



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

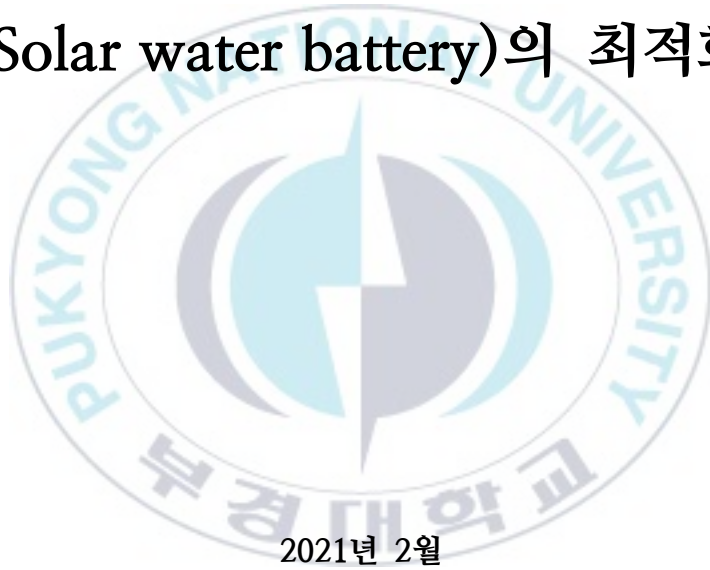
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

광전기화학적 태양에너지
전환/저장 시스템
(Solar water battery)의 최적화



2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

고 현 주

공 학 석 사 학 위 논 문

광전기화학적 태양에너지
전환/저장 시스템
(Solar water battery)의 최적화

지도교수 박 이 슬

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

고 현 주


고현주의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 02월 19일



위원장 공학박사 임준혁 

위원 공학박사 원용선 

위원 공학박사 박이슬 

목 차

목 차	i
List of Figures	iv
Abstract	vi
I. 서 론	1
1. 연구배경	1
2. 이론	3
2.1 Photoelectrochemical cell	3
2.2 Solar-powered Electrochemical Energy Storage system	4
2.3 Solar Water Battery	5
II. 광전기화학적 태양에너지 전환/저장 시스템의 최적화	8
1. 연구목적	8

2. 실험방법	9
2.1 전극 제조	9
2.2 광/전기화학적 특성 분석	11
2.3 물성 분석	11
3. 실험결과	13
3.1 Pt 전극의 종류에 따른 방전 특성 평가	13
3.2 광전극의 종류에 따른 광에너지 전환/저장 평가	16
3.3 광전극의 전해질에 따른 시스템의 활용도 평가.....	20
3.3.1 Sulfite (SO_3^{2-})	20
3.3.2 Redox couple (I^-/I_3^-)	23
3.3.3 Organic compounds (4-CP, IPA)	26
3.4 저장전극의 종류에 따른 저장 용량 평가.....	28
3.4.1 Tungsten trioxide	29
3.4.2 Prussian Blue Analogue	32

III. 결 론 47

IV. 참고문헌 49



List of Figures

Figure 1. Schematic diagram of solar water battery.	7
Figure 2. Discharge graphs after 30min of photocharge with different type of Pt electrodes.	15
Figure 3. Photocurrent collections during photocharge without external potential bias.	18
Figure 4. Bandgap diagrams of photoelectrodes (TiO ₂ , BiVO ₄ , CdS) and the intercalation voltage of storage electrode (WO ₃).	19
Figure 5. Effect of hole scavenger on photocharge (PC) and discharge (DC).	22
Figure 6. Effect of hole scavenger on photocharge (PC) and discharge (DC).	24
Figure 7. Redox voltages of I ⁻ /I ₃ ⁻ and O ₂ /H ₂ O on Pt electrode and resulting cell voltages.	25
Figure 8. Effect of organic compounds as hole scavenger (HS).	27
Figure 9. Capacitance of WO ₃ with respect to light irradiation time. .	30
Figure 10. Capacitance change of WO ₃ according to loading amount.	31

Figure 11. Characterizations of NaFe–PB.	33
Figure 12. Comparison of WO ₃ and NaFe–PB as storage electrodes at Li ⁺ ion.	35
Figure 13. Intercalation voltages of WO ₃ and NaFe–PB.	36
Figure 14. Cyclic voltammograms with NaFe–PB storage electrode using different itinerant cations.	38
Figure 15. Capacitance change with NaFe–PB after 15hr of photo charge in Li ₂ SO ₄ and Na ₂ SO ₄	39
Figure 16. Comparison of WO ₃ and PB as storage electrodes at Na ⁺ ion.	41
Figure 17. Characterization of NaFe–PB before and after photocharge /discharge.	43
Figure 18. Comparison of NaFe–PB according to loading amount. ...	45
Figure 19. Photocharge/discharge cycle performance of solar water battery.	46

Optimization of photoelectrochemical
solar energy conversion/storage system
(Solar water battery)

Hyun Ju Go

Department of Chemical Engineering, the Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The solar water battery is an eco-friendly and efficient system that combines the advantages of a water oxidation-based photoelectrochemical cell and a solar-powered electrochemical energy storage system that can convert and store energy simultaneously. The battery, which consists of a photoelectrode, a storage electrode and a counter electrode, stores electrons generated through water oxidation by sunlight without additional external

voltage. Thus, their properties and combination are important for the performance and efficiency of the solar water battery.

In this study, each constituent of the solar water battery was optimized by the proper selection of materials. Firstly, the Pt foil was chosen as a counter electrode by virtue of its large area. Secondly, the TiO_2 photoelectrode was compared to CdS and BiVO_4 in terms of the position of their conduction band. Thirdly, PB was chosen as storage electrode material because it has a larger specific capacitance compared to WO_3 .

As a result, the optimized composition (TiO_2 : NaFe-PB: Pt foil) exhibited 72.393 mAh/g of discharge capacitance after 15hr of photocharging. It indicates that the efficiency of solar energy conversion and storage is largely affected by the configuration of system.

I. 서론

1. 연구배경

현대 산업이 발전함에 따라 에너지의 수요는 증가해왔으며, 화석연료의 사용량도 급증하였다. 하지만 화석연료는 유한한 에너지원으로 공급에 한계가 있고, 연소 시 배출되는 이산화탄소, 메탄, 황산화물, 질소산화물 등의 오염물질로 인해 환경오염 문제를 야기한다. 그러므로 현재 화석연료의 사용과 오염물질 배출량을 줄이기 위해 대체가능한 신재생 에너지에 대한 연구가 필요하다[1, 2].

신재생 에너지 중 태양에너지는 오염물질을 배출하지 않으며 무한한 에너지원으로 화석연료를 대체하기 적합하다. 또한, 지표면에 공급되는 태양복사에너지의 양은 다른 신재생 에너지 보다 풍부하여 경제적이면서 높은 활용 가능성을 가진다[3]. 하지만 태양에너지의 낮/밤에 따른 간헐적인 공급 특성은 에너지 생산의 질을 떨어뜨린다. 이 문제를 해결하기 위해 낮 시간 동안 전환된 태양에너지를 저장할 수 있는 시스템의 개발이 필요하다.

태양에너지에 의해 생성된 전기에너지를 저장하는 시스템으로 태양광발전-배터리 연결 시스템(Energy storage system, ESS)이 있다[4]. 하

지만 간헐적인 태양에너지의 특성으로 인해 생성 전압은 변화하며, 이는 전기에너지의 저장을 불안정하게 한다. 때문에 전력변환장치, 배터리 관리시스템과 전력관리시스템이 추가적으로 필요하다. 이러한 복잡한 시스템은 에너지 손실을 야기하여 에너지 전환 효율을 떨어뜨리기 때문에 새로운 태양광 전환-저장 시스템의 개발이 필요하다.



2. 이론

2.1 Photoelectrochemical cell

Photoelectrochemical(PEC) 셀은 태양에너지를 이용해 물을 분해하여 수소와 산소를 생성하는 시스템으로, 광전극은 빛에 의해 광전자와 홀을 생성한다. 생성된 홀은 물을 산화시켜 산소를 생성하고 광전자는 외부 도선을 따라 흘러 상대전극에서 물을 환원시켜 수소를 생성한다. PEC 셀은 깨끗하고 지속가능한 태양에너지를 에너지원으로 사용하고, 반응 물질은 물, 생성 물질은 수소와 산소로 반응 과정에서 오염물질을 배출하지 않는 친환경 시스템이다.

하지만 전기를 생성하기 위해서 Fuel cell을 이용해야 하며, 생성된 수소를 Fuel cell의 연료로 사용하기 위해서 수소와 산소를 분리한 후 액화시키는 추가 공정이 불가피하다. 이렇듯 PEC 셀을 이용한 전기에너지의 생산은 에너지의 전환, 저장, 분배의 여러 과정을 거치면서 에너지 손실이 발생하여 에너지 효율이 낮다는 단점이 있다[5].

2.2 Solar-powered Electrochemical Energy Storage system

에너지 전환, 저장 및 분배의 분리된 과정에서 에너지 손실이 발생하는 PEC 셀의 단점을 보완한 Solar-powered electrochemical energy storage(SPEES) 시스템은 PEC 셀과 EC 셀이 결합된 형태로, 하나의 장치에서 태양에너지의 전환, 저장 및 분배가 가능하여 에너지 효율을 높이며, 간단한 공정이라는 장점을 갖는다[1].

SPEES 시스템은 광전극과 redox-based 전해질 사이의 산화 환원 반응에 기초한다. 광전극에서 빛을 흡수하여 생성된 광전자는 상대전극의 redox couple의 전해질을 환원시켜 저장하고 다시 전해질을 산화시키며 전압을 생성한다[1]. 하지만 기존의 SPEES 시스템에 사용되었던 광전극의 photo-corrosion 특성과 독성은 시스템의 안정성에 영향을 미치며, 에너지 저장을 위한 redox-based 전해질은 가격이 비싸 경제성을 낮추는 단점이 있다. 또한, redox couple의 높은 redox potential은 낮은 셀 전압을 야기하여 전체 시스템의 출력전압 한계를 가져온다[5].

2.3 Solar Water Battery

이 논문의 기초가 되는 Solar water battery 또한 태양에너지를 활용하는 시스템으로, PEC 셀과 SPEES 시스템의 장점을 결합한 것이다. Solar water battery에서 태양에너지를 이용해 물을 분해하는 것은 PEC 셀을 기반으로 한 것이고, 광전극과 전해질의 산화 환원 반응은 SPEES 시스템을 기반으로 한 것이다.

