



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월16일

(11) 등록번호 10-2278568

(24) 등록일자 2021년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 11/04 (2021.01) C25B 1/00 (2021.01)  
C25B 1/04 (2021.01) C25B 1/30 (2006.01)  
C25B 9/19 (2021.01)

(52) CPC특허분류  
C25B 11/091 (2021.01)  
C25B 1/30 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0178348

(22) 출원일자 2019년12월30일

심사청구일자 2019년12월30일

(65) 공개번호 10-2021-0085376

(43) 공개일자 2021년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

US20090288945 A1\*

Ji Hyun Baek등. ACS Energy Letters.  
2019.02.15., 4, pp.720~728\*

Jiali Liu등. ACS Energy Letters. 2019.11.13.,  
4, pp.3018~3027\*

JP11104648 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최원용

경상북도 포항시 남구 청암로 77, 포항공과대학교  
환경공학부

전태화

경상북도 포항시 남구 청암로 77, 포항공과대학교  
환경공학동 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이수열

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김대영

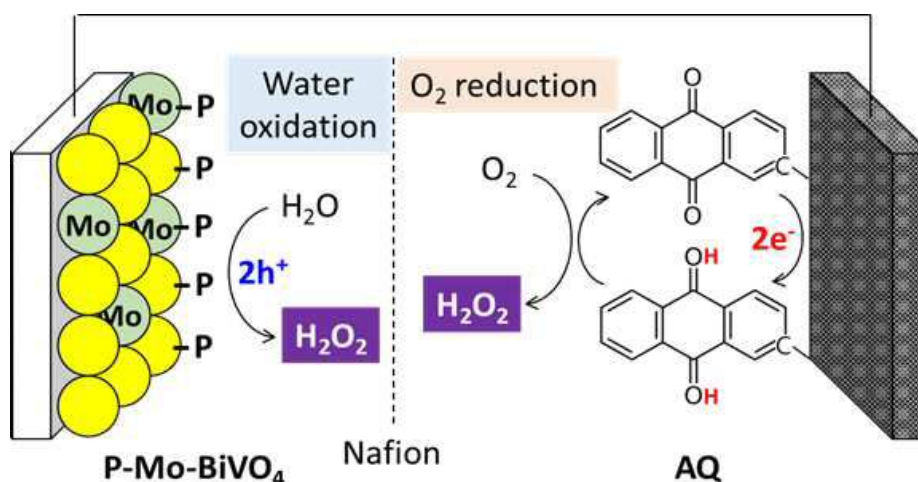
(54) 발명의 명칭 양극과 음극에서 동시에 과산화수소를 생산하는 광전기화학 셀 및 그의 제조방법

### (57) 요약

도판트가 도핑된 포토어노드 및 안트라퀴논이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀, 그의 제조방법 및 그를 이용한 과산화수소 동시 생산방법이 개시된다. 상기 광전기화학 셀은 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )를 포함하는 포토어노드(photoanode); 및 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식

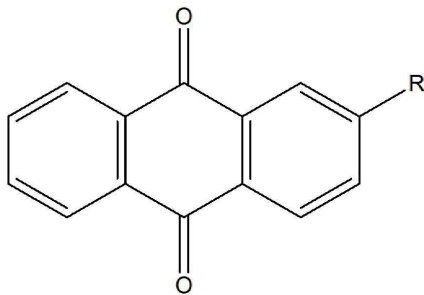
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드(cathode);를 포함함으로써 상기 포토어노드 및 상기 캐소드의 반응 시 과산화수소의 전환 선택성을 높이고, 외부 전압이 가해지지 않은 조건에서도 과산화수소를 동시에 생산할 수 있다.

[구조식 1]



(52) CPC특허분류

**C25B 1/55** (2021.01)

**C25B 11/043** (2021.01)

**C25B 11/051** (2021.01)

**C25B 9/19** (2021.01)

**김혜진**

경상북도 포항시 남구 청암로 77, 포항공과대학교  
환경공학동 209호

(72) 발명자

**김형일**

서울특별시 중구 만리재로 193, 305호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B2008952

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 과산화수소의 광합성 생산을 위한 광전환 융합 소재 및 반응 시스템 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 포항공과대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014K1A1A2041044

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원(R&D)

연구과제명 반도체 기반 융합소재를 이용한 에너지 전환 기능성 수처리 기술

기 여 율 1/2

과제수행기관명 포항공과대학교

연구기간 2014.08.01 ~ 2020.06.30

공지예외적용 : 있음

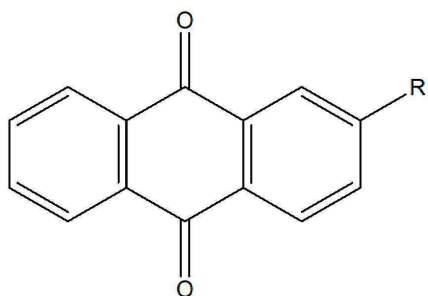
## 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )를 포함하는 포토어노드(photoanode); 및  
탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드(cathode);를 포함하고,  
상기 포토어노드는 인산염(phosphate)으로 표면 처리된 것인, 광전기화학 셀(photoelectrochemical (PEC) cell):

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 상기 인산염(phosphate)으로 표면 처리함에 의해 상기 포토어노드가 인(P)을 상기 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트 상에 형성시키는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도판트가 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소재료가 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber, CNF), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide, GO) 및 카본블랙(Carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 비스무트 바나데이트(BV)에 대한 상기 도판트(D)의 몰 비율(D/BV, mol/mol)이 1 내지 20인 것을 특징으로

하는 광전기화학 셀.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 포토어노드가 기재를 추가로 포함하고,

상기 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트가 상기 기재 상에 형성된 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 캐소드가 카본페이퍼를 추가로 포함하고,

상기 탄소재료 및 구조식 1로 표시되는 화합물이 상기 카본페이퍼 상에 형성된 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀.

#### 청구항 9

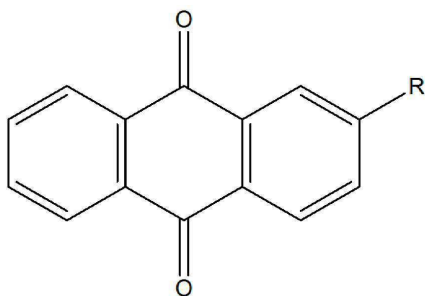
(a) 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 포함하는 포토어노드를 제조하는 단계;

(b) 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드를 제조하는 단계; 및

(c) 분리막, 상기 포토어노드 및 상기 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 포토어노드는 인산염(phosphate)으로 표면 처리된 것인, 광전기화학 셀의 제조방법:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계 (a)가

(a-1) 비스무트 전구체, 바나듐 전구체 및 도판트 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

(a-2) 상기 전구체 용액을 건조하고 열처리하여 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계 (a-2)의 열처리가 300 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 광전기화학 셀의 제조방법이 상기 단계 (a-2) 이후에

(a-2') 인산염을 포함하는 용액으로 상기 포토어노드를 표면 처리하고 건조하고 열처리하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 단계 (a-2')의 열처리가 100 내지 500℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 14

제10항에 있어서,

상기 비스무트 전구체가  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiClO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{BiF}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 바나듐 전구체가  $\text{OV}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $\text{OV}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $\text{OV}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  및  $\text{VOCl}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 15

제10항에 있어서,

상기 도판트 전구체가 몰리브데넘 전구체, 텅스텐 전구체 및 크롬 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 16

제9항에 있어서,

상기 단계 (b)가

(b-1) 구조식 1로 표시되는 화합물 및 탄소재료를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

(b-2) 상기 혼합용액을 건조하고 열처리하여 구조식 1로 표시되는 화합물이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 단계 (b-2)의 열처리가 50 내지 100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광전기화학 셀의 제조방법.

