수 - 100cm⁻¹ 내지 주석-황 웨어 모드에 의한 피크의 중심 파수 + 50 cm⁻¹ 파수 영역에 주석-황 웨어 모드에 의한 피크만이 존재할 수 있다. 이는, 전구체 용액의 라만 스펙트럼에서, 주석-황 WM(waving mode) 및 주석-황 RBM(Radial breathing mode)에 의한 피크가 실질적으로 검출되지 않음을 의미하는 것이다.

[0066] 공용매에서 티올계 용매와 아민계 용매의 함량비는 특별히 한정되지 않으나, 티올계 용매와 아민계 용매간의 루이스 산-염기 반응에 의해 티올레이트가 안정적으로 생성되는 특면에서 공용매는 티올계 용매 대비 과량의 아민계 용매를 함유하는 것이 좋다. 일 예로, 공용매에 함유된 티올계 용매 : 아민계 용매의 부피비는 1 : 2 내지 10, 1 : 2 내지 8, 또는 1 : 3 내지 6일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 주석전구체는 용매에 용이하게 용해 가능한 주석화합물이면 무방하다. 일 예로, 주석할로젠화물이나 주석수산화물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 전구체 용액은 황화주석의 화학양론비를 만족하도록 원소 황 및 주석전구체를 함유할 수 있다. 실질적으로, 전구체 용액은 황 : 주석전구체에 의해 제공되는 주석의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1, 구체적으로 1 : 0.95 내지 1.05, 실질적으로 1 : 1을 만족하도록 원소 황과 주석전구체를 함유할 수 있다.

[0069] 전구체 용액 내 주석 전구체의 농도는 0.5 내지 5 M 농도 수준일 수 있으나 특별히 한정되지 않는다.

[0070] 휘발특성이나 도포적성등을 조절하는 측면에서, 전구체 용액은, 선택적으로, 아민계 용매(제1용매) 및 티올계 용매(제2용매)와 함께, 제3용매를 더 포함할 수 있다. 제3용매의 일 예로, 알코올계 용매등을 들 수 있으나, 본 발명이 제3용매의 함유 여부나 제3용매의 구체 물질등에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0071] 본 발명은 상술한 전구체 용액을 이용한 광 전극의 제조방법을 포함한다.
- [0072] 본 발명에 따른 광 전극 제조방법은 상술한 전구체 용액을 전도성 막 상에 도포하고 열처리(제1열처리)하는 단계;를 포함한다.
- [0073] 전구체 용액은 원소 황을 사슬 형태로 용해시키는 작용을 주된 목적으로 한 용매 시스템을 가짐에 따라, 고농도화에 한계가 있을 수 있다. 용액도포에 의한 물질막을 형성하는 공정에서 용액의 고농도화는 상업적으로 유리하다. 본 출원인은 추가적인 실험을 통해 상술한 전구체 용액에 의해 높은 전자 이동도를 갖는 결정면들에 의해 전하 캐리어가 이동되는 황화주석 입자들이 형성된 후에는, 특별히 용매 시스템에 구애받지 않고 용해된 상태의 황 소스(source)와 주석 소스(source)를 공급하는 것만으로 전구체 용액에 의해 생성된 황화주석 입자들의 배향성이 실질적으로 변화되지 않고 조대한 입자로 성장함을 확인하였다.
- [0074] 이에, 광 전극 제조방법은 전구체 용액의 도포 및 열처리에 의해 생성된 황화주석 입자들을 시드로 하여, 황 전구체와 주석 전구체(제2주석 전구체)를 함유하는 용액(이하, 성장용액)을 도포하고 열처리(2차 열처리)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 용액 도포에 의해 시드들이 높은 전자 이동도를 갖는 결정면들에 의해 전하 캐리어 이동이 이루어지는 조대한 황화주석 입자로 성장하며 실질적으로 전해액등과 같은 액상이 투과되지 않는 황화주석 층이 형성될 수 있다.
- [0075] 성장용액은 황 전구체, 주석전구체(제2 주석전구체) 및 용매를 함유할 수 있으며, 각 전구체나 용매는 통상 용액도포 및 열처리에 의해 황화주석을 제조하는데 통상적으로 사용하는 물질이면 족하다. 일 예로, 황 전구체는 우레아등과 같은 황 함유 유기물일 수 있으며, 제2 주석전구체는 주석 염화물이나 주석 수산화물등과 같은 주석 염일 수 있고, 용매는 3-메톡시-1-부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시-1-프로판올, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글리콜 모노-tert-부틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노아이소프로필 에터, 에틸렌글리콜 모노아이소부틸 에터, 1-(1-메틸에톡시)에탄올, 3-(1-메틸에톡시)부탄-1-올, 3-(2,2-다이메틸프로폭시)부탄-1-올, 1-(2,2-다이메틸프로폭시)프로판올, 2-아이소프로폭시프로판-2-올등과 같은 알코올계 용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 성장용액 내 주석 전구체의 몰농도는 5 내지 20M 수준일 수 있으며, ZnS 이외의 이상(different phase) 형성을 방지하고 기 형성된 시드를 안정적으로 성장시키는 측면에서 성장용액에 함유된 Sn/S의 몰비는 1 내지 2, 구체적으로, 1.2 내지 1.8, 보다 구체적으로 1.2 내지 1.5 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 전구체 용액의 도포 및 성장 용액의 도포 후 수행되는 열처리(제1열처리 및 제2열처리)는 각각 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 열처리 온도는 각각 200 내지 400℃, 구체적으로 250 내지 400℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 불활성 가스 분위기는, 질소, 아르곤, 헬륨, 또는 이들의 혼합 가스 분위기일 수 있으며, 열처리 시간은 1 내지 30분 정도면 무방하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 전구체 용액의 도포 및 성장 용액의 도포는 서로 독립적으로, 반도체 분야에서 용액을 도포하여 막을 형성하는데 통상적으로 사용되는 방법으로 수행되면 무방하다. 일 예로, 액(전구체 용액 또는 성장용액)의 도포는 잉크젯 프린팅, 미세 접촉 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] 전도성 막은 광 전극의 전극일 수 있다. 이에, 전도성 막은 광전기화학적 물 분해의 광 전극, 특히 광 캐소드로 종래 사용되는 전극의 물질이나 구조이면 족하다. 일 예로, 전도성 막은 금속(일 예로, Au등) 막, 전도성 투명 산화물(일 예로, 불소 함유 산화주석등) 막 또는 이들의 적층막일 수 있으며, 적층막의 형태일 경우, 전도성 투명 산화물 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.
- [0079] 필요시, 용액 도포에 의해 황화주석 층을 형성한 후, 황화주석 층 상부에 n형 칼코겐화합물 코팅층을 형성하는 단계 및/또는 n형 칼코겐화합물 코팅층 상부에 n형 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계가 더 수행될 수 있다. 또한, 필요시 n형 칼코겐화합물 코팅층이나 n형 금속산화물 코팅층 상부에 광 전극이 활용되는 용도를 고려하여 해당 용도에 적합한 촉매나 조촉매 물질을 도입하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0080] 상세하게, 황화주석이 p형 반도체 물질임에 따라, n형 칼코겐화합물 코팅층을 황화주석 층 상부에 형성하는 경우, 빌트-인 포텐셜을 형성하여 광흡수체(황화주석)에서 생성된 광전자-광정공을 효과적으로 분리시킬 수 있다.

