(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월12일
(11) 등록번호 10-2055409
(24) 등록일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
H01L 31/032 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0224 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0088120
(22) 출원일자 2018년07월27일
심사청구일자 2018년07월27일
(56) 선행기술조사문헌
CN105803476 B*
KR101839819 B1*
Xie et al.: "Bi-functional ferroelectric BiFeO3 passivated BiVO4 photoanode for efficient and stable solar water oxidation", Nano Energy 31 (2017) p28-p36 (2016.10.25)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
타예베솔타니
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

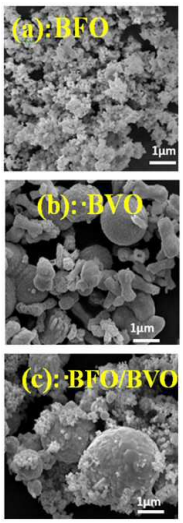
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 **n형 반도체-p형 반도체 헤테로 접합 포토애노드 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 n형 반도체-p형 반도체 헤테로 접합 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 포토애노드는 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체층을 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 안정한 광전류 및 향상된 IPCE를 나타낼 수 있고, 최대 2400초 동안 시뮬레이션된 태양광에 지속적으로 노출되더라도 초기 대비 92%의 광전류 밀도를 유지할 수 있어 장기 안정성까지 개선시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/042 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345283364
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역대학우수과학자지원사업(1년~5년)
연구과제명 금속 도핑된 비스무스바나듐산화물 광촉매의 개발과 광전기적 응용가능성 분석
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2018.06.01 ~ 2019.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재층;

n형 반도체층; 및

기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층;을 포함하는 포토애노드로서,

p형 반도체층은 2층 이상의 다층이고,

포토애노드는 하기 일반식 1 내지 3을 만족하는 것인, 포토애노드:

[일반식 1]

$B_{n+p} \leq 2.3$

B_{n+p}는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다;

[일반식 2]

$\tau_1 \leq 10.0$

τ_1는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도 시 상수(단위: 초)이다;

[일반식 3]

$IPCE_1 \leq 25$

$IPCE_1$는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 ㎚의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

n형 반도체층은 비스무스바나데이트($BiVO_4$)를 포함하는 포토애노드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

p형 반도체층은 비스무스페라이트($BiFeO_3$)를 포함하는 포토애노드.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 포토애노드를 포함하는 PEC 셀.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 포토애노드;

캐소드; 및

상기 포토애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질층을 포함하는 광전소자.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 포토애노드의 제조방법으로서,

기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 코팅하여 p형 반도체층을 형성하는 단계를 포함하는 포토애노드의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

n형 반도체층은 기재층을 n형 반도체 전구체 용액에 투입하여 수열 성장시켜 얻어진 것인 포토애노드의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

p형 반도체층은 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 스핀코팅하고 하소하여 형성된 것인 포토애노드의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

p형 반도체층은 스핀코팅 및 하소 과정을 2회 이상 반복하여 2 이상의 다층으로 이루어진 포토애노드의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 n형 반도체-p형 반도체 헤테로 접합 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] Bi_2WO_6, Bi_2MoO_6, BiOX (X = Br, I) 및 $CaBi_2O_4$와 같은 다양한 Bi계 가시광 감응형 광촉매 재료 중에서, 단결정 비스무스바나데이트($BiVO_4$;이하 'BVO')는 최근 좁은 밴드갭(2.3 eV), 열역학 H_2 발생 전위(0 eV vs. RHE)에 매우 가까운 유리한 밴드갭 위치, 비독성 및 광화학적 안정성으로 인해, 태양 에너지 변환 기술에 적용하기 위한 광촉매 재료로 상당한 주목을 받고 있다.

[0003] 그러나, 단일 BVO를 광촉매로 적용할 경우, AM 1.5G 조명 하에서 1.23 V(vs. RHE)의 전위(Potential)를 인가하였을 때 PEC 물분해 셀에서의 BVO 포토애노드(photoanode)에 대한 최대 물 산화 광전류 밀도는 1.0 mA/cm^2 이하이므로, 광촉매 성능이 떨어진다.