#### 청구항 18

(1) 제1항의 광전기화학 셀을 제공하는 단계; 및

(2) 광조사 하에서 상기 포토어노드가 물을 산화하여 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 제조하고, 상기 캐소드가 산소를 환원시켜 과산화수소를 제조하는 단계;를

포함하는 과산화수소 제조방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 산화와 환원이 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

#### 청구항 20

제18항에 있어서,

상기 광전기화학 셀이 태양에너지로부터 생성한 전기에너지로 과산화수소를 제조하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 태양광 전환 에너지 생산을 위한 전극 소재 및 시스템 개발에 관한 것으로 상세하게는, 도판트가 도핑된 포토어노드 및 안트라퀴논이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀, 그의 제조방법 및 그를 이용한 과산화수소 동시 생산방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 과산화수소는 무탄소 에너지원이자 환경친화적인 산화제로써 화학 및 환경공정에서 광범위하게 적용되고 있다. 기존의 과산화수소 산업 공정은 수소가스, 유해한 유기용매 및 귀금속 촉매를 필요로 하는 공정으로 생산단가가 높고 환경오염을 유발한다. 광전기화학적 공법을 이용한 과산화수소의 생성은 외부에너지로 태양광, 산소 및 물만을 사용하는 친환경적이고 생산단가가 낮은 생산법이다.

[0003] 과산화수소 생산은 물의 산화 또는 산소의 환원 반응을 통해 얻을 수 있다. 이 과정에서 두 반응은 모두 선택적인 2전자 반응을 통해 이루어진다. 그러나 산화 반응은 과산화수소로의 전환 이외에 수산화 라디칼 및 산소 발생 반응과 경쟁을 이루고 있다. 또한 환원 반응에서는 산소의 환원 이외에 물 환원으로 인한 수소생성 반응과 경쟁을 이루고 있다. 따라서 과산화수소를 효과적으로 생산하기 위해서는 두 반응 모두 선택적으로 과산화수소를 전환하는 반응을 촉진하는 촉매의 개발이 요구된다.

[0004] 광전기화학적 공법은 적절한 두 전극 물질을 이용하여 산화 및 환원 반응을 동시에 유도할 수 있는 공법이다. 비스무트 바나데이트는 우수한 물 산화를 통한 과산화수소로의 전환 선택성 때문에 광전기화학적 공법의 광전극으로 사용되고 있다. 그러나 보다 실용적인 비스무트 바나데이트 기반의 광전기화학적 과산화수소 생산 공법을 이루기 위해서는 높은 수준의 생산 효율이 확보되어야 하며, 탄산수소염 상에서 장시간 구동 시 용해가 되지 않도록 안정성을 개선하여야 한다. 또한 비스무트 바나데이트의 낮은 과산화수소 전환 선택성과 표면에서 생성된 과산화수소의 분해 반응 및 반응 중에 용해되는 문제로 인해 장기 구동을 위한 안정성이 미약한 문제점이 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

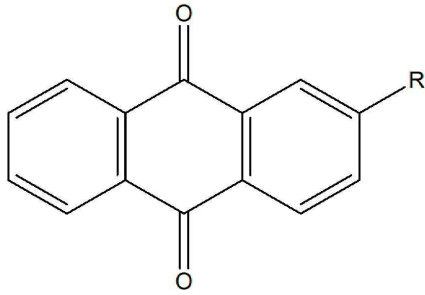
[0005] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 산화 반응과 더불어 환원 반응에서도 산소환원을 통한 과산화수소 생산을 위해 전기화학적 특성의 향상 및 향상된 과산화수소 전환 선택성을 바탕으로 장기 안정성을 갖춘 비스무트 바나데이트 광전극을 이용한 광전기화학 셀 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0006] 또한, 상기 비스무트 바나데이트 광전극과 반대 전극에서 산소환원 반응을 기반으로 한 과산화수소의 동시생산 시스템을 개발하여 광전기화학적 공법의 효율을 극대화한 광전기화학 셀, 그의 제조방법 및 그를 이용한 과산화수소 동시 생산방법을 제공하는데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )를 포함하는 포토어노드(photoanode); 및 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드(cathode);를 포함하는 것인 광전기화학 셀(photoelectrochemical (PEC) cell)이 제공된다.

[0008] [구조식 1]



[0009]

[0010] 상기 구조식 1에서,

[0011] R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.

[0012] 또한, 상기 포토어노드는 인산염(phosphate)으로 표면 처리될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 비스무트 바나데이트를 인산염(phosphate)으로 표면 처리함에 의해 상기 포토어노드가 인(P)을 상기 비스무트 바나데이트 상에 형성시킬 수 있다.

[0014] 또한, 상기 도판트가 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 탄소재료가 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber, CNF), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide, GO) 및 카본블랙(Carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

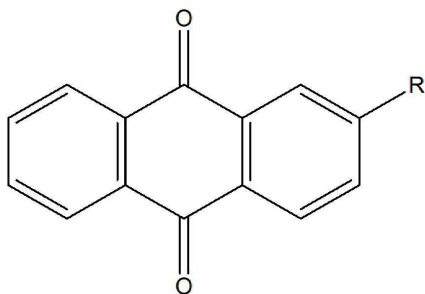
[0016] 또한, 상기 비스무트 바나데이트(BV)에 대한 상기 도판트(D)의 몰 비율(D/BV, mol/mol)이 1 내지 20일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 포토어노드가 기재를 추가로 포함하고, 상기 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트가 상기 기재 상에 형성될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 캐소드가 카본페이퍼를 추가로 포함하고, 상기 탄소재료 및 구조식 1로 표시되는 화합물이 상기 카본페이퍼 상에 형성될 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 포함하는 포토어노드를 제조하는 단계; (b) 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 포토어노드, 분리막 및 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀을 제조하는 단계;를 포함하는 광전기화학 셀의 제조방법이 제공된다.

[0020] [구조식 1]



[0021]

[0022] 상기 구조식 1에서,

[0023] R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.

[0024] 또한, 상기 단계 (a)가 (a-1) 비스무트 전구체, 바나듐 전구체 및 도판트 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 (a-2) 상기 전구체 용액을 건조하고 열처리하여 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0025] 또한, 상기 단계 (a-2)의 열처리가 300 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 광전기화학 전기의 제조방법이 상기 단계 (a-2) 이후에 (a-2') 인산염을 포함하는 용액으로 상기 포토어노드를 표면 처리하고 건조하고 열처리하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 단계 (a-2')의 열처리가 100 내지 500℃에서 수행될 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 비스무트 전구체가  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiClO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{BiF}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 바나듐 전구체가  $\text{OV}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $\text{OV}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $\text{OV}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  및  $\text{VOCl}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 도판트 전구체가 몰리브덴 전구체, 텅스텐 전구체 및 크롬 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 단계 (b)가 (b-1) 구조식 1로 표시되는 화합물 및 탄소재료를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b-2) 상기 혼합용액을 건조하고 열처리하여 구조식 1로 표시되는 화합물이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 단계 (b-2)의 열처리가 50 내지 100℃에서 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (1) 상기 광전기화학 셀을 제공하는 단계; 및 (2) 광 조사 하에서 상기 포토어노드가 물을 산화하여 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 제조하고, 상기 캐소드가 산소를 환원시켜 과산화수소를 제조하는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조방법이 제공된다.
- [0033] 또한, 상기 산화와 환원이 동시에 수행될 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 광전기화학 셀이 태양에너지로부터 생성한 전기에너지로 과산화수소를 제조할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0035] 본 발명의 광전기화학 셀은 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )를 포함하는 포토어노드(photoanode)를 포함함으로써 물 산화 반응을 통한 과산화수소로의 전환 선택성이 우수하고, 추가로 상기 포토어노드를 인산염(phosphate)으로 표면 처리함으로써 안정성이 향상되어 궁극적으로 광전기화학적 공정을 통한 과산화수소의 생산이 탁월한 효과가 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 광전기화학 셀은 안트라퀴논 유도체가 결합된 캐소드(cathode)를 포함함으로써 캐소드에서 경쟁 반응인 물 분해를 통한 수소생성을 완전히 억제하고 넓은 전압 범위에서 과산화수소를 생성할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 광전기화학 셀은 포토어노드와 캐소드의 결합을 통해 외부 전압이 가해지지 않은 조건에서도 과산화수소를 동시에 생산할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함으므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.
- 도 1은 본 발명 하나의 실시예에 따른 광전기화학 셀의 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2a는 실시예 1에 따라 제조된 포토어노드의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2b는 실시예 1 내지 3, 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2c는 실시예 1 내지 3, 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드에 대한 0 1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 2d는 안트라퀴논-탄소나노튜브(AQ-CNT), 탄소나노튜브(CNT) 및 안트라퀴논(Pure AQ) 샘플의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3a는 실시예 1, 5, 6 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 광전기화학적 특성 및 전압별 과산화수소 생산효율을 나타낸 것이다.
- 도 3b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 광전기화학적 특성 및 전압별 과산화수소 생



산효율을 나타낸 것이다.