- [0081] n형 칼코겐화합물 코팅층의 n형 칼코겐화합물은 황화주석 기반 광 전극 또는 광 캐소드에서 황화주석과 p-n 정션을 형성하는데 사용되는 것으로 알려진 n형 칼코겐화합물이면 족하다. 일 예로, n형 칼코겐화합물로 황화카드뮴이나 셀렌화카드뮴등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] n형 칼코겐화합물 코팅층은, 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 화학적 용액 성장법(CBD)등, n형 칼코겐화합물의 코팅층을 형성하는데 통상적으로 사용되는 증착 방법 이용하여 수행되면 무방하다. n형 칼코겐화합물 코팅층의 두께는 3 내지 20nm 수준, 구체적으로 3 내지 15nm 수준의 두께일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] n형 금속산화물 코팅층은 광 전극의 두께 방향으로 전자의 이동을 가능하게 하면서도 황화 주석층이나 n형 칼코겐화합물 코팅층을 보호하는 역할 및 광 촉매의 역할을 수행할 수 있다.
- [0084] n형 금속산화물 코팅층의 n형 금속산화물은 칼코겐 기반 무기양자점 감응형 태양전지나 황화주석 기반 광-전극에서 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.
- [0085] 유리하게, n형 금속산화물 코팅층은 n형 금속산화물 광촉매 코팅층일 수 있다. n형 금속산화물 광촉매 코팅층은 광전기화학적 물 분해 반응시 광 촉매 작용을 할 수 있다. n형 금속산화물 광촉매 코팅층의 구체예로, 타이타늄 산화물, 스트론튬-타이타늄 산화물, 아연산화물, 주석 산화물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] n형 금속산화물 코팅층, 종게는 n형 금속산화물 광촉매 코팅층은 10 내지 50nm 수준, 구체적으로 10 내지 30nm 수준의 두께일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 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 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] n형 금속산화물 코팅층이 형성된 후, 촉매나 조촉매, 일 예로, 광전기화학적 물 분해용 조촉매가 n형 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 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광 전극, 구체적으로 광 캐소드를 포함한다.
- [0090] 이와 함께, 또는 이와 독립적으로, 본 발명은 우수한 광전류밀도를 갖는 광 전극, 구체적으로 광 캐소드를 제공한다.
- [0091] 본 발명에 따른 광 전극은 전도성 막; 및 상기 전도성 막 상부에 위치하는 황화주석 층;을 포함하며, 하기 식 1을 만족한다.
- [0092] (식 1)
- [0093]
$$2 \leq I_{(111)}/I_{(040)}$$
- [0094] 식 1에서 $I_{(040)}$ 는 Cu K α 선을 이용한 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (040)면 회절 피크의 최대 강도이며, $I_{(111)}$ 는 동일한 X-선 회절 패턴에서 (111)면 회절 피크의 최대 강도이다. 이때, 황화주석 층의 X-선 회절 패턴은 실질적으로, 전도성 막 상부에 위치하는 황화주석 층을 포함하는 광 전극을 X-선 회절 분석하여 얻어진 회절 패턴에서 황화주석에 의한 회절 패턴만을 고려한 것이다.
- [0095] 알려진 바와 같이, 종래 황 전구체와 주석 전구체를 함유하는 용액이나 원소 황과 주석 전구체를 함유하는 용액을 도포하여 황화주석 층을 제조하는 경우, 2차원 층들이 반데르발스 결합하는 황화주석 고유의 구조에 의해 (040)면이 발달된 판 형태의 황화주석이 기체에 평행하게 서로 적층되는 황화주석 층이 생성된다. 이에 의해 전도성 막 상부에 황화주석 입자들로 이루어진 황화주석 층을 X-선 회절 분석하는 경우, X-선 회절 패턴에서 (040) 면에 의한 회절 피크가 가장 강한 회절 강도를 나타내며, 나머지 면에 의한 회절 피크는 매우 미미한 것이 통상적이다.
- [0096] 그러나, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 광 전극은 전도성 막 상부에 황화주석 입자들로 이루어진 황화주석 층을 X-선 회절 분석하여 수득되는 X-선 회절 패턴에서 (111) 면에 의한 회절 피크의 최대 강도가 (040) 면에 의한 회절 피크의 최대 강도보다 2배 이상, 구체적으로 2.5배 이상, 보다 구체적으로 3배 이상 큰, (111)면 배

향성을 가진다. (111)면은 (040)면 대비 약 1/10 이하 수준의 매우 낮은 전기 저항을 나타낸다. 이에, 본 발명에 따른 광 전극은 (111)면 배향성을 갖는 황화 주석 층에 의해 현저하게 향상된 전기적 특성을 가질 수 있다.

[0097] 이와 함께, 일 구체예에 따른 광 전극은 식 2를 더 만족할 수 있다.

[0098] (식 2)

[0099] $1.5 \leq I_{(101)}/I_{(040)}$

[0100] 식 2에서 $I_{(040)}$ 는 식 1과 동일하며, $I_{(101)}$ 는 상기 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (101)면 회절 피크의 최대 강도이다.

[0101] 식 2로 규정된 바와 같이, 전도성 막 상부에 황화주석 입자들로 이루어진 황화주석 층을 X-선 회절 분석하여 수득되는 X-선 회절 패턴에서 (101) 면에 의한 회절 피크의 최대 강도가 (040) 면에 의한 회절 피크의 최대 강도보다 1.5배 이상, 구체적으로 2배 이상 클 수 있다.

[0102] 식 1 및 식 2로 규정된 바와 같이, 일 구체예에 따른 광 전극은 (111)면 배향성과 함께, (101)면 배향성 또한 가질 수 있다. (111)면과 유사하게 (101)면 또한 (040)면보다 전기적 특성이 우수하여, 이러한 (111)면 및 (101)면의 높은 배향성은 황화주석 층의 두께 방향으로의 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0103] 또한, 일 구체예에 따른 광 전극은 Cu K α 선을 이용한 황화주석 층의 X-선 회절 패턴에서 (111)면의 회절 피크가 상대적으로 가장 큰 회절 강도를 가질 수 있으며, (101)면의 회절 피크가 두 번째 큰 회절 강도를 가질 수 있다.