Figure 1은 solar water battery의 모식도이다. 시스템은 H-cell 형태로 빛에너지를 받아 광전자-홀의 쌍을 생성하는 광전극, 생성된 광전자를 저장하는 저장전극 그리고 상대전극으로 구성되어 있으며, LICGC (Lithium ion conducting glass ceramic, OHARA Inc., Japan) 분리막으로 분리되어 있다. 광충전 동안 광전극은 외부 전압없이 빛만을 받아 광전자와 홀을 생성한다. 생성된 홀은 물의 산화를 일으키며, 광전자는 광전극과 저장전극 간의 Fermi level 차이에 의해 외부 전압 없이 저장전극으로 전달되어 저장된다. 이때 물의 산화반응으로 생성된 산소로 인한 부피 팽창을 막기 위해 광전극 반응조는 열린 계(opened system)로 구성되어 있고, 저장된 전자의 자가방전을 방지하기 위해 저장전극 반응조는 질소 분위기의 닫힌 계(closed system)로 구성되어 있다. 방전은 저장전극을 상대전극과 연결하여 전자를 빼내는 과정으로, 상대전극의

표면에서 산소의 환원 반응이 일어난다 이때 열린 계(opened system)는 산소의 공급을 원활하게 한다. Solar water battery의 셀 전압은 저장전극의 intercalation 전위와 상대전극에서 일어나는 환원 반응의 전위의 차이로, 이론적으로 약 0.8V를 가진다. 대부분 redox-based 전해질의 높은 redox potential에 비해 상대적으로 물의 redox potential은 낮기 때문에 전체 시스템에서 더 큰 셀 전압을 출력할 수 있다[5, 6].



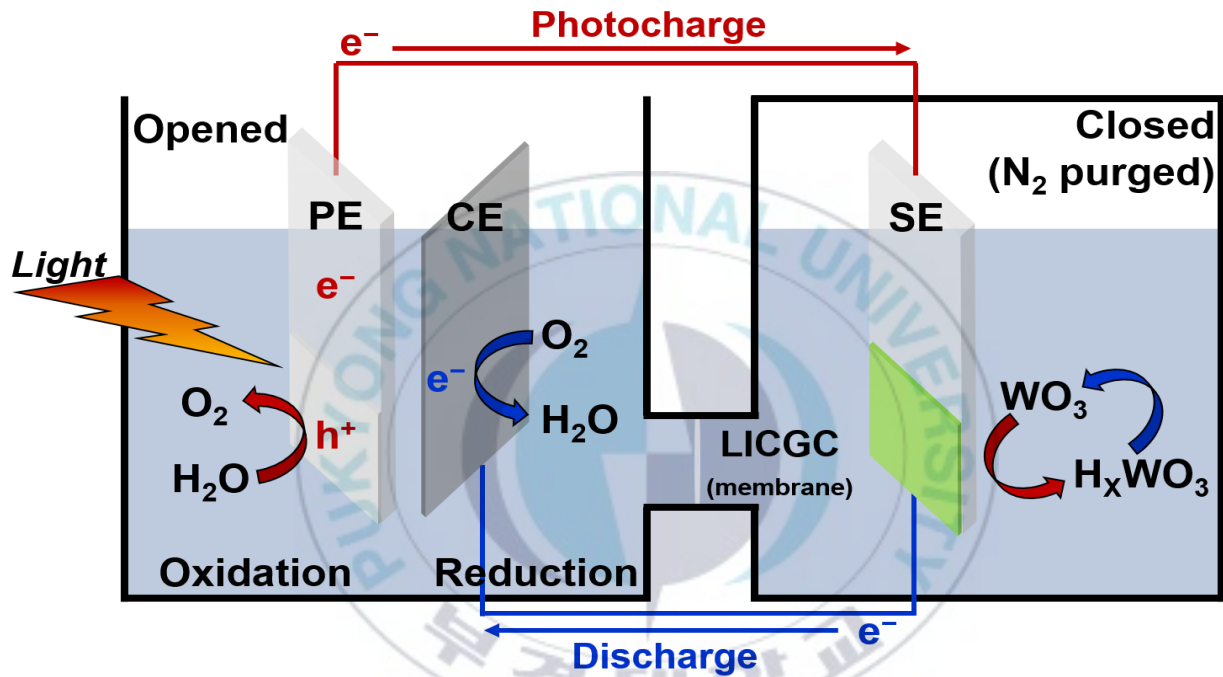


Figure 1. Schematic diagram of solar water battery.

(PE: photoelectrode, CE: counter electrode, SE: storage electrode)

II. 광전기화학적 태양에너지 전환/저장 시스템의 최적화

1. 연구목적

Solar water battery는 전력 생산을 위한 에너지원으로 태양 빛 외에 다른 외부적인 전압이 사용되지 않으며, 모든 반응 과정에서 오염 물질을 배출하지 않는 친환경적인 시스템이다.

이전의 연구에서는 solar water battery에 대한 컨셉을 제시하는 단계로, 태양광 전환, 광전자의 저장을 위한 시스템 구성과 충/방전의 여부에 초점을 두었다[5]. 이 논문에서는 solar water battery의 각 구성요소들을 변화시켜 시스템에 미치는 영향을 파악하고자 하였고, 시스템의 최적화를 통해 태양광 전환 효율과 충/방전 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 전극 제조

(1) Pt particle 상대전극과 TiO_2 광전극

중류수와 polyethylene glycol, 20000(PEG)를 1:1의 무게 비율로 혼합한 것과 Pt black 또는 TiO_2 (P25) 파우더를 mortar과 pestle을 사용하여 고르게 섞은 뒤 그 슬러리(slurry)를 FTO (F-doped SnO_2) glass 전극에 doctor blade 방법을 사용해 코팅한다. 이후 전기로에서 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 로 30분 동안 열처리를 통해 PEG를 제거한다.

(2) CdS 광전극

Poly-1,1-difluoroethene(PVDF)와 CdS를 2:8 무게 비율로 맞추고 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)로 점도를 맞추어 4시간 동안 볼 밀로 혼합한다. 그 후 doctor blade 방법으로 FTO 전극 위에 코팅하고 진공 오븐에서 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 로 12시간 동안 건조한다.

(3) BiVO_4 광전극

20 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 100 mM ClNaO_4 를 dimethyl sulfoxide (DMSO) 100 mL에 혼합한 뒤 전착 (Electrodeposition) 방법으로 FTO 전극에 Bi를 코팅한다. 이때, FTO 전극, Pt wire 그리고 Ag/AgCl (sat.)

를 각각 working electrode, counter electrode 그리고 reference electrode로 사용하였다. FTO 전극에 1.8V (Ag/AgCl (sat.))의 전압을 가하여 전류량이 20 μ Ah가 될 때까지 가해주고, 이를 5번 반복한다. FTO에 Bi를 전착 시킨 후 DMSO로 헹구고 70 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조한다. 건조된 전극이 상온으로 떨어지면 50 μ M VO(acac)₂를 전극에 떨어뜨린 후 450 $^{\circ}$ C의 전기로에서 3시간 동안 열처리한다. 열처리된 전극은 NaOH와 증류수를 이용해 불순물과 잔여물을 제거한다.

(4) WO₃ 저장전극

WO₃ 파우더와 전도성을 위한 Super P, PVDF를 7:1:2 무게 비율로 맞추고 NMP로 점도를 맞추어 볼 밀을 사용해 24시간동안 고르게 혼합한다. 그 후 doctor blade 방법으로 FTO 전극 위에 코팅하고 110 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한다.

(5) NaFe-PB 저장전극

NaFe-PB(Prussian Blue)는 기존 보고된 방법으로 합성하였다[7]. 400 mL의 증류수에 7.76 g의 Na₄Fe(CN)₆·10H₂O과 4 mL의 HCl (37%)를 첨가하고 60 $^{\circ}$ C에서 700 rpm으로 4시간 동안 교반 시킨다. 이후 원심분리를 통해 분리한 뒤 증류수와 에탄올을 사용해 세척한다. 생성물은 80 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한다. 건조된 생성물과 Super

P, PVDF를 7:1:2 무게 비율로 맞추고 NMP로 점도를 맞추어 볼 밀을 사용해 4시간 동안 혼합하고 doctor blade 방법으로 FTO 전극 위에 코팅하여 110 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한다.

2.2 광/전기화학적 특성 분석

광/전기화학적 분석은 Potentiostat(*IVIUM STAT*, HS Technologies)를 사용하였다. 광충전 과정에서 광원으로 Xe lamp(solar simulator, A.M 1.5 filter, Abet Technologies)를 사용하였고, 추가적인 외부 전압을 가하지 않았다. 방전 과정은 저장전극과 상대전극의 전압 차이가 0V에 도달할 때까지 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류를 가하였다. Cyclic voltammetry(CV)는 NaFe-PB 전극, Pt wire 그리고 Ag/AgCl (Sat.)을 각각 working electrode, counter electrode 그리고 reference electrode로 사용하여 10mV/s로 측정하였다. 전해질은 0.1M 농도의 알칼리 양이온 (Li^+ , Na^+ , K^+)을 사용하여 양이온에 따른 영향을 확인하였다.

2.3 물성 분석

NaFe-PB의 특성 분석은 X-선 회절법 (X-ray diffractometer, XRD)과 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy)을

통해 이루어 졌고, 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 을 통해 입자 크기와 형태를 분석하였다. 또한, 에너지 분산형 X-선 분광법 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 통해 조성비를 분석하였다.



3. 실험결과

3.1 Pt 전극의 종류에 따른 방전 특성 평가

광충전, 방전 과정에서 각각의 전극과 전해질의 종류에 따른 충/방전 특성을 확인하기 위해 각 구성 요소들을 변경하여 그 영향을 평가하였다. 먼저, 방전 과정에서 상대전극인 Pt 전극의 형태에 따른 영향을 평가하였다. 방전 과정 중 상대전극의 표면에서 산소의 환원 반응이 일어나므로 전극의 표면적 차이가 방전 용량 및 전압에 영향을 줄 것으로 예상되었다. 산소 환원이 효과적으로 일어날 수 있도록 Pt를 기본 재료로 사용하고 wire, particle 그리고 foil 형태의 전극을 사용하였다. Solar water battery의 셀 전압은 저장전극의 intercalation 전위 (약 0.2 ~ 0.23V vs. NHE @ pH3)와 Pt 전극 표면에서 일어나는 산소의 환원 전위 (약 1.03V vs. NHE @ pH 3)의 차이로, 이론적으로는 약 0.8V의 전압을 생성할 수 있다. 하지만 Figure 2에서 Pt의 면적이 넓을수록 셀 전압이 증가하는 것을 볼 수 있다. Pt foil (6.25cm²)과 Pt particle (1cm²) 사이에서는 셀 전압의 차이가 크지 않지만, Pt wire는 낮은 셀 전압을 갖는다. 이는 Pt wire가 작은 면적을 갖기 때문에 산소 환원 반응을 일으키기 위해 큰 과전압이 발생하여 전체 셀 전압이 줄어든 것이다. 반면 충분히 큰 면적을 가지는 Pt foil과 Pt particle은 산소 환원 반응이

일어날 수 있는 활성점이 많아 과전압을 줄일 수 있다.

Pt particle과 foil에서 셀 전압의 차이는 크지 않지만, Pt particle은 제조 과정 중 편차가 존재하며 낮은 내구성을 갖기 때문에 이후 실험에서는 Pt foil을 사용하였다.