도 3c는 1kHz의 고정 주파수에서 측정된 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 Mott-Schottky(M-S) 그래프를 나타낸 것이다.

도 3d는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 Nyquist plots을 나타낸 것이다.

도 4a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 시간에 따른 과산화수소 분해량을 나타낸 것이다.

도 4b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드를 시간에 따른 과산화수소 분해량 측정 중의 광전류 흐름 및 생성된 전하량을 나타낸 것이다.

도 4c는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 시간에 따른 과산화수소 분해량을 생성된 전하량으로 나눈 값을 나타낸 것이다.

도 5a는 실시예 7, 비교예 2 및 비교예 3에 따라 제조된 캐소드의 Cyclic voltammograms(CVs)를 나타낸 것이다.

도 5b는 실시예 7, 비교예 2 및 비교예 3에 따라 제조된 캐소드의 Nyquist plots을 나타낸 것이다.

도 5c는 안트라퀴논-탄소나노튜브(AQ-CNT) 및 탄소나노튜브(CNT) 파우더의 Koutecky-Levich plots을 나타낸 것이다.

도 6a는 소자실시예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 광전기화학적 특성 및 전압별 과산화수소 또는 산소 발생 효율을 나타낸 것이다.

도 6b는 소자실시예 1과 소자비교예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 전압별 과산화수소 또는 수소의 생산량 및 효율을 나타낸 것이다.

도 7a는 소자실시예 1 및 2에 따라 제조된 광전기화학 셀의 광전기화학적 특성 및 전압별 과산화수소 생산효율을 나타낸 것이다.

도 7b는 소자실시예 1, 2 및 소자비교예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 시간에 따른 광전류 생성량 및 과산화수소 생성량을 나타낸 것이다.

도 7c는 소자실시예 1 및 2에 따라 제조된 광전기화학 셀의 100시간 동안 광전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 7d는 소자실시예 1에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 후 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7e는 소자실시예 1 및 2에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 전 후의 Bi 4f 및 V 2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7f는 소자실시예 1 및 2에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 전 후의 P 2p 및 Sn 3d XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8a는 실시예 1, 6, 7, 비교예 2 및 3의 광전기화학 특성을 나타낸 것이다.

도 8b는 외부 인가 전압이 없는 조건에서 소자실시예 1, 2, 소자비교예 1 및 2의 광전기화학 특성을 나타낸 것이다.

도 8c는 외부 인가 전압이 없는 조건에서 소자실시예 1 및 2의 시간에 따른 광전류 생성량 및 과산화수소 생성량을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0040] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0041] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아

니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

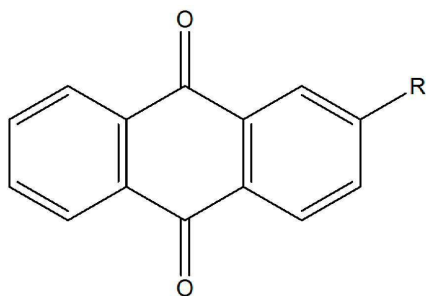
[0043] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0045] 이하, 본 발명의 도판트가 도핑된 포토어노드 및 안트라퀴논이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀, 그의 제조방법 및 그를 이용한 과산화수소 동시 생산방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0047] 도 1은 본 발명 하나의 실시예에 따른 광전기화학 셀의 모식도를 나타낸 것이다.

[0048] 도 1을 참조하면, 본 발명은 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )를 포함하는 포토어노드(photoanode); 및 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드(cathode);를 포함하는 광전기화학 셀(photoelectrochemical (PEC) cell)을 제공한다.

[0049] [구조식 1]



[0050]

[0051] 상기 구조식 1에서,

[0052] R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.

[0053] 상기 캐소드에서 상기 구조식 1로 표시되는 화합물은 탄소재료 상에 고정(anchoring)된 것이고, 이때 상기 구조식 1에서 R이 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기의 형태를 유지할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 포토어노드는 인산염(phosphate)으로 표면 처리될 수 있다.

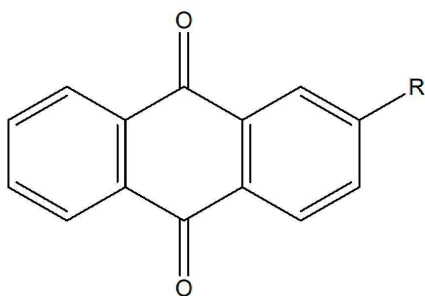
[0055] 또한, 상기 비스무트 바나데이트를 인산염(phosphate)으로 표면 처리함에 의해 상기 포토어노드가 인(P)을 상기 비스무트 바나데이트 상에 형성시킬 수 있다.

[0056] 인산염으로 상기 포토어노드를 표면 처리하여 인(P)이 상기 비스무트 바나데이트 상에 형성됨에 따라 포토어노드의 안정성, 광전류 생성 및 과산화수소의 전환 선택성이 향상된다. 또한, 반응 시간이 길어져도 포토어노드에서 안정적으로 광전류를 생성하고, 높은 과산화수소 생성량을 갖는 효과가 있다.

[0057] 또한, 상기 도판트가 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 몰리브데넘을 포함할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 탄소재료가 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber, CNF), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide, GO) 및 카본블랙(Carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 단중벽 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.

- [0059] 또한, 상기 비스무트 바나데이트(BV)에 대한 상기 도판트(D)의 몰 비율(D/BV, mol/mol)이 1 내지 20일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 15, 보다 바람직하게는 8 내지 12일 수 있다. 상기 비스무트 바나데이트에 대한 상기 도판트의 몰 비율이 1 미만일 경우 포토어노드에서 물 산화 반응을 통한 과산화수소로의 전환 선택성이 낮아 바람직하지 않고, 20을 초과할 경우 도판트의 몰 비율이 증가함에 따른 광전류 생성 및 과산화수소의 생성량 증가 효과가 오히려 감소하므로 바람직하지 않다.
- [0060] 또한, 상기 포토어노드가 기재를 추가로 포함하고, 상기 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트가 상기 기재 상에 형성될 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 캐소드가 카본페이퍼를 추가로 포함하고, 상기 탄소재료 및 구조식 1로 표시되는 화합물이 상기 카본페이퍼 상에 형성될 수 있다.
- [0062] 비스무트 바나데이트는 다른 산화물 반도체 물질과 비교하여 물 산화 반응 중 선택적인 2전자 반응을 통한 과산화수소로의 전환이 가능한 광전극 물질로 알려져 있다. 그러나 비스무트 바나데이트의 낮은 과산화수소 전환 선택성과 표면에서 생성된 과산화수소의 분해 반응 및 반응 중에 용해되는 문제로 인해 장기 구동을 위한 안정성이 미약하다. 종래 기술에서는 전환 선택성 향상을 위한 비스무트 바나데이트 물질 자체의 개질법은 없고 이를 해결하기 위해 고가의 장비를 이용하여 전극의 표면에 여러 산화물 반도체를 증착하여 전환 선택성을 확보하였다. 그러나 이러한 기술로도 과산화수소의 분해 반응을 억제할 수 없고 또한 전극의 구동 안정성에 관한 연구가 미비하다.
- [0063] 따라서, 본 발명의 포토어노드는 비스무트 바나데이트에 도판트(몰리브데늄)를 도핑함으로써 물 산화 반응을 통한 과산화수소로의 전환 선택성을 높이고, 이 후 인산염(phosphate)으로 표면 처리함으로써 안정성이 향상되어 궁극적으로 광전기 화학적 공정을 통한 과산화수소의 생산에 탁월한 포토어노드를 제조하였다.
- [0064] 상기 포토어노드가 물과 반응하여 과산화수소를 생성하고, 상기 캐소드가 산소와 반응하여 과산화수소를 생성할 수 있다.
- [0065] 상기 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드는 산소 환원 반응의 경쟁 반응인 물 분해를 통한 수소 생성을 완전히 억제하고 넓은 전압 범위에서 안정적인 과산화수소 생성이 가능하다.
- [0066] 최종적으로, 본 발명의 광전기화학 셀은 상기 포토어노드와 상기 캐소드의 결합을 통해 외부 전압이 가해지지 않은 조건에서도 과산화수소를 동시에 생산할 수 있다.
- [0068] 본 발명은 (a) 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 포함하는 포토어노드를 제조하는 단계; (b) 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 포토어노드, 분리막 및 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀을 제조하는 단계;를 포함하는 광전기화학 셀의 제조방법을 제공한다.
- [0069] [구조식 1]



- [0070]
- [0071] 상기 구조식 1에서,
- [0072] R은 수소원자, 카르복실기, 술폰산기, 아미노기, 또는 히드록시기이다.
- [0074] 먼저, 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 포함하는 포토어노드를 제조한다(단계 a).
- [0075] 상기 단계 a는 두 단계로 나누어 수행될 수 있다.
- [0076] 먼저, 비스무트 전구체, 바나듐 전구체 및 도판트 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조한다(단계 a-1).