[0104] 이와 함께, 또는 이와 독립적으로, 일 구체예에 따른 광 전극은 Cu K α 선을 이용한 황화주석 층의 X-선 회절 패턴상 (040)면 회절 피크의 최대 강도를 기준 강도로, (021)면 및 (120)면 회절 피크의 최대 강도가 기준 강도보다 클 수 있다.

[0105] 즉, (040)면 회절 피크의 최대 강도를 기준 강도로, (111)면, (101)면, (021)면, 및 (120)면에 의한 회절 피크의 최대 강도가 기준 강도보다 클 수 있다. (111)면, (101)면, (021)면, 및 (120)면등이 다양하게 전하 캐리어의 이동 경로(전극의 두께 방향)를 제공하며, (111)면과 (101)면의 배향성이 크게 증가하고, (040)면의 배향성이 억제된 광 전극은, 종래 (040)면이 발달된 판형의 황화주석 입자가 서로 적층된 황화주석층이 구비된 전극 대비 동일 광 조사 조건에서 광전류밀도가 2배에 이르도록 향상될 수 있다.

[0106] 일 구체예에 있어, 황화주석 층은 판형 황화주석 입자 및 로드형 황화주석 입자가 혼재하는 층일 수 있으며, 황화주석 입자들이 서로 계면을 이루며 거시적으로 막 형태로 결합된 입자층일 수 있다. 판형 황화주석 입자의 평균 직경(판 너비)은 수백 나노미터 오더 내지 수 마이크로미터 오더, 구체적으로 200nm 내지 2 μ m, 보다 구체적으로 500nm 내지 1.5 μ m 수준일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 로드형 황화주석 입자의 평균 길이는 수백 나노미터 오더 내지 수 마이크로미터 오더, 구체적으로 200nm 내지 2 μ m, 보다 구체적으로 500nm 내지 1.5 μ m, 보다 구체적으로 500 내지 1 μ m 수준일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 황화주석 층의 표면을 기준으로, 단위 면적 당 로드형 황화주석 입자의 수/판형 황화주석 입자의 수의 비는 0.5 내지 5, 구체적으로 1 내지 3일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 황화주석 층의 두께는 100 내지 1000nm, 구체적으로 200 내지 700nm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 일 구체예에서, 광 전극은 황화 주석층은 n형 칼코겐화합물 코팅층 및 n형 금속산화물 코팅층으로 순차적으로 코팅된 상태일 수 있으며, n형 금속산화물 코팅층 상에는 광전기화학적 물 분해용 조촉매가 도입될 수 있다. n형 칼코겐화합물 코팅층, n형 금속산화물 코팅층, 조촉매는 앞서 광 전극의 제조방법에서 상술한 바와 유사 내지 동일하다.

[0109] 일 구체예에서, 광 전극은 광 캐소드일 수 있으며, 광전기화학적 물 분해용일 수 있다.

[0110] 이에, 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광 전극 또는 상술한 광 전극을 이용한 광전기화학적 물 분해 방법을 포함한다.

[0111] (실시예 1)

[0112] 시드층의 제조

- [0113] 먼저, 70 nm 두께의 Au가 코팅된 FTO(Fluorine-doped tin oxide) 유리 기판(TEC-8, Pilkington, UK, 이하, Au/FTO 기판)을 이소프로판올을 이용하여 15분 동안 초음파 처리하여 세척한 뒤 15분 동안 자외선 처리(UV treatment)하여 준비하였다.
- [0114] 다음으로, 1.5 mmol의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, 시그마 알드리치, USA) 및 1.5 mmol의 황(S) 분말(99.998%, 시그마-알드리치, USA)을 2 mL의 2-메르캅토에탄올 및 8 mL의 에틸렌디아민의 혼합 용매에 투입 및 교반한 후, 10mL의 2-메톡시에탄올을 추가 투입하고 60 °C의 핫플레이트에서 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때, 상기 공정은 N_2 분위기의 글로브박스에서 수행되었다.
- [0115] 이후, 제조된 전구체 용액을 Au/FTO 기판 상에 2500rpm에서 25초 동안 스핀 코팅한 뒤, 질소 분위기 하에서, 전구체 용액이 도포된 Au/FTO 기판을 180°C에서 3분 동안 건조한 후 300°C의 온도에서 순차적으로 3분 동안 열처리를 수행하여, Au/FTO 기판 상 황화주석 시드층을 형성하였다.
- [0116] 황화주석 층의 제조
- [0117] 먼저, 10 mmol의 우레아($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 98%, 시그마 알드리치, USA)와 15 mmol의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 10 mL의 2-메톡시에탄올에 투입하고 60°C의 핫플레이트에서 교반하여 성장 용액을 제조하였다(Sn/S 몰비=1.5).
- [0118] 다음으로, 성장용액을 제조된 황화주석 시드층에 2500rpm으로 25초 동안 2회 코팅한 후, 질소 분위기 하에서, 180°C에서 3분 동안 건조하고, 300°C에서 3분 및 350 °C에서 20분 동안 열처리하여 황화주석 층을 제조하였다.
- [0119] (실시에 2)
- [0120] 실시예 1에서 제조된 황화주석 층에 CdS 코팅층 및 TiO_2 코팅층을 순차적으로 형성하였다.
- [0121] CdS 코팅층은 CdSO_4 (99.99%, 시그마 알드리치, USA), 탈이온수 및 NH_4OH (28중량%, 덕산, KOREA)의 배스(bath)에 60°C에서 3분 동안 황화주석 층이 형성된 Au/FTO 기판을 담그는 CBD(chemical bath deposition)를 이용하여 형성되었다. 증착이 완료된 후 배스에서 회수된 기판은 탈이온수로 세척되었다.
- [0122] TiO_2 코팅층은 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 시스템을 이용하여 형성되었다. 상세하게, 테트라키스(디메틸아미도)-티타늄(TDMAT) 및 H_2O 를 각각 Ti 및 O 공급원으로 사용하여, 앞서 제조된 CdS 코팅층이 형성된 황화주석 층 상에 TiO_2 를 증착시켰다. 이때, 원자층증착은 120 °C에서 수행되었으며, TDMAT의 증발 온도는 75 °C였다. 원자층증착시 1회 사이클은 3초 동안 TDMAT 펄스를 주입하는 단계; 10초 동안 N_2 가스로 퍼지하는 단계; 2초 동안 H_2O 펄스를 주입하는 단계; 및 10초 동안 N_2 가스로 퍼지하는 단계;로 이루어졌으며, 300 사이클(TiO_2 코팅층 두께 약 17nm)이 수행되었다.
- [0123] 다음으로, 스퍼터 코팅기(Ted Pella, Redding, CA, USA)를 이용하고, 0.1mbar Ar 하에서, 120초 동안 10 mA의 전류를 인가하며 TiO_2 코팅층 상에 Pt 보조 촉매를 증착하여 광 전극을 제조하였다.
- [0124] (비교예 1)
- [0125] 1.5 mmol의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 6 mL의 2-메톡시에탄올에 투입 및 교반하여 Sn전구체 용액을 제조하고, 1.5 mmol의 S 분말을 에탄올아민과 티오글리콜산이 8:2의 몰비로 혼합된 혼합용액 4 mL에 투입 및 교반하여 황 용액을 제조한 후, Sn전구체용액과 황 용액을 서로 혼합하여 제조된 액(이하, 비교액)을 전구체 용액으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 황화주석 층을 제조하였으며, 이후, 실시예 2와 동일하게 광 전극을 제조하였다.
- [0126] 전기화학 특성은 상온에서 0.5 M H_2SO_4 수용액(pH=1)인 전해질 내에 3 전극 포텐시오 스태트(Biologic VMP3)으로 측정하였으며, 작업전극으로 실시예나 비교예에서 제조된 광 전극을 사용하였으며, 상대전극으로는 Pt 와이어, 기준전극으로는 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(4 \text{ M})$ 을 사용하였다. AM 1.5G 태양광 시뮬레이터를 이용하여 인공 태양광을 조사하였으며, 모든 전극 전위는 네른스트 식(Nernst equation: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \text{ V}$)을 따르는 가역 수소 전극(RHE)을 기준하였다.
- [0127] 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance, EIS)은 동일한 3전극 포텐시오 스태트 및 프리퀀시 어날라이저(frequency analyzer (1260, Solartron, Leicester, UK))를 이용하여 수행되었다. 직렬 및 분극 저항은