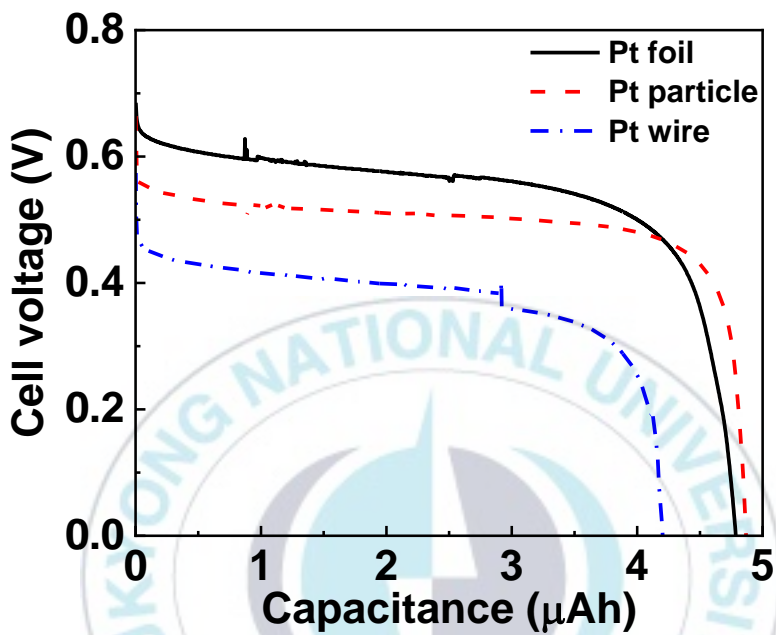


Figure 2. Discharge graphs after 30min of photocharge with different type of Pt electrodes.

(PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH 3)

3.2 광전극의 종류에 따른 광에너지 전환/저장 평가

광충전 과정에서 광전극은 빛을 받아 광전자-홀의 쌍을 생성하여 빛을 전환하는 역할을 한다. 때문에 광전극의 특성은 solar water battery에서 태양에너지 전환 효율을 결정하는 중요한 요소이다. 지표면으로 도달되는 태양광의 대부분은 가시광이지만, 기존에 사용되었던 TiO_2 광촉매 물질은 큰 밴드갭 에너지를 가져 가시광 흡수율이 낮다. 때문에 밴드갭 에너지가 작은 CdS 와 BiVO_4 를 비교군으로 도입하였으며, 또한 전도대 (conduction band, CB)의 위치가 낮은 BiVO_4 와 가전자대 (valance band, VB)의 위치가 높은 CdS 를 비교하여 각 band의 위치가 battery에 어떻게 작용하는지 확인하였다.

Figure 3은 각각의 광전극에 빛을 비추어 생성된 광전자가 저장전극인 WO_3 으로 흐르는 광전류를 확인한 결과이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 BiVO_4 의 광전류는 거의 흐르지 않는다. 이는 광전극의 CB의 위치와 저장전극의 intercalation 전위의 차이 때문으로, Figure 4의 도식에서 확인할 수 있다. BiVO_4 의 CB의 위치 (0.46V vs. NHE)는 저장전극인 WO_3 가 H_xWO_3 로 환원되는 intercalation 전위 (~0.2V vs. NHE)보다 양의 값을 가진다. 때문에 생성된 광전자는 WO_3 으로 이동하기 어렵고, 저장되지 못한 광전자는 홀과 재결합하게 되어 광전류는 거의 흐르지 않게 된다.

반면, CdS 전극은 높은 위치의 CB를 갖기 때문에 WO_3 으로의 전자 전달은 잘 일어나지만 VB의 위치도 높기 때문에 물 산화 반응이 원활히 일어나지 않으며, 제거되지 않은 홀은 광전자와 재결합되어 광전류를 낮추게 된다[8, 9]. 따라서 solar water battery의 광전극으로는 저장전극의 intercalation 전위보다 음의 값을 갖는 CB와 물의 산화 반응이 원활하게 일어날 수 있는 VB의 위치를 갖는 물질을 선택해야 하고, 비교한 물질로는 TiO_2 가 가장 적절하다.



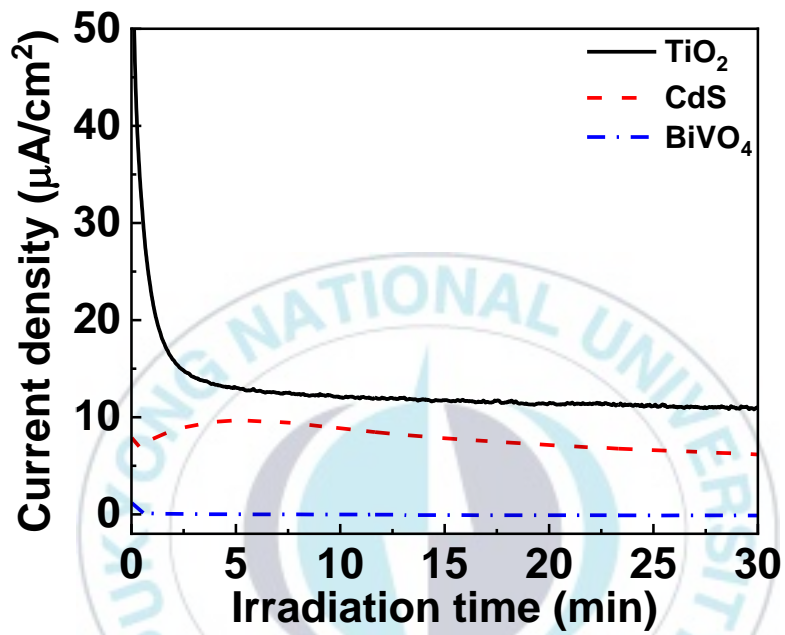


Figure 3. Photocurrent collections during photocharge without external potential bias.

(SE: WO_3 , CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

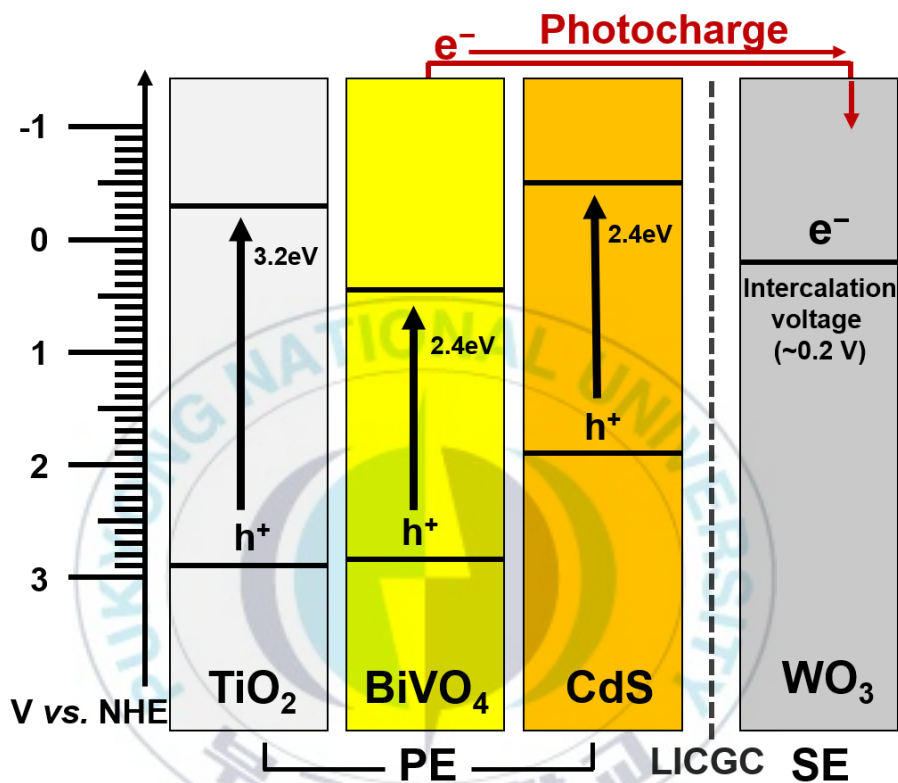


Figure 4. Bandgap diagrams of photoelectrodes (TiO₂, BiVO₄, CdS) and the intercalation voltage of storage electrode (WO₃).

3.3 광전극의 전해질에 따른 시스템의 활용도 평가

광충전 동안 광전자와 홀의 분리가 원활하게 일어나면 광전환 효율도 향상되며 방전 용량도 증가될 수 있으므로, 광전자와 홀의 재결합을 방지하기 위한 hole scavenger를 첨가하여 광전류를 측정하고 방전 용량을 확인하였다. Hole scavenger로는 sulfite (SO_3^{2-}), redox couple (I^-/I_3^-) 그리고 유기 오염물질 (4-chlorophenol (4-CP), isopropyl alcohol (IPA))를 사용하였다.

3.3.1 Sulfite (SO_3^{2-})

물의 산화 환원 반응은 4개의 전자가 필요하지만, sulfite는 1전자 반응으로 물보다 산화가 쉬워 경쟁반응에서 유리하다. Hole scavenger로써 sulfite를 광전극 전해질에 첨가할 경우 생성된 홀은 sulfite에 의해 빠르게 제거되며, 광전자와 홀의 재결합이 일어나지 않아 더 높은 광전류를 생성할 수 있다. Figure 5(a)는 광전극으로 TiO_2 를 사용하여 광충전 결과로, sulfite의 존재 시 광전류가 크게 상승하는 것을 확인할 수 있다. 상승한 광전류만큼 저장된 전자의 양 또한 늘어나는 것을 Figure 5(b)의 방전 그래프 (case 2)에서 볼 수 있다. 하지만 case 2는 방전 전

세척 과정을 통해 전해질 내 sulfite를 제거를 한 결과로, case 3에서 볼 수 있듯이 전해질 내에 sulfite가 소모되지 않고 남아있을 경우 셀 전압을 크게 낮추게 된다. 이는 $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 의 환원 전위가 0.2V vs. NHE로 산소의 환원 전위보다 높아 WO_3 의 환원전위와 차이가 크게 줄어들기 때문에 셀 전압이 감소하게 된다.



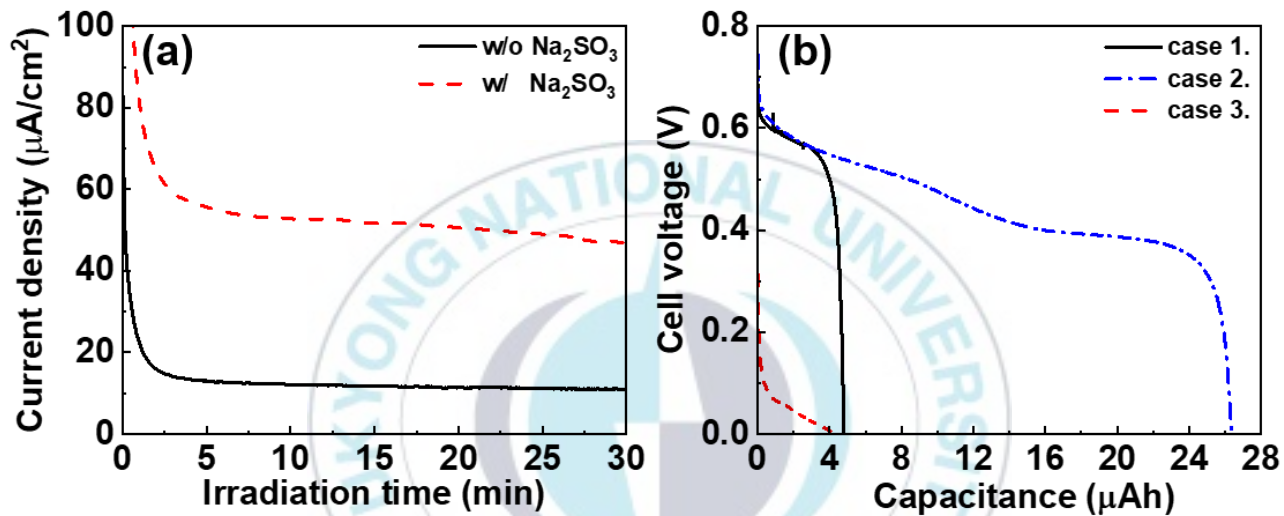


Figure 5. Effect of hole scavenger (HS) on photocharge (PC) and discharge (DC).
 (a) photocurrent collections, (b) discharge curves in different electrolyte conditions