- [0077] 상기 비스무트 전구체가  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiClO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{BiF}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 바나듐 전구체가  $0\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $0\text{V}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $0\text{V}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  및  $\text{VOCl}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는  $0\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 도판트 전구체가 몰리브데늄 전구체, 텅스텐 전구체 및 크롬 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 몰리브데늄 전구체를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 몰리브데늄 전구체가 Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum, Molybdenum(VI) oxide 및 Molybdenum(VI) tetrachloride oxide로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 텅스텐 전구체가  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WCl}_6$  및  $\text{H}_2\text{WO}_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 크롬 전구체가  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_3$  및  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.
- [0083] 다음으로, 상기 전구체 용액을 건조하고 열처리하여 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트를 제조한다(단계 a-2).
- [0084] 또한, 상기 단계 a-2의 열처리가 300 내지 800℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 400 내지 700℃, 보다 바람직하게는 450 내지 600℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리가 300℃ 미만에서 수행될 경우 비스무트 바나데이트의 결정성이 낮아 바람직하지 않고, 800℃를 초과할 경우 FT0 기제가 녹는 등 부가반응이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0085] 또한, 상기 단계 a-2 이후에 인산염을 포함하는 용액으로 상기 포토어노드를 표면 처리하고 건조하고 열처리하는 단계(단계 a-2');를 추가로 포함할 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 단계 a-2'의 열처리가 100 내지 500℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 200 내지 400℃, 보다 바람직하게는 250 내지 350℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리가 100℃ 미만에서 수행될 경우 포토어노드를 인산염으로 표면 처리하는 과정이 잘 수행되지 않아 인(P)을 상기 비스무트 바나데이트 상에 형성시키지 못하므로 바람직하지 않고, 500℃를 초과할 경우 부가반응이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0088] 다음으로, 탄소재료 및 상기 탄소재료 상에 담지된 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 캐소드를 제조한다(단계 b).
- [0089] 상기 단계 b는 두 단계로 나누어 수행될 수 있다.
- [0090] 먼저, 구조식 1로 표시되는 화합물 및 탄소재료를 혼합하여 혼합용액을 제조한다(단계 b-1).
- [0091] 상기 안트라퀴논 전구체가 Anthraquinone-2-carboxylic acid, Anthraquinone, Anthraquinone-2-sulfonic acid, 2-Aminoanthraquinone 및 2-Hydroxyanthraquinone으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Anthraquinone-2-carboxylic acid, Anthraquinone 및 Anthraquinone-2-sulfonic acid로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상, 보다 바람직하게는 Anthraquinone-2-carboxylic acid를 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 탄소재료가 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber, CNF), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide, GO) 및 카본블랙(Carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 단중벽 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0093] 다음으로, 상기 혼합용액을 건조하고 열처리하여 구조식 1로 표시되는 화합물이 담지된 탄소재료를 포함하는 캐소드를 제조한다(단계 b-2).
- [0094] 상기 단계 b-2의 열처리가 50 내지 100℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 70 내지 90℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리가 50℃ 미만에서 수행될 경우 구조식 1로 표시되는 화합물이 탄소재료에 담지되지 않으므로 바람직

하지 않고, 100℃를 초과할 경우 부가반응이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

- [0096] 마지막으로, 상기 포토어노드, 분리막 및 캐소드를 포함하는 광전기화학 셀을 제조한다(단계 c).
- [0097] 상기 포토어노드와 캐소드에 상대 전극(counter electrode)을 추가하여 3 전극 시스템(three-electrode system)으로 광전기화학 셀을 형성할 수 있다.
- [0098] 상기 포토어노드와 캐소드를 직접적으로 연결하여 2 전극 시스템(two-electrode system)으로 광전기화학 셀을 형성할 수 있다. 상기 포토어노드와 캐소드가 직접적으로 연결될 경우 외부 전압이 가해지지 않은 조건에서도 각각 포토어노드와 캐소드에서 과산화수소를 제조할 수 있다.
- [0099] 상기 분리막이 나피온계, 다공성 유무기소재, 미세 고분자소재 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 나피온계를 포함할 수 있다.
- [0101] 본 발명은 (1) 상기 광전기화학 셀을 제공하는 단계; 및 (2) 광조사 하에서 상기 포토어노드가 물을 산화하여 과산화수소( $H_2O_2$ )를 제조하고, 상기 캐소드가 산소를 환원시켜 과산화수소를 제조하는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조방법을 제공한다.
- [0102] 또한, 상기 산화와 환원이 동시에 수행될 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 광전기화학 셀이 태양에너지로부터 생성한 전기에너지로 과산화수소를 제조할 수 있다.
- [0105] [실시예]
- [0106] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 포토어노드(photoanode)
- [0109] 실시예 1: Mo(10%)-BVO
- [0110]  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  및  $OV(C_5H_7O_2)_2$  각각 0.1M을 Acetylacetonate에 녹인 후 Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum 0.01M을 추가로 넣어준 뒤 24시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0111] 상기 혼합용액 70  $\mu$ L를  $1 \times 2cm^2$  FTO 기체에 떨어트리고 3,000rpm에서 30초 동안 스핀코팅 후 500℃에서 10분간 열처리하였다. 상기 스핀코팅 및 열처리를 10회 반복 후 최종적으로 500℃에서 2시간 동안 열처리하여 Mo가 10%(mol%) 첨가된 Mo(10%)-BVO 포토어노드를 제조하였다.
- [0113] 실시예 2: W-BVO
- [0114] Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 0.01M 사용한 것 대신에  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 를 0.01M 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 W-BVO 포토어노드를 제조하였다.
- [0116] 실시예 3: Cr-BVO
- [0117] Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 0.01M 사용한 것 대신에  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 4H_2O$ 를 0.01M 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Cr-BVO 포토어노드를 제조하였다.
- [0119] 실시예 4: Mo(5%)-BVO
- [0120] Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 0.01M 사용한 것 대신에 0.005M 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Mo(5%)-BVO 포토어노드를 제조하였다.
- [0122] 실시예 5: Mo(15%)-BVO
- [0123] Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 0.01M 사용한 것 대신에 0.015M 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Mo(15%)-BVO 포토어노드를 제조하였다.
- [0125] 실시예 6: P-Mo-BVO
- [0126]  $Na_3PO_4$  10mM을 에탄올과 물의 9:1(vol%) 혼합 용액에 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액 20  $\mu$ L를 실시예 1에 따라 제조된  $1 \times 2cm^2$  Mo(10%)-BVO 포토어노드에 떨어트리고 300℃에서 30분 동안 열처리하여 표면에



인산기가 결합된 P-Mo-BVO 포토어노드를 제조하였다.

[0128] 비교예 1: BVO

[0129] Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum을 0.01M 사용한 것 대신에 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 BVO 포토어노드를 제조하였다.

[0131] 캐소드(cathode)

[0132] 실시예 7: AQ-CNT/C

[0133] Anthraquinone-2-carboxylic acid 3mM, 단중벽 탄소나노튜브(SWCNT) 6.3mg 및 5wt% 나피온(Nafion) 용액 12  $\mu$ L를 acetonitrile 1mL에 초음파 분산시켜 혼합용액을 제조하였다.