300kHz-0.1Hz 범위에서 1-sun 조건, 0 V(vs.RHE) 및 10mV 교류 진폭 하에 측정되었다.

- [0128] IPCE(Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency) 및 IMVS(Intensity modulated photovoltage spectroscopy) 측정은 전기화학 워크스테이션 (Zennium, Zahner, Germany), 포텐시오 스탯(PP211, Zahner, Germany) 및 단색 광원(TLS03, Zahner)을 사용하여 수행되었다. IPCE 스펙트럼은 0 V(vs.RHE)에서 얻었으며, IMVS는 광 강도의 10 % 섭동을 갖는 개방 회로 상태에서 수행되었다. 광 변조 주파수는 100 kHz에서 0.1 Hz로 스위치되었다. 수소 가스 발생을 검출하기 위해, 펄스 방전 검출기 및 분자체 컬럼을 사용하여 가스 크로마토그래피(6500GC 시스템, YL 기기, 안양, 한국) 분석하였다.
- [0129] X-선 회절 분석은 Cu K α 방사선 ($\lambda = 0.15406$ nm)을 이용하여 XRD 분석 기기((MiniFlex 600, Rigaku, Tokyo, Japan)로 수행되었다. $2\theta=10\sim50^\circ$ 범위에서 $2.0^\circ/\text{min}$ 의 스캔 속도로 측정되었다.
- [0130] 제조된 광전극의 미세 조직은 SEM(JSM-7800F, JEOL, Japan) 및 TEM(Jeol, JEM-F200, JED-2200 detector, Japan, 200kV 가속 전압)을 이용하여 수행되었다. 황화주석 층(광흡수층)의 Sn/S 원소비는 EDX(15kV 가속 전압) 및 ICP-OES(8300, OPTIMA, USA)를 이용하여 측정되었다.
- [0131] 액체의 라만 스펙트럼(측정 장비 LabRam Aramis, Horiba, Japan)은 Ar 이온 레이저 빔(514.5 nm 여기 파장)을 사용하여 얻었다. 광 투과율, 반사율 및 흡광도 스펙트럼은 적분구가 장착 된 UV-vis 분광 광도계(V-670, JASCO, Easton, MD, USA)를 사용하여 실온에서 측정되었다.
- [0132] 전기적 특성을 조사를 위해, 1.0V의 바이어스 하 Rh 코팅된 캔틸레버를 이용하여 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 의 면적에서 c-AFM(SPA 400, Seiko Instruments, Inc., 일본 지바 소재) 분석을 수행하였다.
- [0133] 도 1(a)는 비교예 1의 비교용액, 도 1(b)는 실시예 1의 전구체 용액의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 1에서 붉은색 그래프는 비교용액의 혼합용매나 전구체 용액의 혼합용매에 황 만이 투입된 액의 라만 스펙트럼이며, 푸른색 그래프는 황과 함께 주석 전구체가 투입된 액의 라만 스펙트럼이다.
- [0134] 도 1에서 알 수 있듯이, 혼합 용매에 황만이 투입된 경우를 살펴보면, 비교용액에서 S8 환에서의 S-S 스트레칭 모드에 의한 피크가 관찰되어, 황이 S8 환으로 용해된 것을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 일 구체예에 따른 전구체 용액에서는 R-S3-H 및 R-S4-H의 사슬 구조에서의 S-S 스트레칭 모드에 의한 피크가 관찰됨을 알 수 있다.
- [0135] 또한, 황과 주석 전구체를 모두 함유하는 비교 용액과 전구체 용액의 라만 스펙트럼을 살펴보면, 비교 용액의 경우 Sn-S WM(waving mode) 피크와 Sn-S RBM(radial breathing mode) 피크가 관찰되나, 본 발명의 일 구체예에 따른 전구체 용액에서는 Sn-S 쉬어 모드(shear mode)에 의한 피크만이 관찰됨을 알 수 있다.
- [0136] 이러한 라만 스펙트럼을 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체 용액은 황 환이 깨어져 사슬 구조로 황이 분자적으로 용해되어 있음을 알 수 있다.
- [0137] 도 2는 실시예 1에서 제조된 황화주석 층이 형성된 Au/FTO 기판(푸른색), 비교예 1에서 제조된 황화주석 층이 형성된 Au/FTO 기판(주황색)의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면으로, 하부에는 JCPDS에 따른 SnS 회절 패턴을 도시하였다.
- [0138] 도 2에서 알 수 있듯이, 비교예에서 제조된 황화주석 층은 매우 강한 (040) 배향성을 나타내나, 일 실시예에 따라 제조된 황화주석 층은 (040) 배향성이 거의 나타나지 않으며, 전기적으로 우수한 (111) 배향성, (101) 배향성이 발달된 것을 알 수 있다. 또한, 일 실시예에 따라 제조된 황화주석 층의 경우, (040)면에 의한 피크의 최대 강도보다, (111)면, (101)면, (021)면 및 (120)면에 의한 피크의 최대 강도가 더 큼을 알 수 있다.
- [0139] GIXRD(Grazing Incidence X-Ray Diffraction)을 이용하여 실시예 1과 비교예 1에서 성장 용액을 도포하지 않은 시드 층을 분석한 결과, 실시예 1의 시드층(붉은색), 비교예 1의 시드층(검은색)의 X-선 회절 패턴을 도시한 도 3을 통해 확인된 바와 같이, 황화 주석 시드들의 배향성이 성장 용액의 도포에 의한 성장 후에도 실질적으로 그대로 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0140] 도 4는 Au/FTO 기판에 시드층을 형성하지 않고, 바로 성장 용액을 도포하고 실시예 1과 동일하게 건조 및 열처리하여 황화주석 층을 제조하되, 성장 용액에서의 Sn/S 몰비를 1, 1.2 또는 1.5(실시예 1)로 조절하여 제조된 황화주석층의 X-선 회절 패턴을 도시한 것이다. 검은색 그래프는 Sn/S의 몰비가 1인 성장용액의 결과를, 붉은색 그래프는 Sn/S의 몰비가 1.2인 성장용액의 결과를, 푸른색 그래프는 Sn/S의 몰비가 1.5인 성장용액의 결과를 의미한다.