(case 1) PC and DC in Li_2SO_4 , (case 2) PC in Li_2SO_4 with HS, DC in Li_2SO_4 , (case 3) PC and DC in Li_2SO_4 in HS
 (PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt foil, HS: 0.01M Na_2SO_3 , Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

3.3.2 Redox couple (I^-/I_3^-)

Figure 6은 또다른 hole scavenger인 redox couple의 영향을 확인한 결과로, SO_3^{2-} 는 재사용이 불가능한 소모성 물질이지만 redox couple인 iodide/triiodide는 cycle을 이루어 재사용이 가능한 물질이다. Figure 6(a)의 광충전 과정에서 I^- 는 빛에 의해 생성된 hole에 의해 I_3^- 로 산화되고, Figure 6(b)의 방전 과정에서 I_3^- 가 I^- 로 환원된다. I^- 의 산화 반응은 광전극의 holes을 사용하기 때문에 광전류는 물의 산화 반응보다 더 높고, 저장되는 전자의 양도 많다(Figure 6(b) case 2). 하지만 Figure 7의 도식에서 볼 수 있듯이 I_3^- 의 환원 전위는 산소의 환원 전위보다 높기 때문에 셀 전압이 감소하게 된다(Figure 6(b) case 3).

Sulfite와 iodide/triiodide redox couple 두 hole scavenger 모두 효과적으로 holes을 소모하기 때문에 광충전 과정에서 전자 전달을 용이하게 하며 높은 광전류를 생성한다[10-12]. 하지만 방전 과정에서도 계속적인 영향으로 방전 용량 및 셀 전압을 낮춘다. 때문에 hole scavenger 없이도 물 산화가 잘 일어날 수 있는 광전극 물질을 선택하거나 셀 전압에 영향을 적게 미치는 hole scavenger를 사용해야 한다.

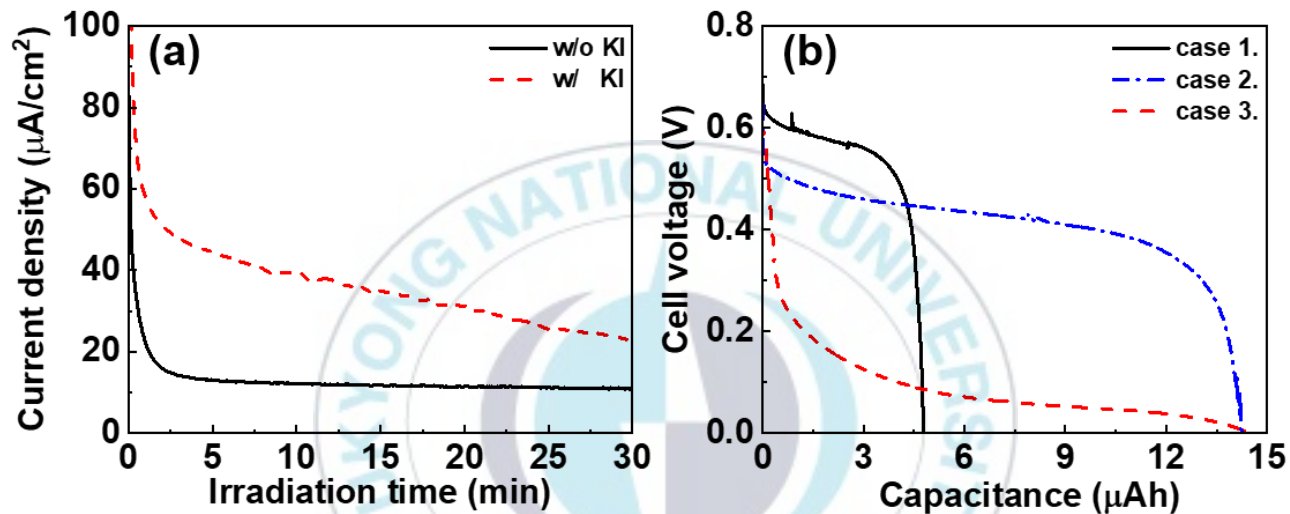


Figure 6. Effect of hole scavenger (HS) on photocharge (PC) and discharge (DC).
 (a) photocurrent collections, (b) discharge curves in different electrolyte conditions

(case 1) PC and DC in Li_2SO_4 , (case 2) PC in Li_2SO_4 with HS, DC in Li_2SO_4 , (case 3) PC and DC in Li_2SO_4 in HS
 (PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt foil, HS: 0.01M KI, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

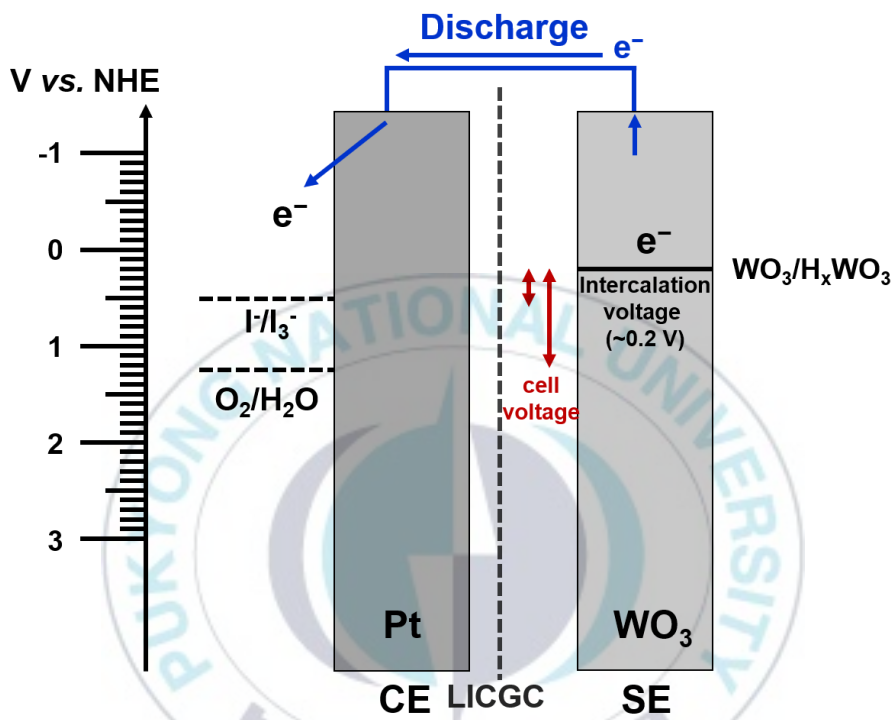


Figure 7. Redox voltages of I⁻/I₃⁻ and O₂/H₂O on Pt electrode and resulting cell voltages.

3.3.3 Organic compounds (4-CP, IPA)

Figure 8은 hole scavenger로써 유기 오염 물질을 첨가한 경우이다. Solar water battery의 광전극과 상대전극의 반응조는 산소의 교환을 원활하게 하기 위해 열린 시스템으로 구성되어 있다. 때문에 물질 첨가가 자유로운 특징이 있고, 이를 활용하여 오염물질을 첨가할 수 있다. 유기 오염물질의 경우 재사용이 가능한 것은 아니지만, 오히려 소모됨으로써 수처리의 장점을 가진다.

Figure 8(a)에서 광충전 시 첨가된 유기 오염물질은 홀에 의해 광분해되며, hole scavenger로 작용하여 광전류를 상승시킨다. 반면, Figure 8(b)에서 hole scavenger로 유기 오염물질을 사용한 경우 SO_3^{2-} 와 I^- 와는 달리 방전 과정에서 셀 전압이 크게 감소하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 4-cp와 IPA의 환원 전위가 약 0.8 ~ 0.9V vs. NHE로 sulfite나 iodide보다 더 큰 값을 가지고, 광충전시 광분해되어 농도가 감소되어 방전 시 영향을 덜 미치기 때문이다[13, 14]. 이처럼 hole scavenger 물질은 환원 전위가 산소의 환원 전위와 비슷하거나 큰 값을 갖는 물질로 선택하거나 산화 후 분해되어 방전 시 영향을 주지 않는 물질로 선택해야한다. Solar water battery는 PE, CE 전해질의 반응조가 개방되어 있기 때문에 지속적인 유기 오염물질의 첨가가 가능하고, 향상된 배터리 성능과 함께 수처리의 효과 또한 기대할 수 있다[15].

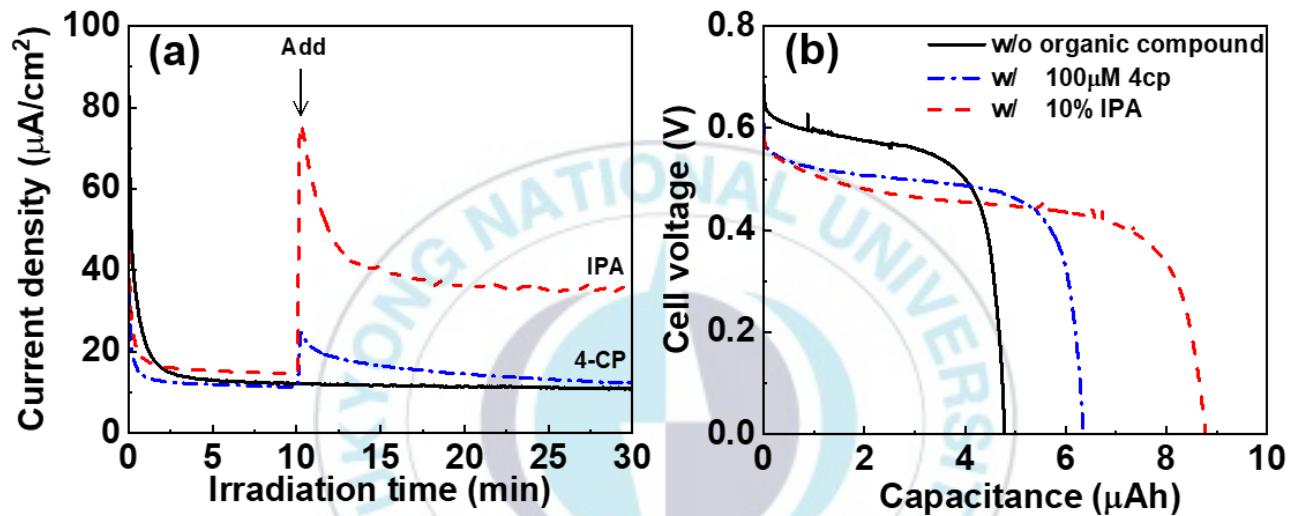
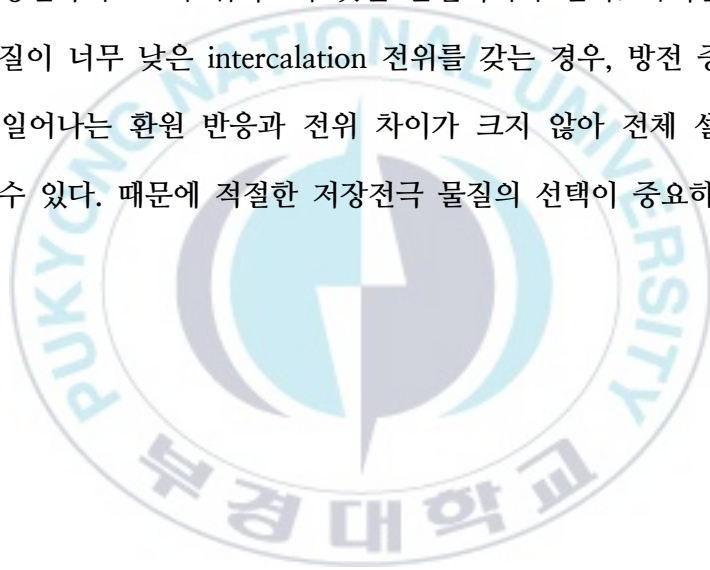