[0134] 상기 혼합용액을  $1 \times 2\text{cm}^2$  카본 페이퍼(carbon paper)에 떨어트리고 80°C에서 10분 동안 열처리하였다. 상기 코팅 및 열처리 과정을 10회 반복하여 안트라퀴논(AQ)이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드를 제조하였다.

[0136] 비교예 2: CNT/C

[0137] Anthraquinone-2-carboxylic acid 3mM을 사용한 것 대신에 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 CNT/C 캐소드를 제조하였다.

[0139] 비교예 3: C

[0140]  $1 \times 2\text{cm}^2$  카본 페이퍼(carbon paper)를 이용해 C 캐소드를 제조하였다.

[0142] 광전기화학 셀(photoelectrochemical (PEC) cell)

[0143] 소자실시예 1: Mo-BVO || AQ-CNT/C

[0144] 1M의  $\text{NaHCO}_3(\text{HClO}_4)$ 에 의해 조정된 pH ~7.8)을 함유하고 나피온 멤브레인(Membrane Nafion N117)에 의해 분리된 두 칸의 셀을 가지고, 2개의 전극 시스템을 구현하였다.

[0145] 셀에서 각각의 칸에 실시예 1에 따라 제조된 Mo(10%)-BVO 포토어노드와 실시예 7에 따라 제조된 AQ-CNT/C 캐소드를 배치한 후, 포토어노드가 있는 용액은 Ar(99.9%)가스, 캐소드가 있는 용액은  $\text{O}_2$ (99.9%)가스로 최소 15분 동안 퍼지(purged)하였다. 상기 포토어노드와 상기 캐소드를 결합하여 Mo-BVO || AQ-CNT/C 광전기화학 셀을 제조하였다.

[0147] 소자실시예 2: P-Mo-BVO || AQ-CNT/C

[0148] 실시예 1에 따라 제조된 Mo(10%)-BVO 포토어노드를 사용한 대신에 실시예 6에 따라 제조된 P-Mo-BVO 포토어노드를 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 P-Mo-BVO || AQ-CNT/C 광전기화학 셀을 제조하였다.

[0150] 소자비교예 1: Mo-BVO || CNT/C

[0151] 실시예 7에 따라 제조된 AQ-CNT/C 캐소드를 사용한 대신에 비교예 2에 따라 제조된 CNT/C 캐소드를 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 Mo-BVO || CNT/C 광전기화학 셀을 제조하였다.

[0153] 소자비교예 2: Mo-BVO || C

[0154] 실시예 7에 따라 제조된 AQ-CNT/C 캐소드를 사용한 대신에 비교예 3에 따라 제조된 C 캐소드를 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 Mo-BVO || C 광전기화학 셀을 제조하였다.

[0156] [시험예]

[0157] 시험예 1: 포토어노드 및 캐소드의 표면 특성

[0158] 도 2a는 실시예 1에 따라 제조된 포토어노드의 SEM 사진을 나타낸 것이고, 도 2b는 실시예 1 내지 3, 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 2c는 실시예 1 내지 3, 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드에 대한 O 1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 2d는 안트라퀴논-탄소나노튜브(AQ-CNT), 탄소나노튜브(CNT) 및 안트라퀴논(Pure AQ) 샘플의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

- [0159] 도 2a를 참조하면, 몰리브데늄(Mo)이 도핑된 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ ) 포토어노드가 평균 60 내지 70nm의 입자 크기를 가지는 다공성 구조인 것을 확인할 수 있다.
- [0160] 도 2b를 참조하면, 순수 비스무트 바나데이트(BVO)인 비교예 1의 경우, 34 내지 36도에서 두 개의 메인 피크(main peak)를 보여준다. 이는 비스무트 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )가 단사정계(monoclinic) 구조임을 보여준다. 그러나, 도판트가 포함된 실시예 1 내지 3의 경우, 상기 두 개의 메인 피크가 하나로 합쳐진 형태를 보여준다. 이는 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트가 정방정계(tetragonal) 구조임을 보여준다.
- [0161] 도 2c를 참조하면, 비스무트 바나데이트에 도판트(Mo, W, Cr)가 도핑되면 산소의 결합에너지가 높아지고, 산소의 표면 수산화 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0162] 도 2d를 참조하면, 단중벽 탄소나노튜브(SWCNT), 안트라퀴논-단중벽 탄소나노튜브(AQ-SWCNT) 및 순수 안트라퀴논(pure AQ)의 화학구조를 확인할 수 있다. 안트라퀴논-단중벽 탄소나노튜브(AQ-SWCNT)의 경우 순수 안트라퀴논(pure AQ)과 유사한 화학구조를 가지므로, 안트라퀴논이 단중벽 탄소나노튜브에 고정(anchoring)된 것을 확인할 수 있다.
- [0164] 시험예 2: 포토어노드의 광전기화학적 활성
- [0165] 시험예 2-1: 포토어노드의 광전류 생성 및 과산화수소 생산효율
- [0166] 도 3a는 실시예 1, 5, 6 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 광전기화학적 특성(광전류 생성, LSVs) 및 전압별 과산화수소 생산효율( $[\text{H}_2\text{O}_2]_A$ )을 나타낸 것이고, 도 3b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 광전기화학적 특성(광전류 생성, LSVs) 및 전압별 과산화수소 생산효율( $[\text{H}_2\text{O}_2]_A$ )을 나타낸 것이다. 도 3c는 1kHz의 고정 주파수에서 측정된 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 Mott-Schottky(M-S) 그래프를 나타낸 것이고, 도 3d는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 AM 1.5G 조사( $100\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 1M의  $\text{NaHCO}_3$  용액(pH ~7.8) 및 1.0V<sub>RHE</sub> 인가 전위에서 Nyquist plots을 나타낸 것이다.
- [0167] 도 3a를 참조하면, 몰리브데늄이 10%(mol%) 도핑된 비스무트 바나데이트(실시예 1)가 가장 높은 광전류 생성 및 과산화수소 생성량을 보여주는 것을 확인할 수 있다.
- [0168] 도 3b를 참조하면, 도판트가 도핑되지 않거나, 텅스텐(W) 및 크롬(Cr)이 도핑된 비스무트 바나데이트에 비해 몰리브데늄이 도핑된 비스무트 바나데이트가 보다 높은 광전류 생성 및 과산화수소 생성량을 보여주는 것을 확인할 수 있다.
- [0169] 도 3c 및 3d를 참조하면, 도판트 종류에 따른 비스무트 바나데이트의 전기전도도 및 계면 저항 특성을 파악할 수 있다. 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트는 전기전도도 및 계면 저항이 모두 향상되었고, 그 중 몰리브데늄이 도핑된 비스무트 바나데이트의 경우 가장 좋은 효율을 보여주는 것을 확인할 수 있다.
- [0171] 시험예 2-2: 포토어노드의 과산화수소 분해량
- [0172] 도 4a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 시간에 따른 과산화수소 분해량을 나타낸 것이고, 도 4b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 상기 시간에 따른 과산화수소 분해량 측정 중의 광전류 흐름 및 생성된 전하량을 나타낸 것이다. 도 4c는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 포토어노드의 시간에 따른 과산화수소 분해량을 생성된 전하량으로 나눈 값을 나타낸 것이다.
- [0173] 도 4a를 참조하면, 순수 비스무트 바나데이트(BVO, 비교예 1)에 비해 도판트가 도핑된 비스무트 바나데이트의 경우 과산화수소 분해량이 줄어든 것을 확인할 수 있다.
- [0174] 도 4b를 참조하면, 크롬(Cr)을 제외한 나머지 도판트(Mo, W)가 도핑된 비스무트 바나데이트의 경우 향상된 광전류 생성을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0175] 도 4c를 참조하면, 몰리브데늄(Mo)이 도핑된 비스무트 바나데이트가 생성된 광전류 대비 분해된 과산화수소량이 가장 적은 것을 확인할 수 있다.
- [0177] 시험예 3: 캐소드의 광전기화학적 활성
- [0178] 도 5a는 실시예 7, 비교예 2 및 비교예 3에 따라 제조된 캐소드의 아르곤(Ar) 및 산소( $\text{O}_2$ ) 가스 상에서 Cyclic voltammograms(CVs)를 나타낸 것이고, 도 5b는 실시예 7, 비교예 2 및 비교예 3에 따라 제조된 캐소드의 아르곤

(Ar) 및 산소( $O_2$ ) 가스, 어두운 상태, 1M의  $NaHCO_3$  용액(pH ~7.8) 및  $-1.5V_{RHE}$  인가 전위에서 Nyquist plots을 나타낸 것이다. 도 5c는 안트라퀴논-탄소나노튜브(AQ-CNT) 및 탄소나노튜브(CNT) 파우더의 Koutecky-Levich plots을 나타낸 것이다. 상기 Koutecky-Levich plots은 산소( $O_2$ ) 가스로 미리 퍼지된(pre-purged) 0.1M의 KOH 용액에  $-0.5V_{Ag/AgCl}$  인가 전압을 가했을 때 회전 디스크 전극(rotating disk electrode, RDE) 측정으로 획득하였다.