- [0141] 도 4에서 알 수 있듯이, 비교예 1에서 제조된 황화주석 층과 유사하게, 모든 Sn/S 몰비에서 매우 강한 (040) 배향성을 나타냄을 알 수 있으며, (111)면이나 (101)면의 회절 피크는 매우 미약함을 알 수 있다.
- [0142] 도 5는 도 4의 X-선 회절 패턴을 관찰한 샘플, 즉, 성장용액만을 도포하여 제조된 황화주석 층의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 5에서 알 수 있듯이, Sn/S의 몰비가 1.0인 경우 SnS₂와 같은 이상이 생성됨을 확인할 수 있으며, Sn/S가 1.2~1.5 수준에서 이상 형성이 방지되어 SnS 단일상의 황화주석 층이 제조됨을 알 수 있다. 또한, 성장 용액만을 이용하여 제조된 황화주석 층의 원소 분석 결과, Sn/S가 1.5인 경우 화학양론비에 따르는 SnS가 형성됨을 확인하였다.
- [0143] 도 6은 비교예 1에서 제조된 시드층의 표면(도 6(a)) 및 측면(도 6(b)), 실시예 1에서 제조된 시드층의 표면(도 6(c)) 및 측면(도 6(d))을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 7은 비교예 1에서 제조된 황화주석 층의 표면(도 7(a)) 및 측면(도 7(b)), 실시예 1에서 제조된 황화주석 층의 표면(도 7(c)) 및 측면(도 7(d))을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.
- [0144] 도 6 및 도 7에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따라 전구체 용액을 이용하여 시드층을 제조하는 경우, 황화주석이 2차원 층상 구조를 가짐에도 판 형태가 아닌 로드 형태의 황화 주석 미립자들(시드들)이 생성됨을 확인할 수 있으며, 성장용액을 이용하여 시드 층의 황화 주석 미립자들이 성장하여도 이러한 로드 형태가 유지됨을 알 수 있다. 반면, 비교예에서 제조된 시드 층은 알려진 바와 같이 판 형태의 미립자들이 생성되며, 황화 주석 층 또한 대부분이 판 형태의 입자로 이루어짐을 알 수 있다.
- [0145] 도 8은 비교예 1에서 제조된 광 전극의 투과전자현미경 사진(도 8(a), 좌측) 및 도 8(a) 좌측 이미지에서 사각으로 도시한 부분의 고배율 투과전자현미경 사진((도 8(a), 우측) 및 SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 삽입 도시한 것이며, 실시예 2에서 제조된 광 전극의 투과전자현미경 사진(도 8(b), 좌측) 및 도 8(b) 좌측 이미지에서 사각으로 도시한 부분의 고배율 투과전자현미경 사진((도 8(b), 우측) 및 SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 삽입 도시한 것이다.
- [0146] 도 8의 투과전자현미경 사진은 [100] 존 액시스(zone axis)로 SnS를 관찰한 사진으로, 이를 통해 황화주석 입자가 단결정체임을 알 수 있다. 또한, SAED 패턴 관찰을 통해 SnS 이외의 다른 이상(different phase)가 형성되지 않음을 확인하였다.
- [0147] 도 8(a)의 비교예에서 제조된 광 전극의 투과전자현미경 관찰 결과를 살펴보면, 수평 정렬된 격자는 [010] 방향에 따른 (040) 평면의 면 수직(out of plane) 격자 간격에 해당하는 2.63 Å 간격을 가짐을 알 수 있다. 이는, 기저(basal) (040)면을 갖는 SnS 나노 플레이트가 기판(Au/FTO 기판)에 수평하게 적층되어 있음을 의미한다.
- [0148] 반면, 도 8(b)에서 알 수 있듯이, 실시예에 따라 제조된 광 전극의 경우, 수평으로 정렬된 격자 줄무늬의 간격은 1.97 Å으로, [001] 방향을 따른 (002) 평면의 면내 격자 간격에 상응하는 간격임을 알 수 있으며, 이는 SAED 패턴 관찰 결과와도 일치한다. 이를 통해 실시예에 따라 제조된 광 전극의 경우, SnS가 (040) 평면이 기판(Au/FTO 기판)에 수직으로 성장했음을 알 수 있다. 이러한 투과전자현미경 관찰 결과는 XRD 결과와도 잘 일치하는 것이다.
- [0149] 도 9는 실시예 2에서 제조된 광전극(푸른색) 및 비교예 1에서 제조된 광전극(주황색)의 광전류밀도를 측정 도시한 도면이다. 광전류밀도는 1-sun 조건에서 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 이용하여 측정하였다.
- [0150] 도 9에서 알 수 있듯이, 일 실시예에 따라 제조된 광전극은 0 V(vs. RHE)에서 -19 mA cm^{-2} 의 현저한 높은 광전류 밀도가 얻어졌지만, 비교예 1에서 제된 광전극의 경우 0 V(vs. RHE)에서 -8.5 mA cm^{-2} 에 불과한 광전류 밀도를 가짐을 알 수 있다. 0 V(vs. RHE)에서 -19 mA cm^{-2} 수준의 광전류밀도는 현재까지 보고된 바 없는 극히 높은 광전류밀도이며, 통상적으로 보고되는 SnS 광 캐소드의 광전류밀도를 고려하면 10배 이상 증가된 값이다.
- [0151] SnS 광전극의 온셋 전위(onset potential)는 $-50 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 광전류를 나타내는 전위로 정의되며, 광 전극이 종류와 실질적으로 무관하게 약 0.25V(vs. RHE) 근처임을 알 수 있다.
- [0152] 도 10은 실시예2에서 제조된 광전극(푸른색) 및 비교예1에서 제조된 광전극(주황색)의 IPCE 스펙트럼을 도시한 도면이다. 알려진 바와 같이, SnS가 1.23eV의 작은 밴드갭 에너지를 가지기 때문에 두 SnS 광 전극 모두 약 1000 nm까지 근적외선 광을 수확할 수 있음을 알 수 있다. 도 10의 우측 스케일은 적분 광전류밀도로, IPCE 그

래프로부터 얻어지는 적분 광전류 밀도는 실시예2에서 제조된 광전극은 18.5 mAcm^{-2} , 비교예 1에서 제조된 광전극은 9 mAcm^{-2} 로, 이는 LSV 측정으로부터 얻은 값과 잘 일치함을 알 수 있다. 도 10에서 알 수 있듯이, 실시예에서 제조된 광전극의 IPCE는 모든 파장 범위에 걸쳐 비교예에서 제조된 광전극의 IPCE의 거의 2 배에 이르렀다. 이는 IPCE의 개선이 n 형 오버레이어(CdS)에 의한 기생 흡수에서 비롯된 것이 아님을 입증하는 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 고유한 광학적 및 전기적 특성 향상에 의해 IPCE가 향상되었음을 의미하는 것이다.