Figure 8. Effect of organic compounds as hole scavenger (HS).
 (a) photocurrent collections, (b) discharge curves in different HS

(PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt foil, HS: 100 μM 4-cp, 10 vol% IPA, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

3.4 저장전극의 종류에 따른 저장 용량 평가

저장전극은 광충전 시 생성된 광전자를 저장하는 역할을 하며, solar water battery의 용량과 셀 전압 결정에 중요한 요소이다. 광충전 과정에서 생성된 광전자를 잘 수용하기 위해 저장전극의 intercalation 전위는 광전극의 CB의 위치보다 낮은 물질이어야 한다. 하지만 저장전극의 물질이 너무 낮은 intercalation 전위를 갖는 경우, 방전 중 상대전극에서 일어나는 환원 반응과 전위 차이가 크지 않아 전체 셀 전압이 낮아질 수 있다. 때문에 적절한 저장전극 물질의 선택이 중요하다.



3.4.1 Tungsten trioxide

앞선 연구에서 저장 전극으로 사용되었던 WO_3 은 H^+ 또는 Li^+ 이온과 전자의 삽입에 의해 H_xWO_3 나 Li_xWO_3 의 형태로 전환되며, 방전에 의해 다시 원상태로 돌아오게 된다 ($\text{WO}_3 + xe^- + x\text{H}^+$ (또는 Li^+) \leftrightarrow H (또는 $\text{Li})_x\text{WO}_3$)[5]. Figure 9(a)는 WO_3 의 저장 용량을 알아보기 위한 방전 결과로, 광충전 과정에서 빛의 조사시간을 달리하여 실험을 진행하였다. Figure 9(b)의 결과 조사시간이 길어질수록 배터리의 용량은 늘어나지만 비례하지 않고 점점 포화되는 것을 볼 수 있다.

저장 용량 증가를 위해 WO_3 의 loading 양을 늘려 같은 시간 동안 빛을 조사하였다. Figure 10 에서 볼 수 있듯이 저장 물질의 양이 증가했을 때 광전류와 저장 용량 모두 증가하지만, 전극 물질을 2 배 증가시킨 것에 비해 저장 용량은 약 1.6 배 증가하였다. 이는 WO_3 의 높은 intercalation 전위가 방전 과정에서는 높은 셀 전압을 안정적으로 제공할 수 있지만, 광충전 과정에서는 전자가 저장될수록 band bending 이 일어나기 때문에 전자 전달의 구동력이 낮아져 전자 저장에 한계가 생긴다. 따라서 근본적인 저장 용량 증가를 위해 전극의 물질을 바꾸는 것은 불가피하다.

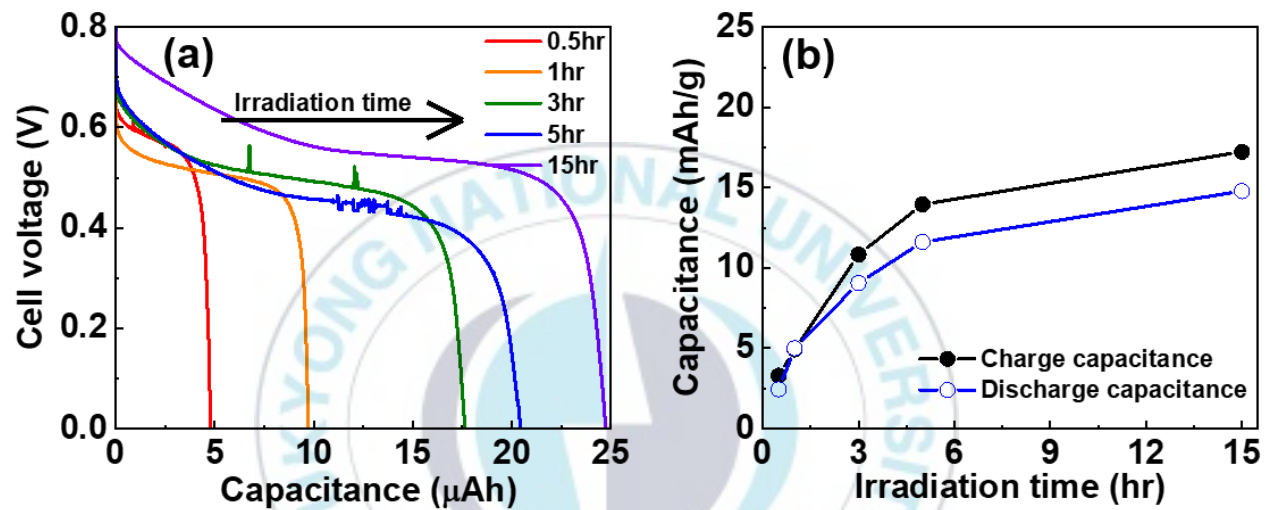


Figure 9. Capacitance of WO_3 with respect to light irradiation time. (a) discharge curves, (b) discharge capacitances with different light irradiation time

(PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

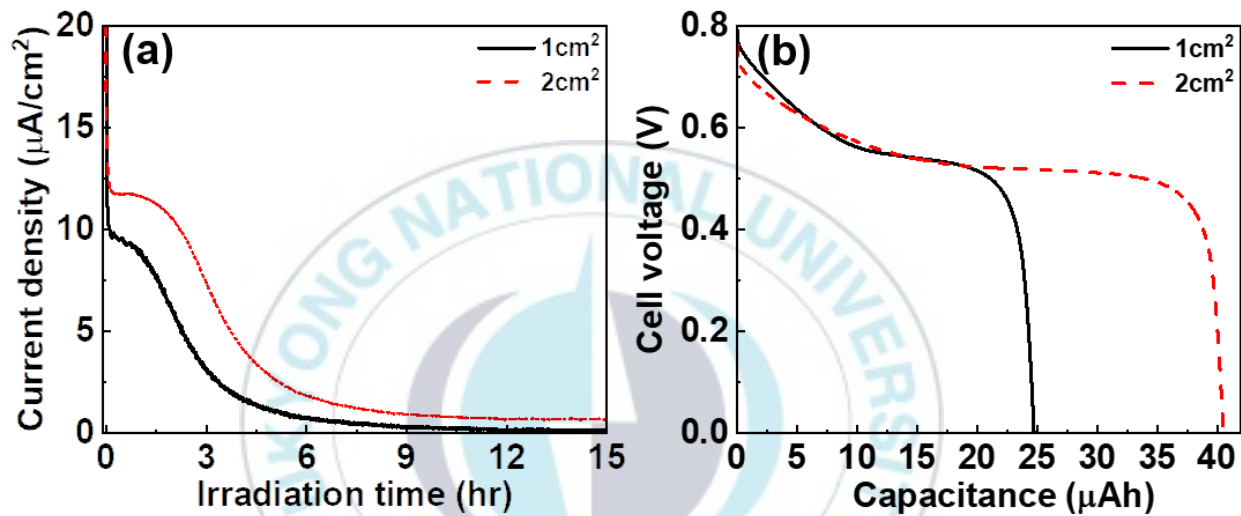


Figure 10. Capacitance change of WO_3 electrode according to loading amount.

(a) photocurrent collections, (b) discharge curves

(PE: TiO_2 , SE: WO_3 , CE: Pt foil, Electrolyte: $0.1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ pH3)

3.4.2 Prussian Blue Analogue

WO₃를 대체할 만한 전극 물질로 Prussian blue (PB)를 선택하였다. PB는 격자 내 이온이 삽입될 수 있는 위치가 많으며, 가역적인 특성을 갖는다. 또한 PB의 intercalation 전위는 0.4V vs. NHE로 WO₃보다 양의 값을 갖기 때문에 약간의 셀 전압의 감소가 있을 수 있지만, 광전자의 CB와의 전압차이가 증가되므로 광전자의 전달이 더 용이할 것으로 기대된다[16, 17].

합성된 PB는 Na, Fe 기반으로 NaFe-PB로 명명하였다. Figure 11(a, b)의 SEM 촬영 결과 합성된 NaFe-PB는 500nm에서 1 μ m 로 결정성이 높은 나노 큐브 형태를 가지며, Figure 11(c)의 XRD 결과, NaFe-PB는 cubic 형태의 Fm3m (#225)의 격자를 갖는 NaFe-PB의 고유 결정 구조를 갖는 것을 확인하였다. Figure 11(d)의 EDS 분석 결과, 합성된 NaFe-PB는 Na_{0.79}Fe_{1.83}(CN)₆·2.48(H₂O)의 화학식을 갖는 것을 알 수 있다.

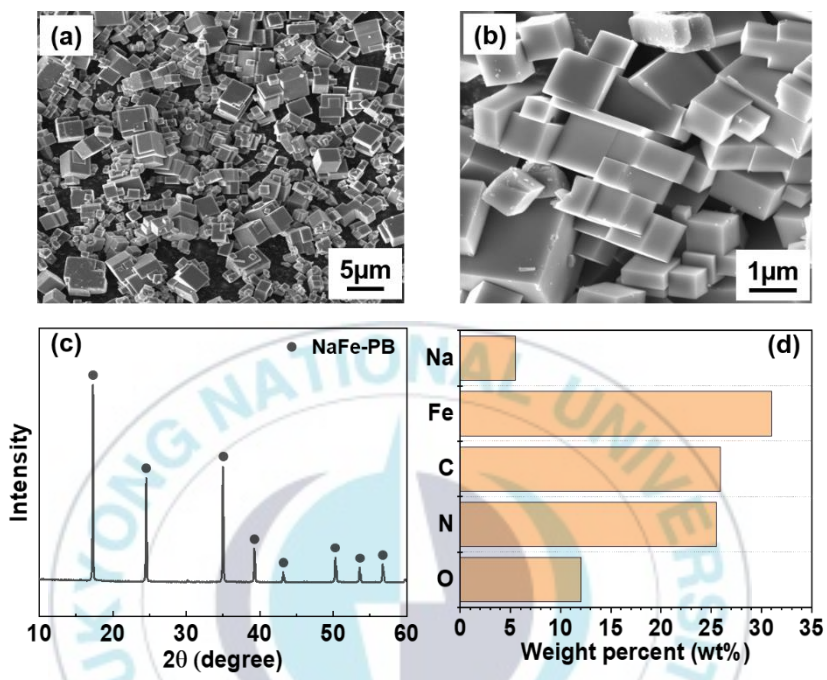


Figure 11. Characterizations of NaFe-PB.
 (a, b) SEM, (c) XRD pattern, (d) Elemental analysis.