[0004] 이는, 단일 BVO는 광포집(light-harvesting) 능력이 비교적 낮고, 표면 결함(surface defects) 및 광부식(photocorrosion)으로 인하여 광유도된(photoinduced) 전자-홀(electron-hole)의 신속한 재결합(recombination)이 발생하며, 느린 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER) 역학에 의한 큰 과전위로 인해 7.5 mA/cm^2의 이론값보다 훨씬 낮다.

[0005] BVO의 광전기화학 물분해(photoelectrochemical water splitting; 이하 'PEC 물분해') 성능을 향상시키는 새로

운 전략 중 하나는 광생성된(photogenerated) 전자-홀 쌍의 재결합 속도를 억제 또는 최소화하거나, n형 타입의 BVO를 BVO/WO_3, BVO/CuO_x, BVO/Ag_3PO_4, BVO/BiOCl 또는 $BVO/InVO_4$와 같이 적절한 밴드 전위의 반도체와 결합하여 헤테로 접합(heterojunctions)을 형성하는 것이다.

[0006] 헤테로 접합은 적절한 밴드 구조, 우수한 전도성 및 우수한 화학적 안정성을 가진 적절한 반도체가 선택되면 태양광 물분해용 포토애노드와 같이 광범위한 응용을 제공할 수 있다.

[0007] BVO와 마찬가지로, 다중강성(multiferroic) 비스무스페라이트($BiFeO_3$; 이하 'BFO') 기반의 산화물은 우수한 가시광 흡광도(밴드갭 에너지: 약 2.1 eV), 고유 전기 분극 필드(약 90 $\mu C/cm^2$), 광 캐리어의 효과적인 분리, H_2 생산에 적합한 적절한 밴드 가장자리 위치 및 무독성 및 저비용 특성을 가지므로, PEC 물분해용 포토애노드 재료로 관심을 받고 있다.

[0008] BFO는 또한 합성 방법에 근거한 n형 또는 p형 거동을 나타내었다.

[0009] n형 또는 p형 BFO 및 n형 BVO의 결합은 헤테로 접합 계면에서 내부 전계(inner electric field)를 생성하기 때문에, PEC 성능, 광촉매, 광전자(optoelectronic) 및 가스 센서와 같이 다양한 애플리케이션을 크게 향상시키는 시너지 효과를 제공할 수 있다.

[0010] 그러나, 상기 이점에도 불구하고, BVO와 BFO를 함께 적용한 포토애노드에 대해서는 아직 연구가 미미하므로, 이에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1703051호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체층을 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 안정한 광전류 및 향상된 IPCE를 갖는 포토애노드를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0013] 기재층 상에 n형 반도체층을 제조하기 위한 유망하고 간단한 합성 경로 중 하나로서 새로운 수열합성법을 제공하는 데에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서, 기재층; n형 반도체층; 및 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층;을 포함하는 포토애노드로서, 상기 포토애노드는 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드를 제공한다.

[0015] [일반식 1]

[0016] $B_{n+p} \leq 2.3$

[0017] 상기 B_{n+p}는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

[0018] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토애노드를 포함하는 PEC 셀을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토애노드; 캐소드; 및 상기 포토애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질층을 포함하는 광전소자를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 코팅하여 p형 반도체층을 형성하는 단계를 포함하되, 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층을 포함하는 포토애노드는, 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드의 제조방법을 제공한다.

[0021] [일반식 1]

[0022] $B_{n+p} \leq 2.3$

[0023] 상기 B_{n+p}는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 포토애노드는 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체층을 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 안정한 광전류 및 향상된 IPCE를 나타낼 수 있고, 최대 2400초 동안 시뮬레이션된 태양광에 지속적으로 노출되더라도 초기 대비 92%의 광전류 밀도를 유지할 수 있어 장기 안정성까지 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 BFO 자성 나노 입자, BVO 나노 입자, BFO/BVO 나노복합체의 주사전자현미경(scanning electrochemical microscopy; 이하 'SEM') 이미지를 나타낸 도면이다.