[0153] 실시예2에서 제조된 광전극과 비교예1에서 제조된 광전극의 광학 특성을 UV-vis 분광법을 통해 조사한 결과, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광 전극의 흡광도는 비교적 낮은 반사율에 의해 비교예에서 제조된 광전극의 흡광도보다 약 5% 정도 더 높았으나, 5%정도 향상된 흡광도가 2배 이상 향상된 광전류밀도나 IPCE의 주 원인으로 보기에는 어렵다.

[0154] 도 11의 상부측 도면은 비교예1에서 제조된 광전극의 c-AFM(Conductive atomic force microscopy) 토폴로지 및 전류 맵핑 이미지를 도시한 것이며, 도 11의 하부측 도면은 실시예2에서 제조된 광전극의 c-AFM 토폴로지 및 전류 맵핑 이미지를 도시한 것이다. c-AFM의 토폴로지 맵핑 이미지는 주사전자현미경 관찰 이미지와 유사함을 알 수 있다. 1.0V의 외부 바이어스 하 측정된 전류 맵핑 이미지를 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광전극은 전체적으로 매우 높은 전류 레벨이 관찰되는 반면, 비교예 1에서 제조된 광 전극은 비교적 낮은 전류 레벨을 나타냈다. 이러한 전류 분포의 차이는 전도성 막 상에 위치하는 황화주석 층의 (111)면과 (101)면 우선 배향성에 의한 것이다. 황화주석 층이 (111)면과 (101)면 우선 배향성을 가가짐에 따라, 전하 캐리어가 공유결합하는 SnS 2차원 층에 의해 광 전극의 두께 방향(황화주석 층의 두께 방향)으로 용이하게 이동할 수 있다. 반면, (040) 우선 배향성을 갖는 종래의 광전극의 경우, 공유결합하는 SnS 2차원 층이 광 전극의 두께 방향에 평행함에 따라, SnS 2차원 층과 층이 반데르발스 결합한 방향으로 전하 캐리어가 이동해야 함에 따라, 매우 높은 전기저항을 가지게 된다.

[0155] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광 전극의 전기적 특성을 분석하고자, 전기화학적 임피던스 분광(EIS)분석을 수행하였다. EIS는 1-sun, 0V(vs. RHE) 조건에서, 300kHz ~ 1Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. EIS 피팅은 알려진 바와 같이, 직렬 저항(R_s)과 병렬 저항(R_1) 및 PEC 물 분리에 일반적으로 사용되는 정 위상 요소(CPE)의 쌍으로 구성된 등가 회로 모델에 기반할 수 있으며, 그 결과를 표 1에 도시하였다. 표 1과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극이 낮은 직렬 저항을 가지며, 보다 향상된 전하 수송 능력을 가짐을 알 수 있다.

[0156] (표 1)

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
실시예 2	1.44	3.30
비교예 1	1.58	4.81

[0157]

[0158] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광 전극을 강도 조절 광전압 스펙트로스코피(intensity modulated photovoltage spectroscopy; IMPS) 분석하고, 표면 전하 재결합 속도 상수(k_{rec}) 및 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})를 도출하였다. 이때, 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})는 $1 / k_{\text{rec}}$ 이며, k_{rec} 는 최대 허수 광 전압 값(예: 고주파에서의 피크)으로 표현될 수 있다. 분석 결과, 비교예 1에서 제조된 광 전극의 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})는 19 μs 였으며, 실시예 2에서 제조된 광 전극의 재결합 발생 시간 상수(τ_{rec})는 48 μs 로, 본 발명의 일 실시예에 따른 광 전극에서 표면 전하 재결합이 보다 억제됨을 알 수 있다.

[0159] H_2SO_4 전해질 및 0V(vs. RHE)에서 1-sun 태양광을 연속적으로 조사하여 광 전극의 안정성을 테스트하였다. 그 결과, 실시예 2에서 제조된 광 전극은 2 시간의 연속적인 작동 동안 초기 광전류 밀도가 거의 100 % 유지되었다. 안정성 테스트 동안 가스 크로마토그래피를 이용하여 수소 발생량을 검출한 결과, 2시간의 연속적인 작동 동안 부반응 없이 거의 100%의 패러데이 효율을 가짐을 확인하였다. 또한, SnS 광 전극의 최대 1000nm에 이르는 우수한 광 수확 능력은 SnS 광 전극이 PEC 탠덤 장치에서 하부 전극으로 효과적으로 사용될 수 있음을 시사한다.

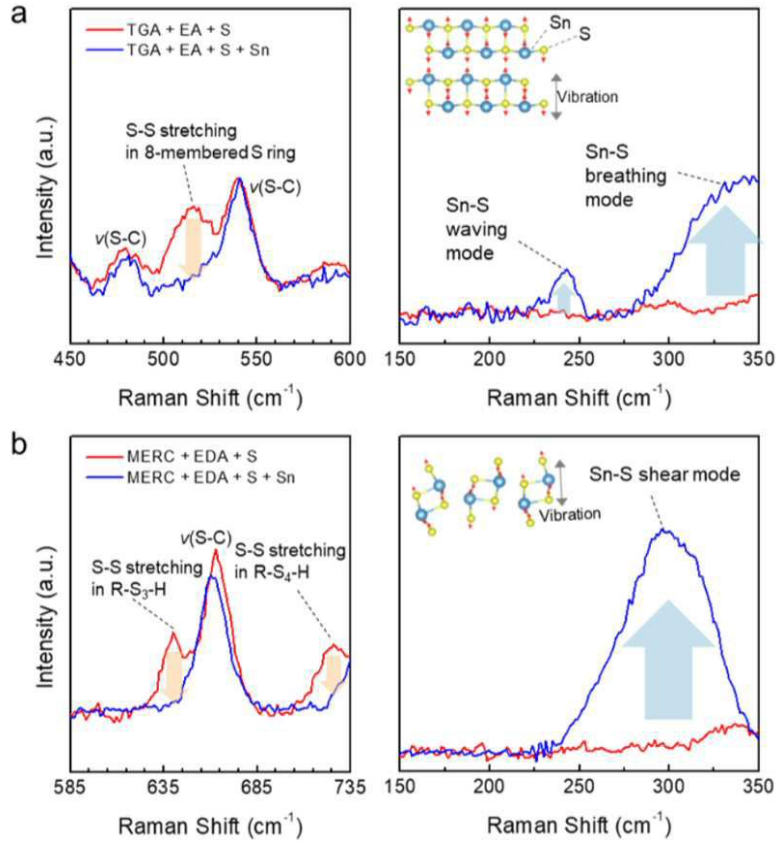
[0160] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0161]