[0179] 도 5a를 참조하면, 카본페이퍼 캐소드(C, 비교예 3), 탄소나노튜브 캐소드(CNT/C, 비교예 2) 및 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드(실시예 7)의 아르곤(Ar) 및 산소( $O_2$ ) 가스 상에서 전기화학적 특성을 확인할 수 있다. 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드는 아르곤 가스 상에서 안트라퀴논의 환원 및 산화 픽(peak)을 보이고, 산소 가스 상에서 향상된 환원 전류를 보여주는 것을 확인할 수 있다.

[0180] 도 5b를 참조하면, 카본페이퍼 캐소드(C, 비교예 3), 탄소나노튜브 캐소드(CNT/C, 비교예 2) 및 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드(실시예 7)의 아르곤(Ar) 및 산소( $O_2$ ) 가스 상에서 계면저항특성을 확인할 수 있다. 모든 전극이 아르곤 가스보다 산소 가스 상에서 낮은 계면저항을 나타냈으며, 그 중 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드가 산소 가스 상에서 가장 낮은 계면저항을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0181] 도 5c를 참조하면, 탄소나노튜브 캐소드(CNT/C, 비교예 2) 및 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드(실시예 7)의 산소 환원 반응속도 특성을 확인할 수 있다. 탄소나노튜브 캐소드(비교예 2) 및 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드(실시예 7)은 각각 4 및 2의 산소 환원 반응속도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는, 안트라퀴논으로 인한 과산화수소로의 환원 선택성을 보여준다.

[0183] 시험예 4: 광전기화학 셀의 광전기화학적 활성

[0184] 도 6a는 소자실시예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 광전기화학적 특성(광전류 생성, LSVs) 및 전압별 과산화수소 또는 산소 발생 효율을 나타낸 것이고, 도 6b는 소자실시예 1과 소자비교예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 전압별 과산화수소 또는 수소의 생산량 및 효율을 나타낸 것이다.

[0185] 도 6a를 참조하면,  $FE_A(H_2O_2)$ ,  $FE_A(O_2)$  및  $FE_A(H_2O_2+O_2)$ 를 통해 포토어노드에서 산소의 생성과 동시에 과산화수소가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 또한,  $FE_C(H_2O_2)$ 를 통해 캐소드가 모든 전압범위에서 100%의 과산화수소 생성 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0186] 도 6b를 참조하면, 탄소나노튜브 캐소드(CNT/C)를 사용한 소자비교예 1은 모든 전압 범위에서 수소가 경쟁적으로 생성되는 것을 확인할 수 있다. 그에 반해, 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 AQ-CNT/C 캐소드를 사용한 소자실시예 1은 모든 전압 범위에서 100%의 과산화수소 전환 선택성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0188] 시험예 5: 인산염으로 표면 처리된 포토어노드의 포함 여부에 따른 광전기화학 셀의 광전기화학적 활성

[0189] 시험예 5-1: 인산염으로 표면 처리된 포토어노드를 사용한 광전기화학 셀의 광전류 생성 및 과산화수소 생산효율

[0190] 도 7a는 소자실시예 1 및 2에 따라 제조된 광전기화학 셀의 광전기화학적 특성(광전류 생성, LSVs) 및 전압별 과산화수소 생산효율을 나타낸 것이고, 도 7b는 소자실시예 1, 2 및 소자비교예 1에 따라 제조된 광전기화학 셀의 시간에 따른 광전류 생성량 및 과산화수소 생성량을 나타낸 것이다. 도 7c는 소자실시예 1 및 2에 따라 제조된 광전기화학 셀의 100시간 동안 광전기화학적 특성을 나타낸 것이고, 도 7d는 소자실시예 1에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 후 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 7e는 소자실시예 1 및 2에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 전 후의 Bi 4f 및 V 2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 7f는 소자실시예 1 및 2에서 사용된 포토어노드의 100시간 반응 전 후의 P 2p 및 Sn 3d XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0191] 상세하게는, 상기 광전기화학적 특성 및 과산화수소 생성량은 FTO 기재 상에 스퍼터링(30초 동안 20mA; Cressington 208HR)된 Pt 전극을 카운터 전극(counter electrode)로 사용하여 3 전극 시스템으로 측정되었다.

[0192] 도 7a를 참조하면, 인산염으로 표면 처리된 포토어노드를 사용한 소자실시예 2(P-Mo-BVO || AQ-CNT/C)가 향상된 광전류 생성 및 과산화수소로의 전환 선택성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0193] 도 7b를 참조하면, 소자실시예 2에 따라 제조된 광전기화학 셀(P-Mo-BVO || AQ-CNT/C)이 안정적인 광전류의 생성

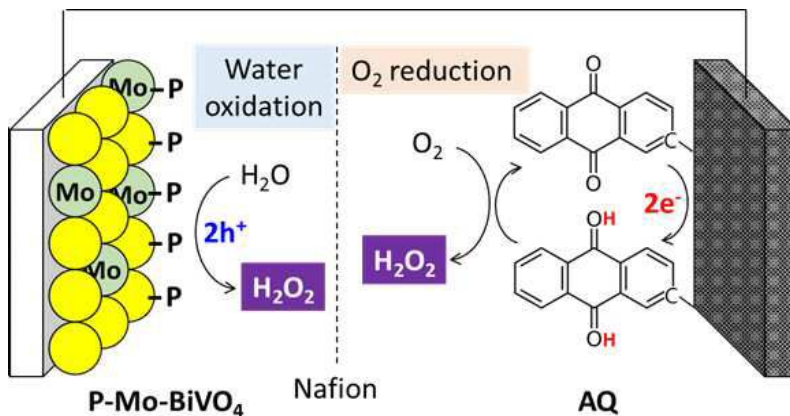


및 높은 과산화수소 생성량을 보이는 것을 확인할 수 있다.