Figure 12 는 WO_3 와 NaFe-PB 의 저장전극으로써 성능을 비교한 결과이다. Figure 12(a)의 광충전 그래프에서 볼 수 있듯이 광전류는 저장전극으로 WO_3 를 사용했을 때 보다 NaFe-PB 를 사용했을 때 약 2 배 상승한다. 이는 Figure 13 의 도식에서 확인할 수 있듯이 NaFe-PB 의 intercalation 전위가 WO_3 보다 양의 값을 갖기 때문에 TiO_2 의 CB 와 전위차가 커져 광전자의 전달이 더 잘 일어나기 때문이다. 또한, 장시간 광조사를 하였을 때 WO_3 의 경우 광전류가 약 1.5 시간 이후 급격히 감소한다. 하지만 NaFe-PB 의 경우 약 7 시간까지 광전류가 생성되는 것을 볼 수 있다. 이는 NaFe-PB 의 저장 용량이 WO_3 에 비해 매우 큰 것을 의미하며, 이후의 급격한 광전류의 감소는 NaFe-PB 가 포화되었음을 의미한다.

Figure 12(b)는 광충전에 의해 전달된 광충전 용량(C)과 방전 용량(DC)을 광조사 시간에 따라 나타낸 것으로, NaFe-PB 의 광충전 용량이 WO_3 에 비해 크게 향상되었으며 광조사 시간에 따라 증가되는 것을 볼 수 있다. 하지만 15 시간의 광충전 후 방전 용량이 급감하는 불안정한 충/방전 효율 또한 나타나는데, 이는 삽입되는 Li^+ 이온에 비해 NaFe-PB 의 격자 공간이 크기 때문에 이온이 안정적으로 고정되지 않고 탈리가 쉽게 일어나는 것으로 추측된다.

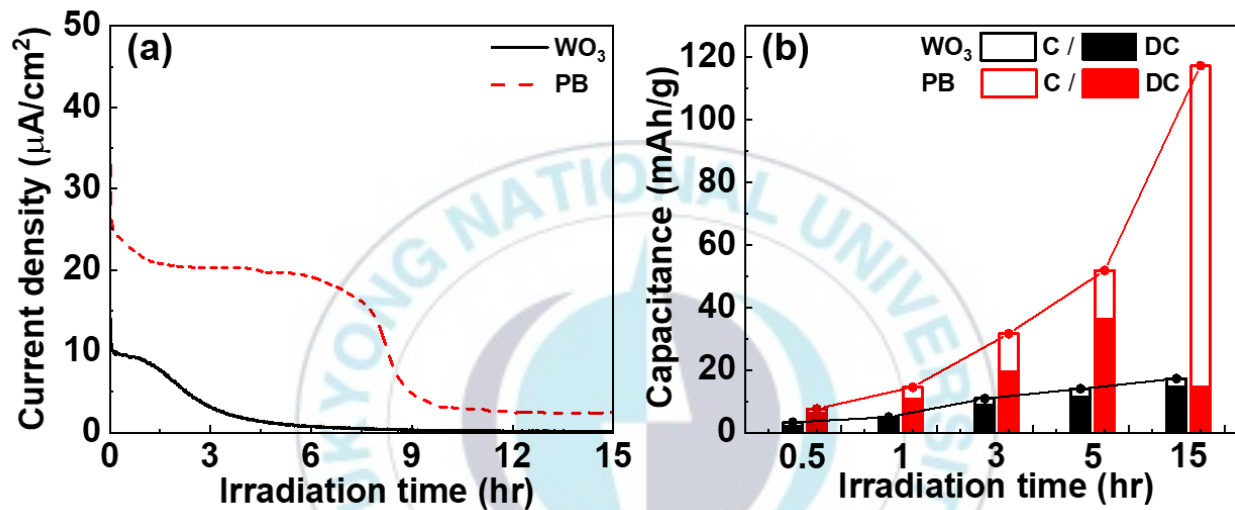


Figure 12. Comparison of WO_3 and NaFe-PB as storage electrodes at Li^+ ion.
 (a) photocurrent collections, (b) discharge capacitances with different light irradiation time

(PE: TiO_2 , CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M Li_2SO_4 pH3)

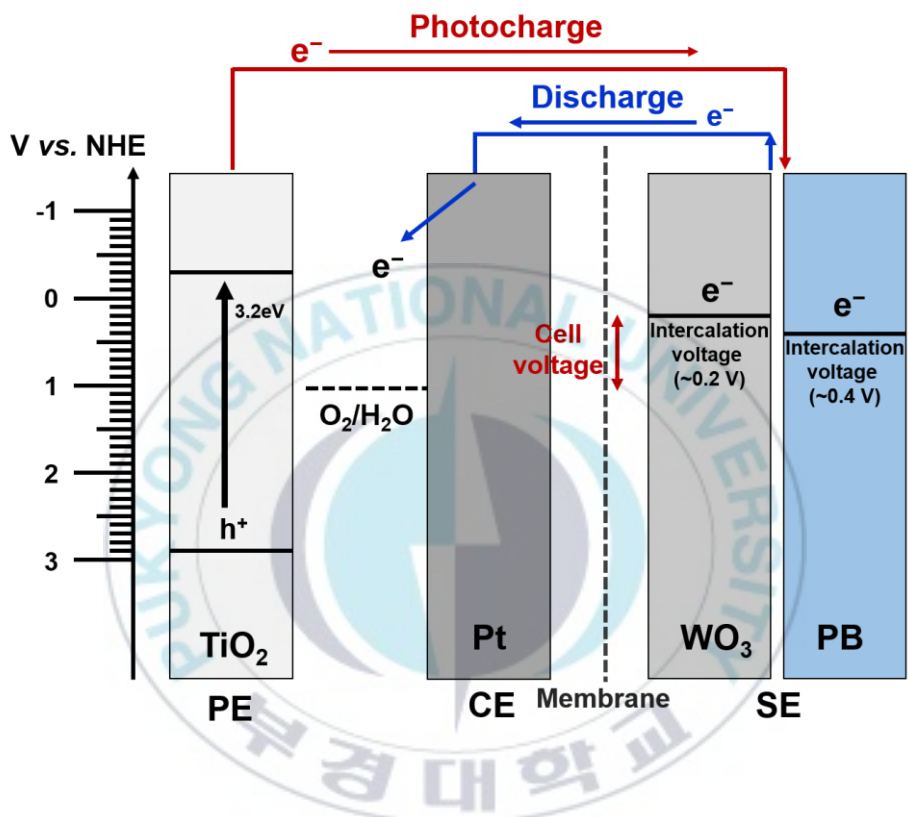


Figure 13. Intercalation voltages of WO_3 and NaFe-PB.

NaFe-PB 에 삽입 이온의 영향을 알아보기 위해 cyclic voltammetry(CV)를 측정하였다. Figure 14 에서 Na⁺는 명확한 산화환원 peak 가 나타나며, Li⁺는 전체적으로 완만한 형태를 보인다. 반면 K⁺는 명확한 한 쌍의 peak 를 가지지만 전류가 잘 흐르지 않는다. 이는 합성한 NaFe-PB 에 이온이 삽입될 때 이온 크기가 영향을 미치는 것을 나타낸다. 이온의 크기가 큰 K⁺은 NaFe-PB 의 격자에 삽입 자체가 어렵기 때문에 전류가 잘 흐르지 않으며, Li⁺과 Na⁺ 모두 NaFe-PB 격자내 삽입은 쉽지만 적절한 크기를 갖는 Na⁺ 이온이 존재할 때 더 안정적으로 저장되는 것을 알 수 있다[18].

Figure 15 는 Li⁺과 Na⁺이온을 자세히 비교하기 위해 전해질을 Na₂SO₄ 로 바꾸어 15 시간 동안 광충전/방전 한 결과로, 광충전 시 광전류는 큰 차이가 없지만 방전 시 Li⁺ 이온을 삽입했을 때 보다 Na⁺ 이온을 삽입하였을 때 더 안정적인 셀 전압과와 향상된 용량 (72.393 mAh/g)을 나타냈다. 이는 NaFe-PB 에 삽입 이온으로 Li⁺ 보다 Na⁺ 이온이 더 적절한 것을 의미한다.

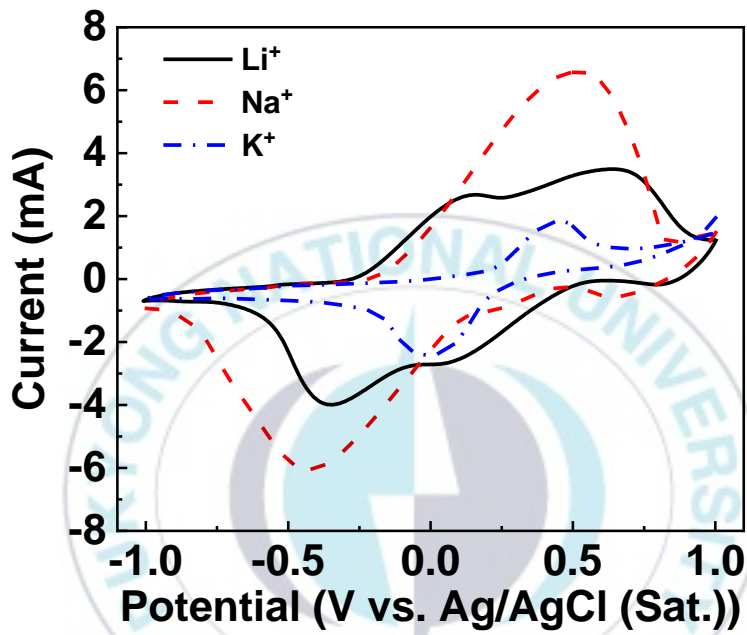


Figure 14. Cyclic voltammograms with NaFe–PB storage electrode using different itinerant cations.

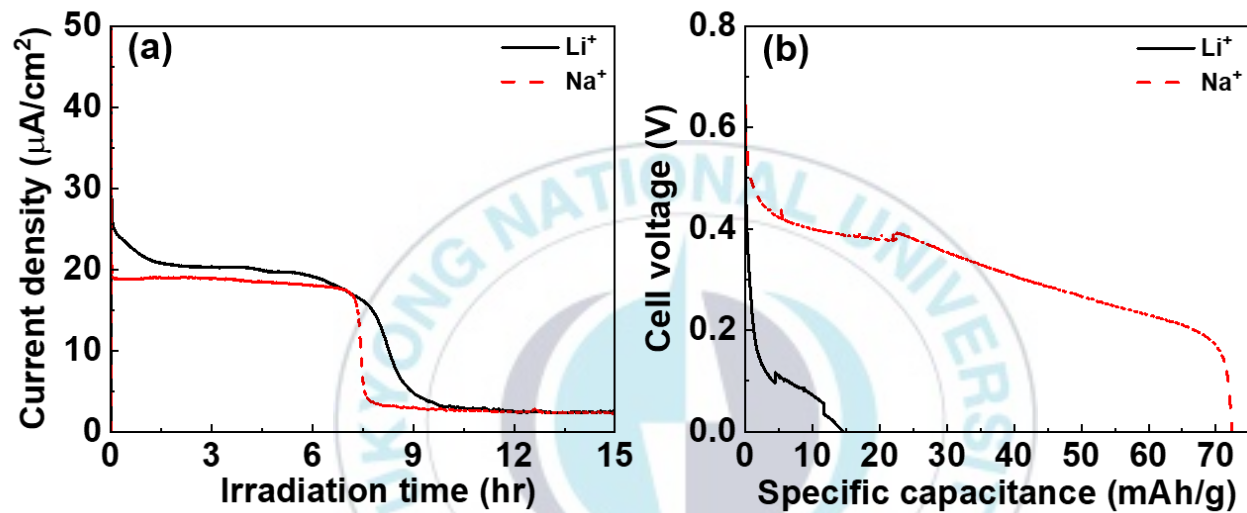


Figure 15. Capacitance change with NaFe-PB after 15hr of photocharge in Li_2SO_4 and Na_2SO_4 .