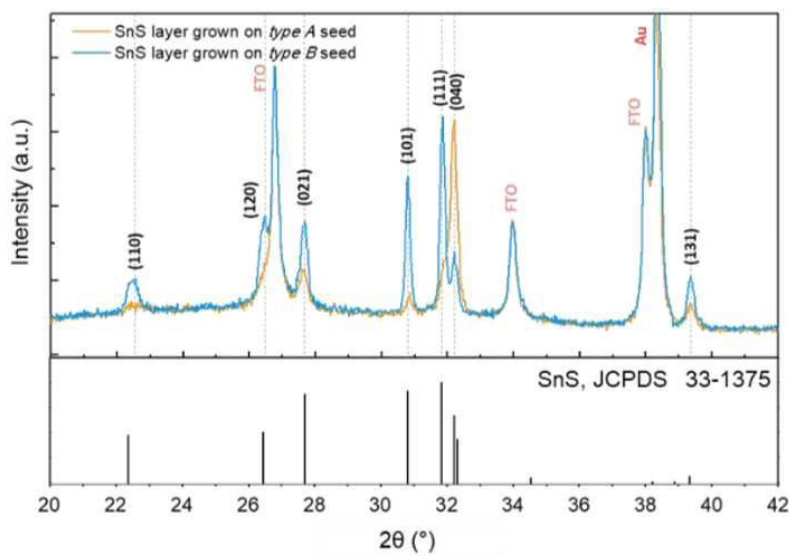
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