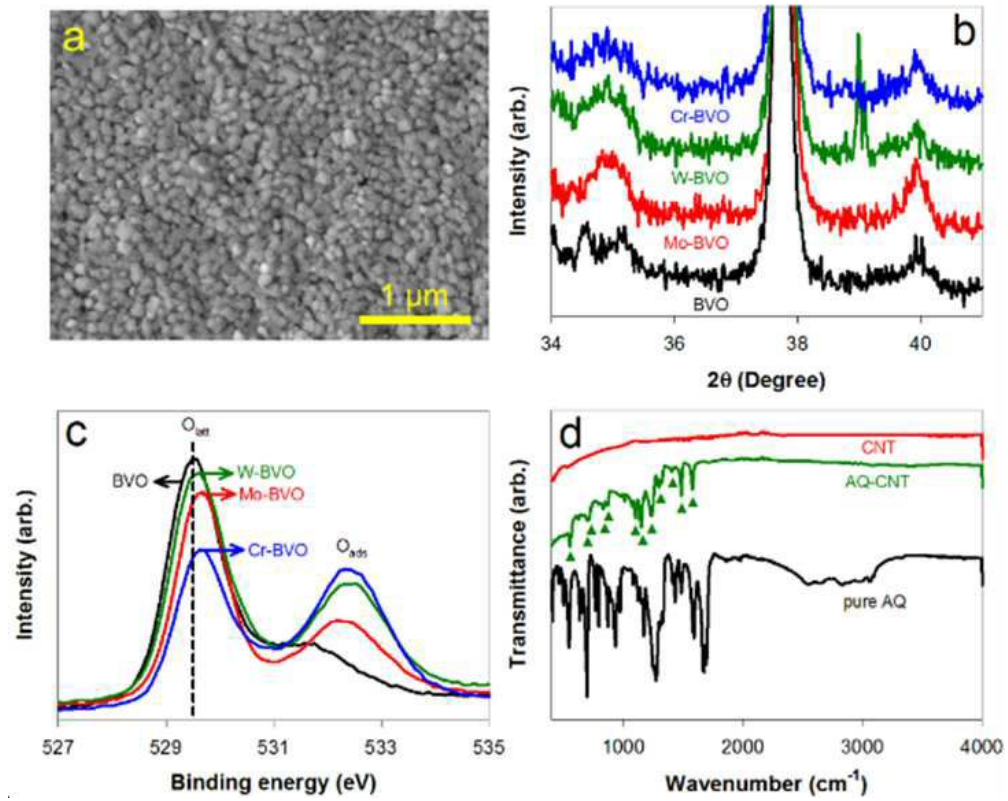
- [0194] 도 7c를 참조하면, 100시간 동안의 광전류 생성 비교를 통해 인산염으로 표면 처리된 포토어노드를 사용할 경우 안정적인 광전류의 생성을 보이거나 인산기가 결합되지 않은 경우 20시간 이내에 초기 광전류가 거의 없어짐을 확인할 수 있다.
- [0195] 도 7d를 참조하면, 인산염으로 표면 처리된 포토어노드를 사용하지 않은 경우, 100시간 동안 광전기화학 반응 후 기관에 증착된 비스무트 바나데이트의 기존 구조가 다 무너지고 FT0가 드러나는 것을 확인할 수 있다.
- [0196] 도 7e 및 7f를 참조하면, 인산염으로 표면 처리된 포토어노드를 사용하지 않은 경우, 비스무트(Bi) 및 바나데이트(V)의 픽(peak)이 줄어들고 FT0의 주석(Sn) 픽(peak)이 늘어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0198] 시험예 5-2: 인산염으로 표면 처리된 포토어노드와 캐소드를 직접 연결했을 때 광전류 생성 및 과산화수소 생성량
- [0199] 도 8a는 실시예 1, 6, 7, 비교예 2 및 3의 광전기화학 특성(광전류 생성, LSVs)을 나타낸 것이고, 도 8b는 외부 인가 전압이 없는 조건에서 소자실시예 1, 2, 소자비교예 1 및 2의 광전기화학 특성(광전류 생성, LSVs)을 나타낸 것이다. 도 8c는 외부 인가 전압이 없는 조건에서 소자실시예 1 및 2의 시간에 따른 광전류 생성량 및 과산화수소 생성량을 나타낸 것이다.
- [0200] 상세하게는, 상기 외부인가 전압이 없는 조건을 달성하기 위해 포토어노드와 캐소드를 직접 연결하여 2 전극 시스템을 형성하였다.
- [0201] 도 8a를 참조하면, 포토어노드의 산화 전류 및 캐소드의 환원 전류가 접합되는 지점을 바탕으로 외부 인가 전압 없이 광전기화학 셀이 구동 가능한지를 예상할 수 있다.
- [0202] 도 8b를 참조하면, 인산염으로 표면 처리함으로써 인(P)이 비스무트 바나데이트 상에 형성된 포토어노드(P-Mo-BVO)와 안트라퀴논이 탄소나노튜브 상에 담지된 캐소드(AQ-CNT/C)를 이용한 광전기화학 셀(소자실시예 2)가 가장 높은 광전류 생산을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0203] 도 8c를 참조하면, 몰리브데넘이 도핑된 비스무트 바나데이트를 인산염으로 표면 처리함으로써 인(P)이 비스무트 바나데이트 상에 형성될 경우 안정적인 광전류 생성 및 향상된 과산화수소 생성량을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0205] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