(a) photocurrent collections, (b) discharge curves

((PE: TiO_2 , SE: NaFe-PB, CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M pH3)

한편 Figure 16 은 NaFe-PB 와 WO_3 에 Na^+ 이온을 삽입시키는 경우에 대해 광조사 시간을 달리하여 비교한 결과로, 저장 물질의 단위 질량 당 저장 용량은 NaFe-PB 가 WO_3 보다 월등히 크다. 하지만 셀 전압이 일정한 WO_3 와 달리 NaFe-PB 는 조사시간이 길어질수록 셀 전압이 증가하는 경향을 보인다. 이는 $\text{WO}_3 \leftrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ 의 반응이 약 0.2V vs. NHE 에서 일정하게 일어나는 반면, NaFe-PB 격자에 Na^+ 이온이 탈/삽입되는 반응은 0.4V vs. NHE 정도로, 이 값은 구조내 이온이 포화되어 있을 때 최대로 낼 수 있는 전압이다. Figure 16(b)에서 볼 수 있듯이, NaFe-PB 가 포화된 7, 15 시간 이후에서는 0.4V 의 평평한 셀 전압 구간(plateau)이 관찰되지만 그보다 작은 조사시간 (0.5, 1, 3, 5 시간)에서는 plateau 가 관찰되지 않는다. 또한 Figure 16(c, d)에서 볼 수 있듯이 Na^+ 이온을 삽입한 경우에도 광조사 시간이 길어질수록 충/방전 용량의 차이가 있지만 그 차이가 Li^+ 이온을 삽입했을 때 보다 크지 않고, 단위 질량 당 저장 용량 또한 WO_3 보다 NaFe-PB 가 더 크다. 이는 Na_2SO_4 전해질을 사용하였을 때 NaFe-PB 는 많은 양의 이온을 안정적으로 저장할 수 있음을 나타낸다. 다시 말하면, NaFe-PB 의 intercalation 전위가 WO_3 보다 낮기 때문에 광전류와 저장 용량의 향상이 가능하지만, 셀 전압에서 감소를 야기하기 때문에 이에 대한 극복이 추가적으로 필요하다.

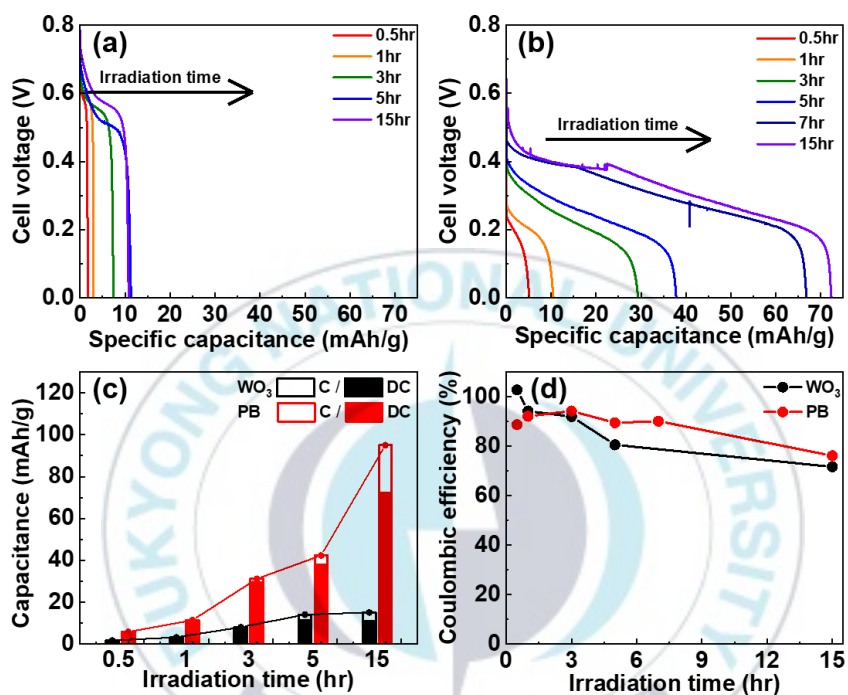


Figure 16. Comparison of WO_3 and NaFe-PB as storage electrodes at Na^+ ion. discharge curves of (a) WO_3 and (b) NaFe-PB as storage electrodes, (c) discharge capacitances with different light irradiation time, (d) coulombic efficiency with different storage electrodes (PE: TiO_2 , CE: Pt foil, Electrolyte: $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ pH3)

광충전과 방전 후의 NaFe-PB 의 변화를 확인하기 위해 XRD 와 XPS 분석을 하였다. Figure 17(a, b)의 XRD 결과에서 cubic 형태의 NaFe-PB 가 광충전 후 rhombohedral 형태로 바뀌며, 방전 후 다시 cubic 의 형태로 바뀌는 것을 확인하였다. 이는 충/방전에 따라 NaFe-PB 의 격자 안에 Na^+ 이온의 탈/삽입이 가역적으로 일어나는 것을 나타낸다[19, 20]. Figure 17(c, d)는 광충전과 방전 후의 NaFe-PB 의 결합 에너지를 확인하기 위한 XPS 의 결과로, Figure 17(c)의 광충전 과정에서 Na^+ 이온이 NaFe-PB 격자에 삽입되어 Na^+ 1s 의 peak 와 결합 에너지가 증가하고 방전 후 다시 광충전 전과 같은 상태로 돌아오는 것을 확인할 수 있다. 한편, Figure 17(d)의 Fe 2p 결과는 광충전 됨에 따라 결합 에너지가 강해지는 것을 볼 수 있는데, 이는 환원될수록 전자가 많이 존재하여 결합 에너지가 작아지는 XPS 의 결과와 반대된다. 이 결과는 Fe^{3+} 일 때 받는 가리움 효과가 Na^+ 의 삽입 후 Fe^{2+} - Na^+ 상태일 때 받는 가리움 효과보다 크기 때문으로 해석된다. 주기율표 상 3 주기의 Na 는 4 주기의 Fe 보다 핵과 전자사이의 거리가 가깝고, 전자의 분포가 적다. 따라서 Na 의 핵이 전자를 당기는 힘이 Fe 보다 강하기 때문에 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} - Na^+ 로 환원되었지만 결합 에너지는 더 강해지는 것을 볼 수 있다. Fe 2p peak 또한 방전 후 광충전 전과 같은 상태로 돌아온다. 이를 통해 NaFe-PB 의 가역적인 특성을 다시 확인할 수 있다.

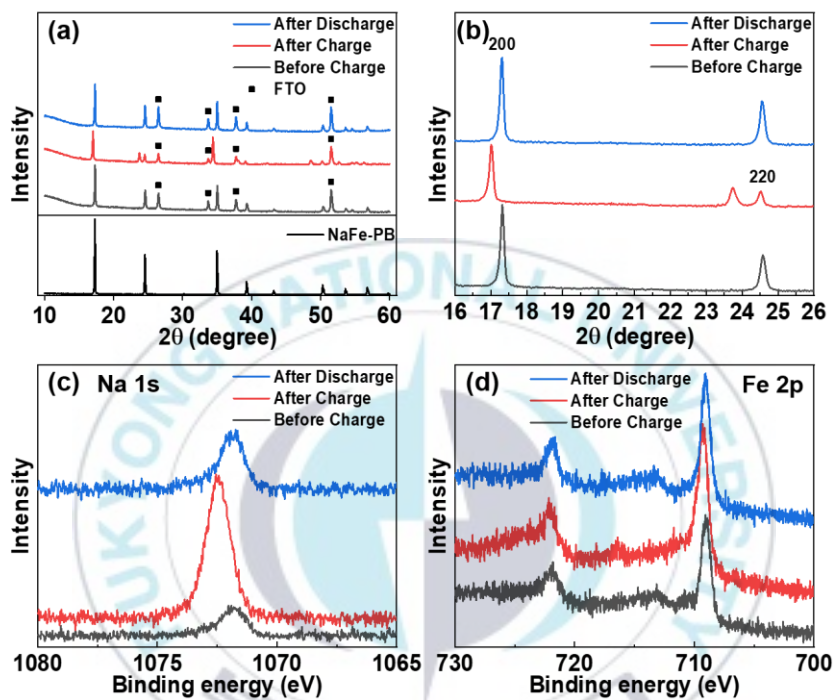


Figure 17. Characterization of NaFe-PB before and after photocharge/discharge.

(a, b) XRD patterns and (c, d) XPS curves (Na 1s, Fe 2p)

NaFe-PB 도 3.4.1 절과 같이 저장 용량을 증가시키기 위해 전극에 코팅되는 NaFe-PB 의 loading 양을 증가시켰다. Figure 18 에서 볼 수 있듯이, 광충전 과정에서 전자가 포화되는 시간이 1cm^2 의 NaFe-PB 에서는 약 7 시간이면 loading 양을 두배로 증가시킨 2cm^2 의 NaFe-PB 에서는 약 16 시간 정도로, 2 배 이상 늘었으며, 방전 용량 또한 2 배 이상 증가하였다. 이는 더 높은 광전류를 생성하는 광전극을 사용하더라도 충분한 전자를 저장할 수 있으며 낮시간의 태양에너지를 최대로 활용할 수 있음을 나타낸다.

마지막으로 Figure 19 에서 구성요소 별로 가장 적합한 소재를 모두 적용한 solar water battery 의 cycle 능력을 확인하였다. 광전극, 저장전극, 상대전극으로 각각 TiO_2 , NaFe-PB 그리고 Pt foil 을 사용하였고, 전해질로 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용한 최적화된 solar water battery 는 총 10 번의 반복 실험동안 coulombic 효율을 96% 이상으로 유지하는 좋은 내구성을 가지며 안정적인 광충전/방전 특성을 나타낸다.