도 2는 BFO(도 2a), BVO(도 2b) 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드(도 2c)의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 3은 BFO 포토에노드(도 3a), BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드(도 3b 및 c)의 투과전자현미경(transmission electron microscope; 이하 'TEM') 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 X선 회절(X-ray diffraction; 이하 'XRD') 패턴(도 4a), 자외선-가시광선 확산 반사 스펙트럼(UV-Vis diffuse reflectance spectra; 이하 'UV-Vis DRS')(삽도: BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합의 추정된 밴드갭)(도 4b) 및 BFO, BVO 및 BFO/BVO의 라만 스펙트럼(도 4c)을 나타낸 도면이다.

도 5는 Bi4f(도 5a), O1s(도 5b), Fe2p(도 5c) 및 V2p(도 5d)의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; 이하 'XPS') 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6은 AM 1.5G 조명 하에서(100 $mWcm^{2}$), 비다공성 BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 물의 산화를 위한 PEC 특성을 나타낸 것으로서, 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4, pH 6.5) 하에서 0.2 ~ 1.0 V(vs. Ag/AgCl) 범위의 전위를 인가하였을 때 스캔된 파쇄광(Chopped-light) 선형 훑음 전압-전류법(linear sweep voltammetry; 이하 'LSV') 곡선(도 6a), 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4, pH 6.5) 하에서 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 광전류 안정성 테스트 결과(도 6b) 및 파쇄광 조사 하에서 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 전류측정(Amperometric) I-t 곡선(도 6c)을 나타낸 도면이다.

도 7은 BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에 대한 광전류-시간 의존성의 정규화 플롯(Normalized plots)(도 7a)(삽도: 파쇄광 조사 하에서 1.0 V의 전위를 인가하였을 때 일반적인 광전류 과도 응답 곡선), 0.1 Hz ~ 10 kHz의 주파수 범위에서 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 측정된 BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 전기 화학적 임피던스 스펙트럼(Electrochemical impedance spectra; 이하 'EIS')(도 7b)(삽도: 도 7b의 확대도), 10 kHz의 주파수, 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4) 수용액 내에서 측정된 BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 모트-쇼트키(Mott-Schottky; 이하 'MS') 플롯(도 7c), 0.1 M 황산나트륨 수용액(Na_2SO_4, pH 6.5) 내에서 0.6 V(vs. Ag/AgCl) 전위를 인가하였을 때 400 내지 600 nm의 파장 범위 내에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(Incident Photon to Charge Carrier Efficiency; 이하 'IPCE') 스펙트럼(도 7d)을 나타낸 도면이다.

도 8은 BFO, BVO 및 BFO/BVO 나노복합체를 이용하여 pH=2.5(도 8a), pH=6.7(도 8b), pH=9.5(도 8c)에서의(t=30 ℃, C_0(TC)=25 mg/ℓ) 테트라사이클린(tetracycline; 이하 'TC')의 광분해 성능 및 가시광 조사 하에서 BFO/BVO 나노복합체에 의해 TC를 광분해하는 동안(t=30℃, C_0(TC)=25 mg/ℓ, pH=9.5) UV-vis 스펙트럼의 시간적 전개(Temporal evolution)(도 8d)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고

상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0027] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0030] **포토애노드**

[0031] 본 발명은 일실시예에서, 기재층; n형 반도체층; 및 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층;을 포함하는 포토애노드를 제공한다.

[0032] 기재층은 포토애노드에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 불소가 도핑된 이산화 주석(FTO)일 수 있다.

[0033] n형 반도체층은 포토애노드에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 비스무스바나데이트($BiVO_4$)를 포함할 수 있다.

[0034] n형 반도체층은 평균 두께가 20 내지 30 nm일 수 있다.

[0035] p형 반도체층은 포토애노드에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 비스무스페라이트($BiFeO_3$)를 포함할 수 있다.

[0036] p형 반도체층은 2 이상의 다층일 수 있고, 구체적으로 2 내지 6층, 2 내지 5층 또는 2 내지 4층이거나, 3 내지 6층, 3 내지 5층 또는 3 내지 4층 범위 내의 다층일 수 있다.