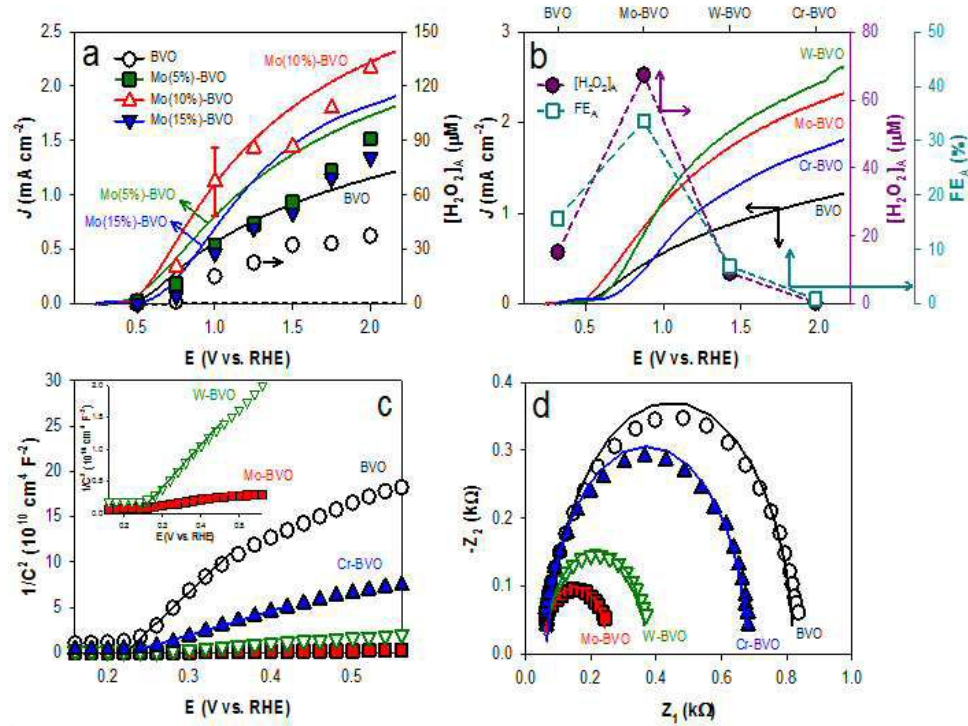
### 도면1



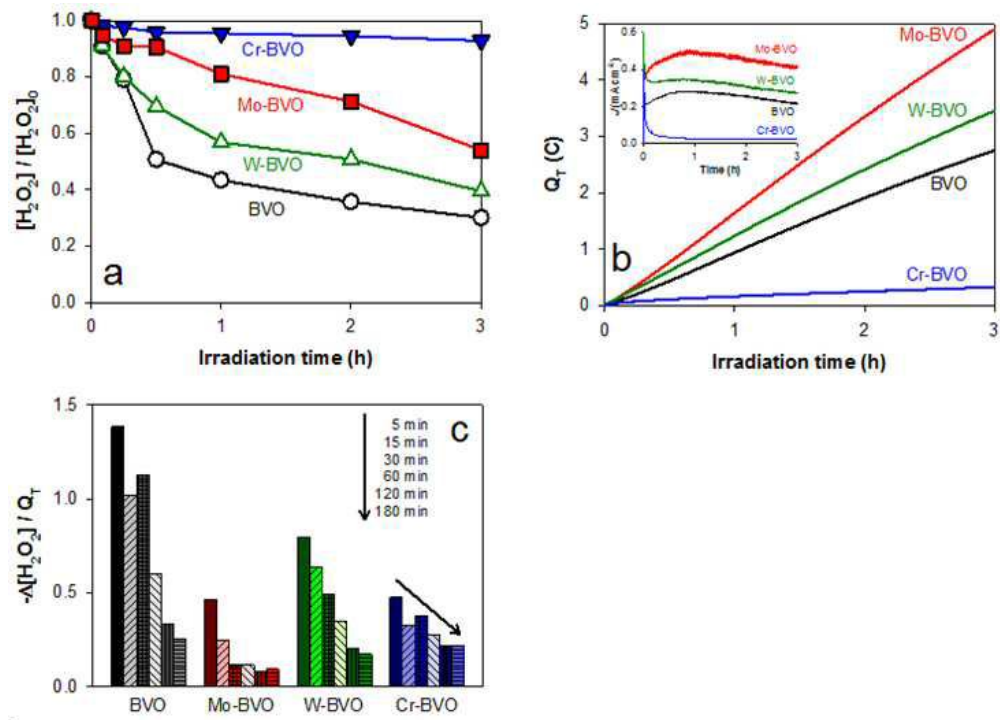
도면2



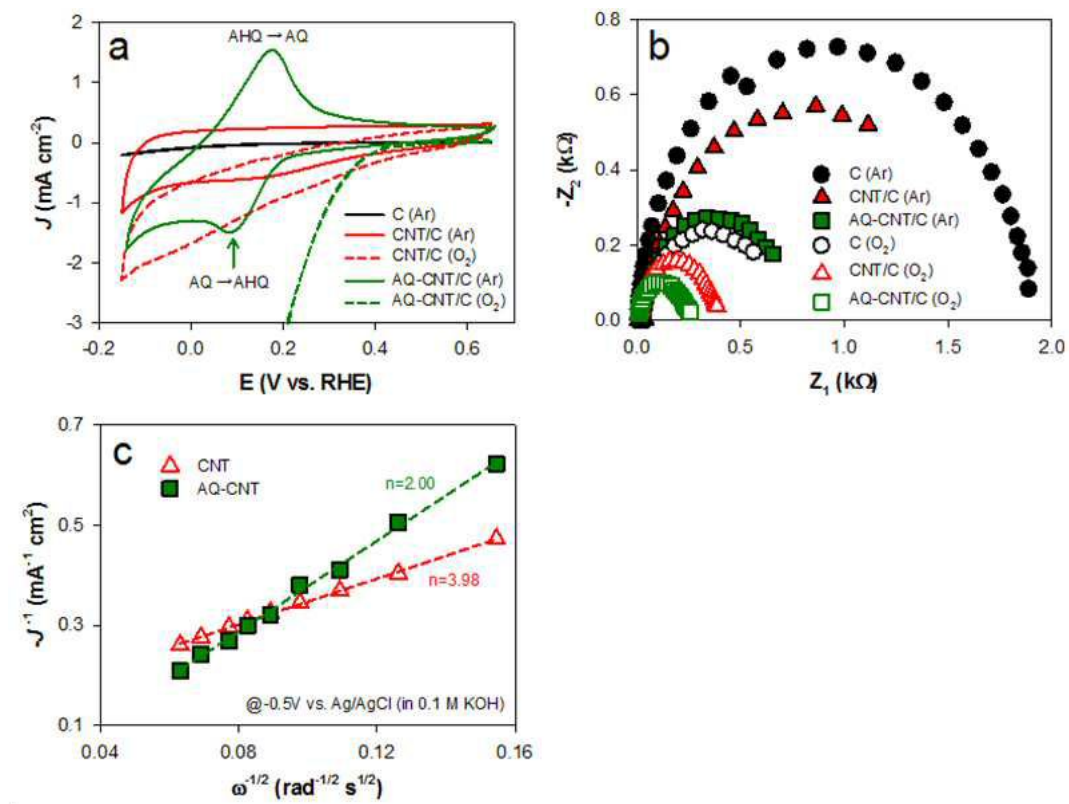
도면3



도면4

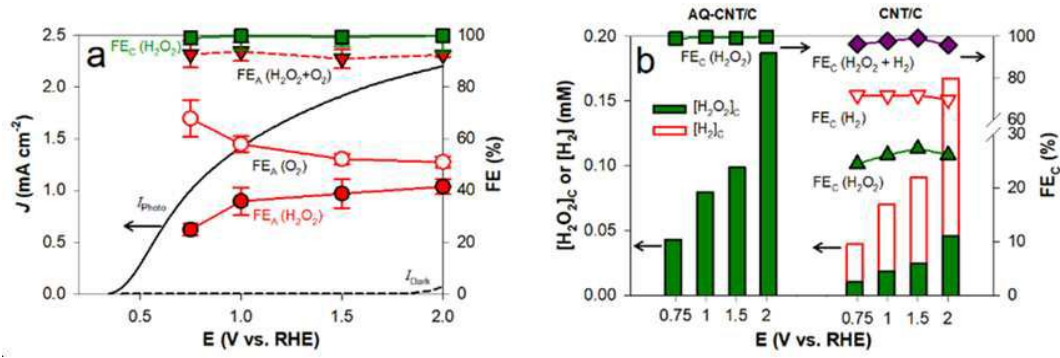


도면5

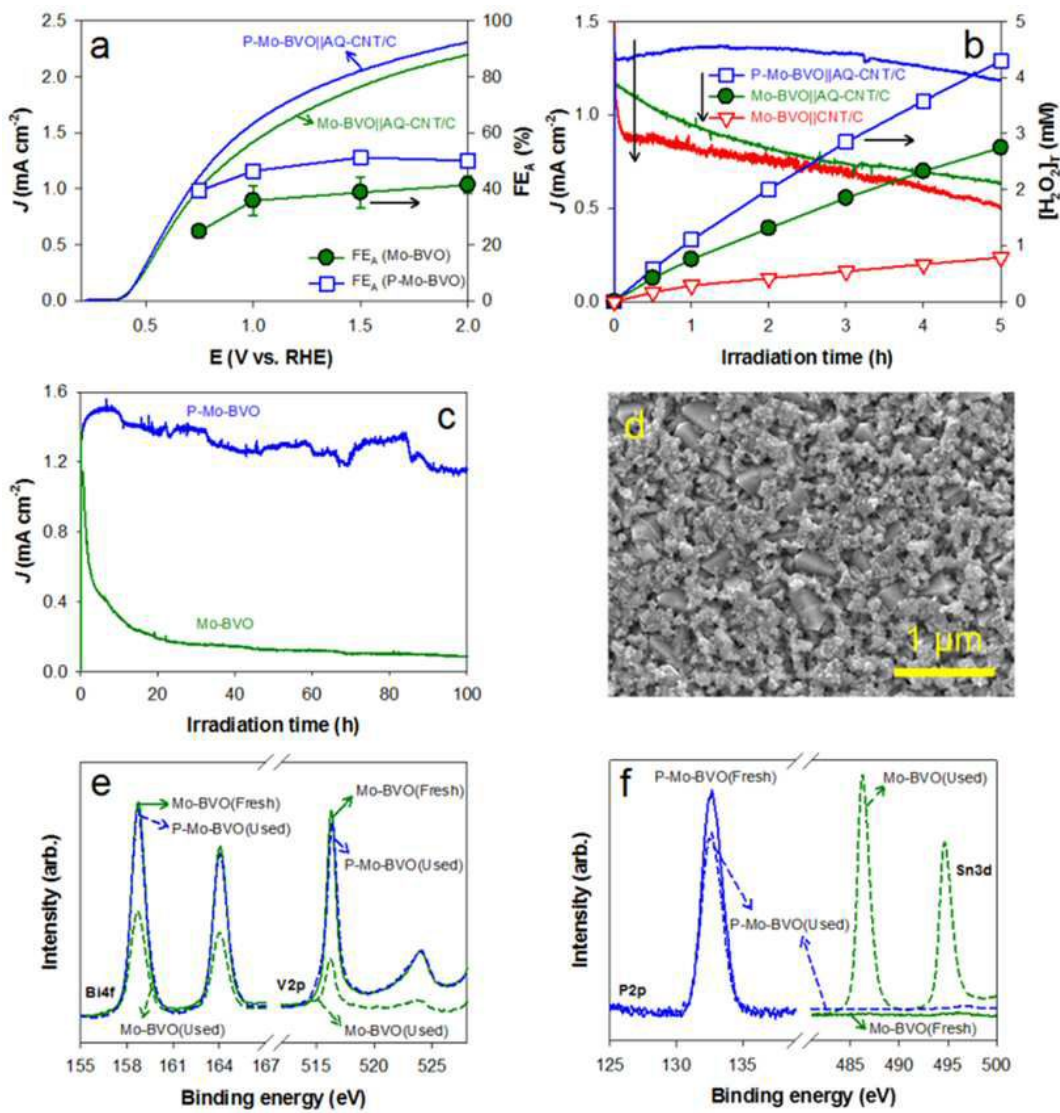




도면6



도면7



도면8