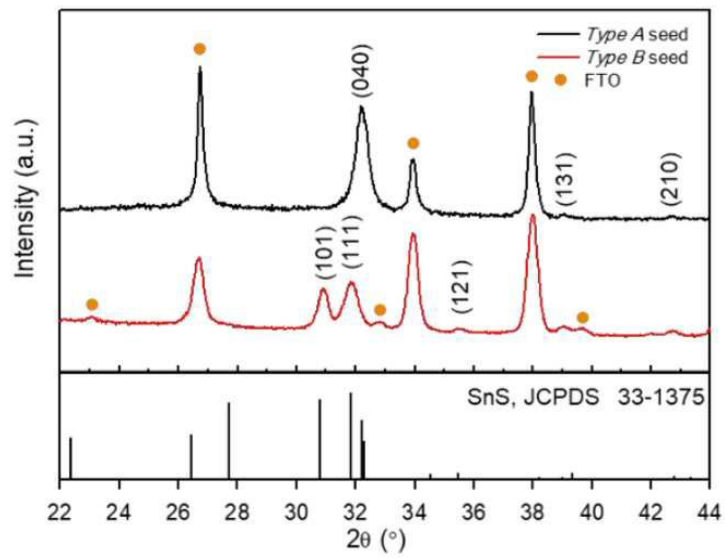
도면1



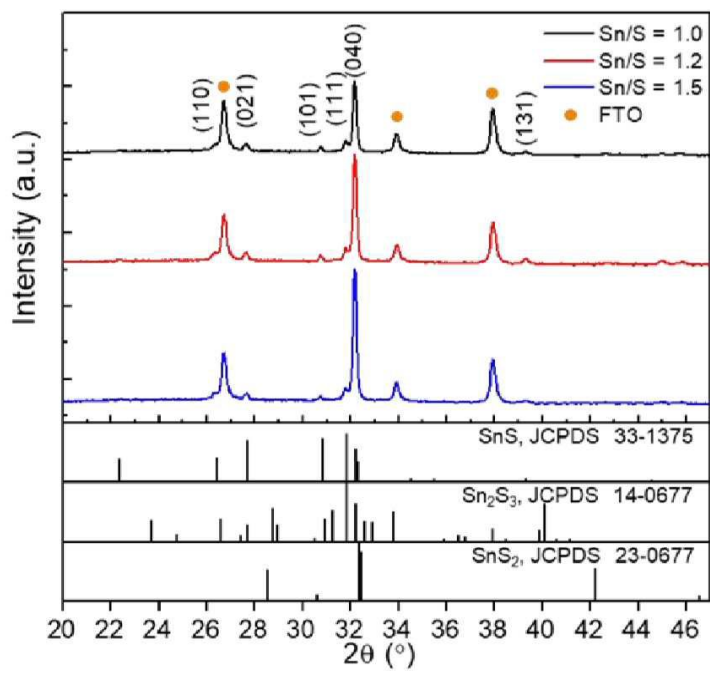
도면2



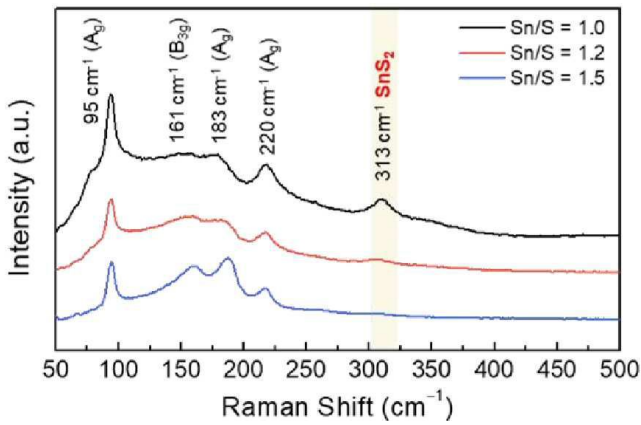
도면3



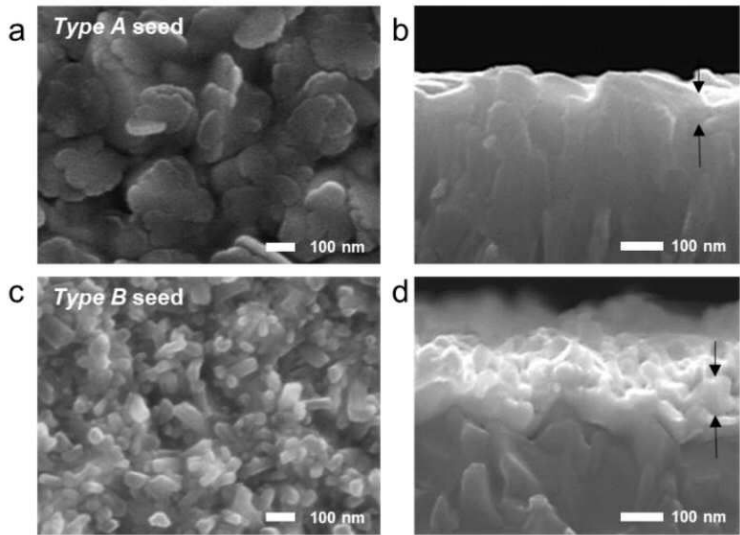
도면4



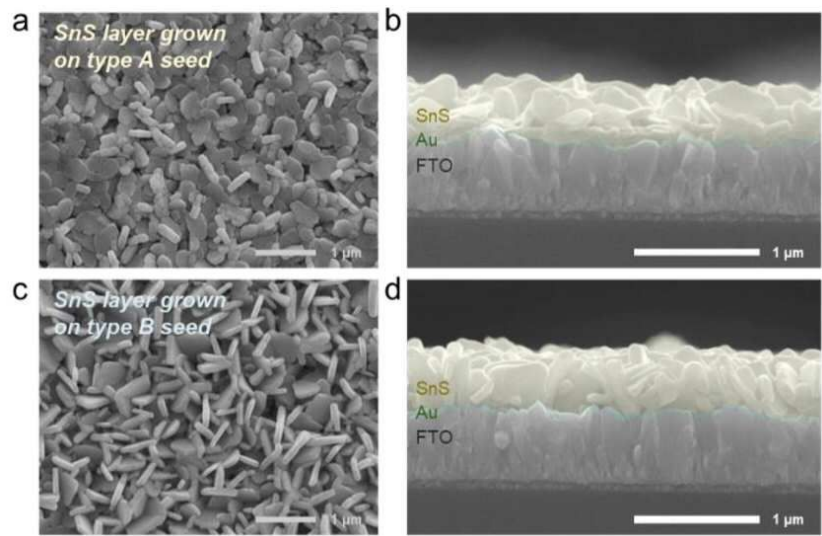
도면5



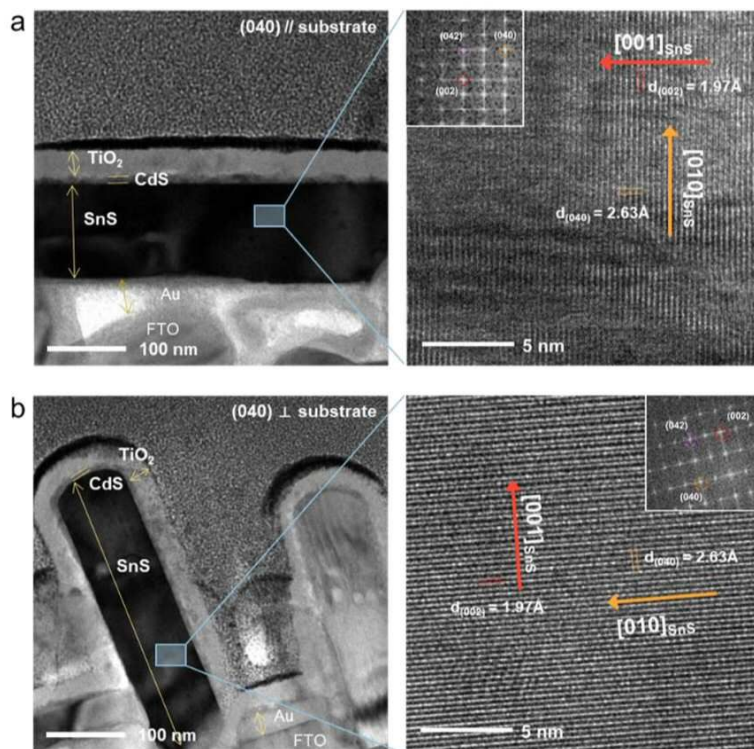
도면6



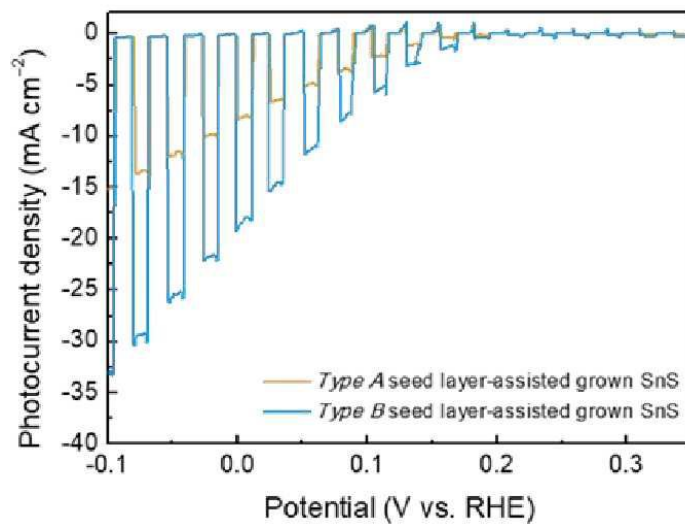
도면7



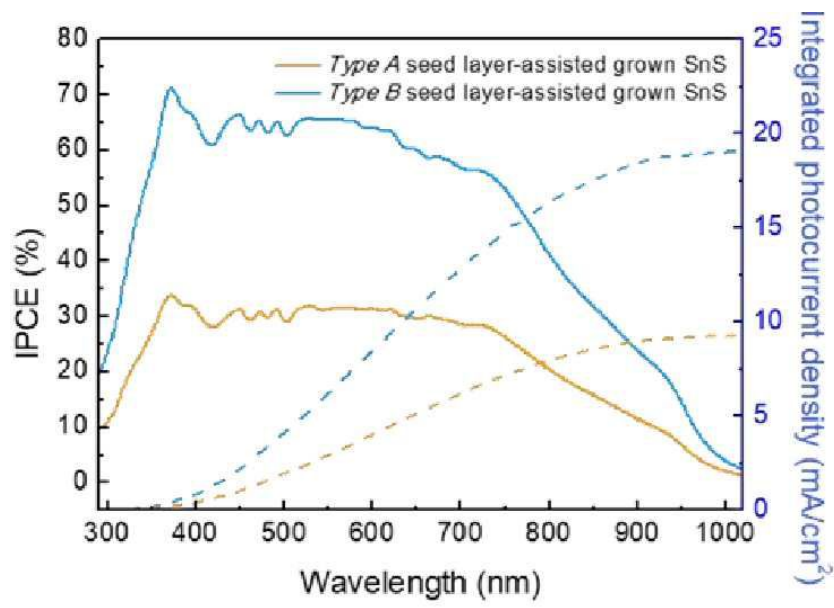
도면8



도면9



도면10



도면11