[0037] p형 반도체층은 평균 두께가 2 내지 5 nm일 수 있다.

[0038] 포토애노드는 하기 일반식 1을 만족한다.

[0039] [일반식 1]

[0040] $B_{n+p} \leq 2.3$

[0041] 상기 B_{n+p}는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

[0042] 일반식 1에서, B_{n+p}는 2.2 내지 2.3, 2.21 내지 2.28, 또는 2.21 내지 2.25의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0043] 포토애노드는 하기 일반식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0044] [일반식 2]

[0045] $\tau_1 \leq 10.0$

[0046] τ_1는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도시 상수(단위: 초)이다.

[0047] 일반식 2에서, τ_1는 6 내지 10, 6.5 내지 9, 또는 7 내지 8초의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0048] 포토애노드는 하기 일반식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0049] [일반식 3]

[0050] $IPCE_1 \leq 25$

[0051] $IPCE_1$는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 nm의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.

[0052] 일반식 3에서, $IPCE_1$는 15 내지 25, 15 내지 21, 15 내지 19, 17 내지 25 또는 19 내지 22의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0053] **PEC 셀**

[0054] 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토애노드를 포함하는 PEC 셀을 제공한다.

[0055] PEC 셀의 구조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0056] PEC 셀의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.

[0057] **광전소자**

[0058] 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토 애노드; 캐소드; 및 상기 포토애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질층을 포함하는 광전소자를 제공한다.

[0059] 광전소자의 조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0060] 광전소자의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.

[0061] **포토애노드의 제조방법**

[0062] 본 발명은 일실시예에서, 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 코팅하여 p형 반도체층을 형성하는 단계를 포함하되, 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층을 포함하는 포토애노드는, 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드의 제조방법을 제공한다.

[0063] [일반식 1]

[0064] $B_{n+p} \leq 2.3$

[0065] 상기 B_{n+p}는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

[0066] 일반식 1에서, B_{n+p}는 2.2 내지 2.3, 2.21 내지 2.28, 또는 2.21 내지 2.25의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0067] 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층을 포함하는 포토애노드는 하기 일반식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0068] [일반식 2]

[0069] $\tau_1 \leq 10.0$

[0070] τ_1는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도시 상수(단위: 초)이다.

[0071] 일반식 2에서, τ_1는 6 내지 10, 6.5 내지 9, 또는 7 내지 8초의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0072] 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 형성된 p형 반도체층을 포함하는 포토애노드는 하기 일반식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0073] [일반식 3]

[0074] $IPCE_1 \leq 25$

[0075] $IPCE_1$는 n형 반도체층과 p형 반도체층을 포함한 포토에노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 nm의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.

[0076] 일반식 3에서, $IPCE_1$는 15 내지 25, 15 내지 21, 15 내지 19, 17 내지 25 또는 19 내지 22의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0077] n형 반도체층은 기재층을 n형 반도체 전구체 용액에 투입하여 수열 성장시켜 얻어진 것일 수 있다.

[0078] n형 반도체 전구체 용액은, n형 반도체인 비스무스바나데이트를 형성하기 위한 것으로서, 비스무스 전구체와 바나듐 전구체가 혼합된 것일 수 있고, 구체적으로 질산비스무스·5수화물과 암모늄메타바나데이트를 1 : (0.5 ~ 1.5)의 몰비로 혼합된 것일 수 있다.

[0079] n형 반도체층은 기재층을 n형 반도체 전구체 용액에 투입하여 150 내지 200℃에서 10 내지 20시간 동안 수열 성장시켜 얻어진 것일 수 있다.

[0080] p형 반도체층은 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 스핀코팅하고 하소하여 형성된 것일 수 있다.

[0081] p형 반도체 전구체 용액은, p형 반도체인 비스무스페라이트를 형성하기 위한 것으로서, 질산비스무스 전구체와 철 전구체가 혼합된 것일 수 있고, 구체적으로 질산비스무스·5수화물과 질산철·9수화물을 포함한 것일 수 있다.