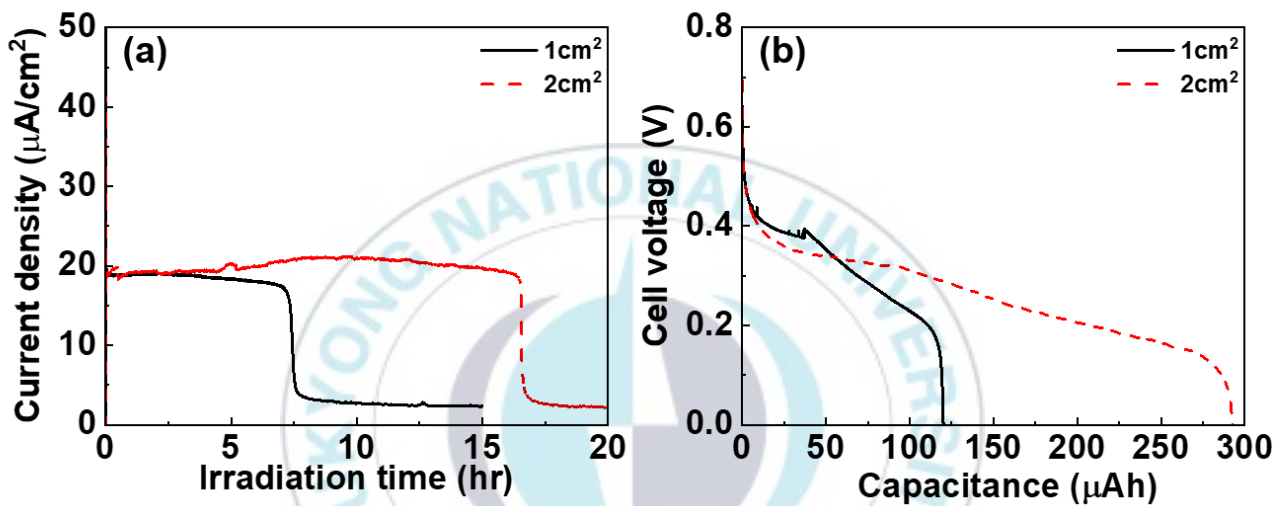


Figure 18. Comparison of NaFe-PB according to loading amount.

(a) photocurrent collections, (b) discharge curves

(PE: TiO₂, SE: NaFe-PB, CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M Na₂SO₄ pH3)

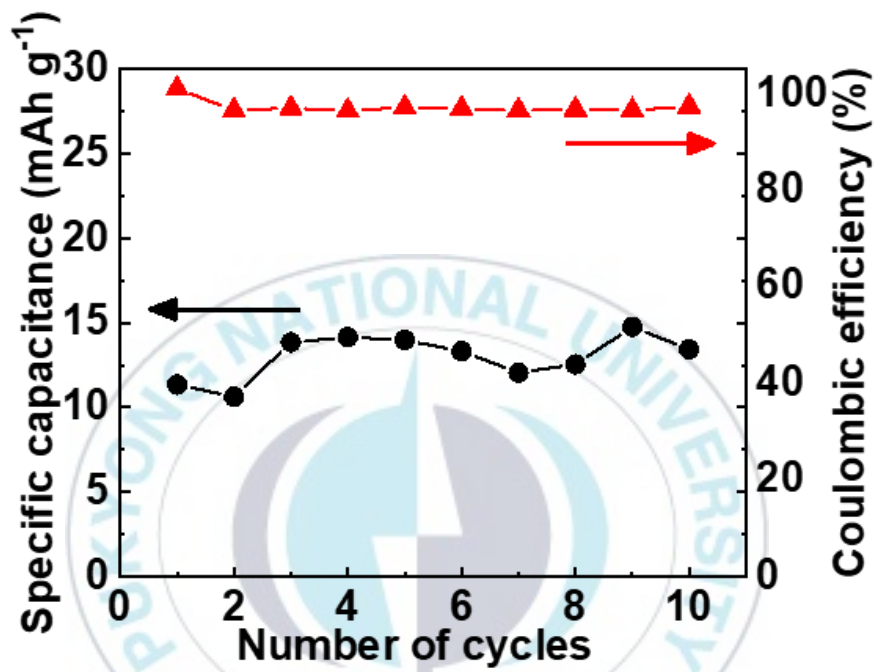


Figure 19. Photocharge/discharge cycle performance of solar water battery.

(PE: TiO₂, SE: NaFe-PB, CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1M Na₂SO₄ pH3, photocharge time: 1hr)

III. 결론

무한하고 깨끗한 에너지 자원인 태양에너지를 활용하는 Solar Water Battery는 태양빛에 의한 물의 산화 환원 반응을 기본으로 하는 PEC cell과 하나의 장치에서 태양에너지의 전환과 저장을 동시에 가능하게 하는 SPEES 시스템을 결합시킨 새로운 시스템이다. 이 시스템은 추가적인 외부 전압이 필요하지 않고 오직 태양 빛만을 에너지원으로 사용하는 친환경 시스템이다.

본 연구에서는 solar water battery의 구성 요소들을 변화시켜 각 요소들의 특성이 광전환 효율, 저장 용량, 방전 특성 등에 미치는 영향을 확인하였다. 과전압을 줄여 높은 셀 전압을 안정적으로 출력하기 위해 Pt 상대전극은 큰 면적을 갖는 것이 좋으며, 태양에너지 변환 효율을 높이기 위해 광전극 물질은 높은 CB를 갖고, 물 산화가 잘 일어나는 물질이어야 한다. 비교한 물질로는 TiO_2 가 가장 적절하지만 이는 큰 밴드갭 에너지를 가져 가시광 흡수율이 낮기 때문에 개선이 필요하다. 저장전극은 적절한 intercalation 전위를 갖는 물질을 선택해야 광전자의 전달이 용이하며 저장 용량과 셀 전압을 높일 수 있다. 좋은 전극 물질 후보로 제시된 PB는 매우 큰 저장 용량을 갖지만 WO_3 보다 낮은 셀 전압을 갖기 때문에 이에 대한 개선이 요구된다.

비교된 소재들 중 가장 적합한 구성(TiO_2 : NaFe-PB : Pt foil)에서 15시간동안의 광 조사 후의 방전 용량이 72.393 mAh/g으로 향상하였으며, 저장전극 물질의 코팅 양을 증가시켜 기존의 시스템의 약 2시간 정도의 짧은 광충전 시간을 16시간 이상 가능하게 하여 낮 시간의 태양에너지를 최대로 활용할 수 있게 하였다. 또한 hole scavenger를 사용하여 광전류를 증가시켜 저장 용량을 늘리는 방법에서, 방전 과정 중 셀 전압을 낮추는 sulfite (SO_3^{2-})와 redox couple (I^-/I_3^-)과는 달리 open system을 활용할 수 있는 유기 오염물질을 첨가한 경우 오염물질이 광 분해됨에 따라 광전류의 증가와 저장 용량의 증가를 보여주었다. 게다가 SO_3^{2-} 와 I^- 와는 달리 유기 오염물질은 셀 전압에 영향을 크게 미치지 않아 셀 전압을 높게 유지하기 위한 별도의 세척 과정이 불필요하다. 이처럼 유기 오염물질을 시스템의 성능을 높이는 방법으로 활용하여 수 처리의 효과 또한 기대할 수 있다.

이 평가들을 바탕으로 solar water battery의 각 구성요소들을 더욱 개선시킨다면 높은 태양광전환 효율과 큰 저장 용량을 갖는 친환경 에너지 저장 시스템의 활용이 가능해질 것으로 기대한다.

IV. 참고문헌

- [1] Mingzhe Yu, William D. McCulloch, Zhongjie Huang, Brittany B. Trang, Jun Lu, Khalil Amine, Yiying Wu (2016), Solar-powered electrochemical energy storage: an alternative to solar fuels, *J. Mater. Chem. A*, 4, 2766-2782, RSC.
- [2] Bruce Dunn, Haresh Kamath, Jean-Marie Tarascon (2011), Electrical energy storage for the grid: A battery of choices, *Science*, 334, 928-935, SCIENCE.
- [3] Weston A. Hermann (2006), Quantifying global exergy resources, *Energy*, 31, 1685-1702, ELSEVIER.
- [4] Oktoviano Gandhi, Dhivya Sampath Kumar, Carlos D. Rodríguez-Gallegos, Dipti Srinivasan (2020), Review of power system impacts at high PV penetration Part I: Factors limiting PV penetration, *Solar Energy*, 210, 181-201, ELSEVIER.
- [5] Gonu Kim, Misol Oh, Yiseul Park (2016), Solar-rechargeable battery based on photoelectrochemical water oxidation: Solar water battery, *Scientific Reports*, 6, 33400-33408, NPG.
- [6] Jeongsuk Seo, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Takashi HisatomiNaoya Shibata, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen (2015), Mg-Zr cosubstituted Ta₃N₅ photoanode for lower-onset-potential solar-driven photoelectrochemical water splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, 137,

12780-12783, ACS.

[7] Li-Ping Wang, Peng-Fei Wang, Tai-Shan Wang, Ya-Xia Yin, Yu-Guo Guo, Chun-Ru Wang (2017), Prussian blue nanocubes as cathode materials for aqueous Na-Zn hybrid batteries, *J. Power Sources.*, 355, 18-22, ELSEVIER.

[8] Wonyong Choi (2003), Studies on TiO₂ photocatalytic reactions, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14, 1011-1022, 한국공업화학회.

[9] Jiangtian Li, Nianqiang Wu (2015), Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.*, 5, 1360-1384, RSC.

[10] Yiseul Park, Wooyul Kim, Hyunwoong Park, Takashi Tachikawa, Tetsuro Majima, Wonyong Choi (2009), Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, 91, 355-361, ELSEVIER.

[11] Wei Deng, Huilei Zhao, Fuping Pan, Xuhui Feng, Bahngmi Jung, Ahmed Abdel-Wahab, Bill Batchelor, Ying Li (2017), Visible-light-driven photocatalytic degradation of organic water pollutants promoted by sulfite addition, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 13372-13379, ACS.

[12] Kristina Wedege, Dowon Bae, Wilson A. Smith, Adélio Mendes, Anders Bentien (2018), Solar redox flow batteries with organic redox couples in aqueous electrolytes: a minireview, *J. Phys. Chem. C*, 122, 25729-25740, ACS.

- [13] Si-Wen Xie, Shuang Chen, Zhao-Qing Liu, Chang-Wei Xu (2011), Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 882-888, ESG.
- [14] Athanasios V. Kolliopoulos, Dimitrios K. Kampouris, Craig E. Banks (2015), Indirect electroanalytical detection of phenols, *Analyst*, 140, 3244-3250, RSC.
- [15] Kashif Naeem, Feng Ouyang (2013), Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Environ. Sci.*, 25, 399-404, JES.
- [16] Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan, Yinzhu Jiang (2018), Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries, *iScience*, 3, 110-133, CellPress.
- [17] Kuanping Gong (2015), Vertically-aligned sandwich nanowires enhance the photoelectrochemical reduction of hydrogen peroxide: Hierarchical formation on carbon nanotubes of cadmium sulfide quantum dots and Prussian blue nanocoatings, *J. Colloid Interface Sci.*, 449, 80-86, ELSEVIER.
- [18] Satyajit Phadke, Roman Mysyk, Mérièm Anouti (2020), Effect of cation (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes, *J. Energy Chem.*, 40, 31-38, ELSEVIER.
- [19] Ya You, Xing-Long Wu, Ya-Xia Yin, Yu-Guo Guo (2014), High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-

temperature sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1643-1647, RSC.

[20] Lan Li, Ping Nie, Yubo Chen, Jie Wang (2019), Novel acetic acid induced Na-rich Prussian blue nanocubes with iron defects as cathodes for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 7, 12134-12144, RSC.