[0082] p형 반도체층은 기재층과 n형 반도체층이 인접한 면의 타면에 p형 반도체 전구체 용액을 2000 내지 5000 rpm에서 10 내지 100초 동안 FTO 기판에 스핀코팅하고 30분 내지 3시간 동안 공기 중에서 300 내지 600℃로 하소하여 형성된 것일 수 있다.

[0083] p형 반도체층은 스핀코팅 및 하소 과정을 2회 이상 반복하여 2 이상의 다층으로 이루어진 것일 수 있고, 이때 형성된 p형 반도체층은 2 내지 6층, 2 내지 5층 또는 2 내지 4층이거나, 3 내지 6층, 3 내지 5층 또는 3 내지 4층 범위 내의 다층일 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0085] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **제조예 1. BFO 자성 나노 입자의 제조**

[0087] 15 mmol의 질산비스무스·5수화물($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)을 에틸렌글리콜(Ethylene glycol; 이하 'EG') 30 ㎖에 용해시키고, 30분 동안 교반하여 투명 용액을 얻었다.

[0088] 그 다음, 동일한 온도에서, 상기 용액에 질산철·9수화물의 화학양론비(stoichiometric proportion)를 첨가하고, 혼합 용액을 25분 동안 추가로 교반하여 암적색(dark red) 졸을 얻었다(BFO 전구체 용액).

[0089] 상기 암적색 졸을 85℃에서 건조하여 크세로겔(xerogel)을 얻었다.

[0090] 이후, 오븐 건조된 파우더인 크세로겔을 6℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 500℃로 하소하고, 수차례 세정하여 BFO 자성 나노 입자를 얻었다.

[0091] **제조예 2. BVO 나노 입자 제조**

[0092] 0.1 M의 질산비스무스·5수화물(99.99% Aldrich) 및 0.1 M의 바나딜 아세틸아세토네이트(vanadyl acetylacetonate, 98% Aldrich)를 아세틸아세톤(acetylacetone, Fluka) 및 아세트산(acetic acid, 99.70%, DAE)의 용액에 첨가하여 BVO 전구체 용액을 준비하였다.

[0093] BVO 전구체 용액을 30분 동안 음파(sonication) 처리한 후, 암녹색 용액을 얻었다.

[0094] 이후, BVO 전구체 용액 50 ㎖를 테프론으로 라이닝된 스테인리스 오토클레이브로 옮기고, 4시간 동안 200℃로 가열하여 붉은 용액(reddish solution)을 얻었다.

[0095] 상기 붉은 용액을 세척하고, 6℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 500℃로 하소하여 BVO 나노 입자를 얻었다.

[0096] **제조예 3. BFO/BVO 나노복합체 제조**

[0097] BFO/BVO 나노복합체는 낮은 온도에서 초음파 조(ultrasonic bath) 법을 이용하여 손쉽게 합성하였다.

[0098] 구체적으로, 7.0 mmol의 질산비스무스·5수화물($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)과 7.0 mmol의 암모늄메타바나데이트(NH_4VO_3)를 EG 및 온수(hot water)의 혼합 용매(40 ㎖)에 각각 용해시켰다.

[0099] 이후, 30분 동안 격렬한 교반 하에서 암모늄메타바나데이트 용액을 질산비스무스·5수화물 용액에 적하

(dropwise)하여 첨가하였고, 30분 동안 40℃로 초음파 조에서 초음파를 조사하여 현탁액을 얻었다.

[0100] 교반 하에, 상기 현탁액에 제조예 1에 따른 BFO 전구체 용액 40 ㎖를 초음속으로 분산하였다.

[0101] 혼합 용액을 오토클레이브로 옮기고, 5시간 동안 180℃로 가열한 후, 상온(RT)까지 냉각시켜 오렌지 색깔의 분산물을 얻었다.

[0102] 상기 분산물을 아세톤과 에탄올로 3회 세척하고, 5시간 동안 500℃로 하소하였다.

[0103] 하소한 후, 탈이온수와 무수알코올로 수차례 세정하고, 6시간 동안 80℃로 건조하여 BFO/BVO 나노복합체를 얻었다.

[0104] BFO/BVO 나노복합체는 BVO에 대한 BFO의 몰비는 50%이었다.

[0105] **비교예 1. BVO 박막을 포함하는 포토애노드(이하 'BVO 포토애노드')**

[0106] FTO 기판에 개선된 수열합성법을 이용하여 BVO 박막을 성장시켜 BVO 포토애노드를 제작하였다.

[0107] 구체적으로, 증류수(10.6 ㎖) 및 질산(HNO_3, 4.4 ㎖)을 포함한 용액(15.0 ㎖)에 2.0 mmol의 질산비스무스·5수화물($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), 2.0 mmol의 암모늄메타바나데이트(NH_4VO_3) 및 0.84 g의 시트르산을 용해시켰다.

[0108] 그 다음, 1.0 g의 폴리비닐알코올(PVA) 및 1.0 ㎖의 아세트산을 상기 용액에 첨가하여 청색 용액을 수득하였다.

[0109] 불소가 도핑된 이산화 주석(Fluorine-doped tin dioxide; 이하 'FTO', 크기: 2.54 cm × 2.54 cm, 두께: 2.2 mm, 순도> 99.6 %)을 알코올에서 10분 동안 초음파 처리하고 증류수로 2회 세정하여 작동 전극으로 사용하였다.

[0110] BVO 박막의 수열 성장을 위해, 25 ㎖의 혼합용액을 테프론으로 라이닝된 스테인리스 오토클레이브로 옮겼다.

[0111] 전도면(conducting side)이 아래를 향하게 하여 FTO 기판을 테플론 용기에 담갔다.

[0112] 오토클레이브를 180℃에서 12시간 동안 유지시켰다.

[0113] 상온으로 냉각시킨 후, BVO 박막을 꺼내어 증류수와 무수 에탄올로 여러 번 세척한 후 공기 중에서 2시간 동안 450℃로 하소시켜 FTO 기판 상에 BVO 박막(두께: 5~10 nm)을 성장시켜 BVO 포토애노드를 제작하였다.

[0114] **비교예 2. BFO 박막을 포함하는 포토애노드(이하 'BFO 포토애노드')**

[0115] 2 mmol의 질산비스무스·5수화물을 EG 20 ㎖에 용해시키고, 15분 동안 초음파 처리하여 투명한 용액을 형성시켰다.

[0116] 그 다음, 상기 용액에 질산철·9수화물의 화학양론비를 첨가하고 혼합용액을 동일한 온도에서 5분 동안 추가로 초음파 처리하여 갈색을 띤 적색 졸(이하 '졸 A')을 얻었다.

[0117] 불소가 도핑된 이산화 주석(Fluorine-doped tin dioxide; 이하 'FTO', 크기: 2.54 cm × 2.54 cm, 두께: 2.2 mm, 순도> 99.6 %)을 알코올에서 10분 동안 초음파 처리하고 증류수로 2회 세정하여 작동 전극으로 사용하였다.

[0118] 생성된 졸 A를 3000 rpm에서 30초 동안 FTO 기판에 스핀코팅하였다.

[0119] 6℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 공기 중에서 500℃로 하소하여 FTO 기판에 BFO 박막을 코팅하여 포토애노드를 제작하였다.

[0120] **비교예 3. BVO/BFO 박막을 포함하는 포토애노드(이하 'BVO/BFO 헤테로 접합 포토애노드')**

[0121] 1. BFO 포토애노드 제작

[0122] BFO 박막은 질산비스무스·5수화물과 질산철·9수화물($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)의 진한 적색 졸을 FTO 기판에 스핀코팅한 후, 500℃에서 1시간 동안 하소하여 제작하였다.

[0123] 구체적으로, 2 mmol의 질산비스무스·5수화물을 EG 20 ㎖에 용해시키고, 15분 동안 초음파 처리하여 투명한 용액을 형성시켰다.

[0124] 그 다음, 상기 용액에 질산철·9수화물의 화학양론비를 첨가하고 혼합용액을 동일한 온도에서 5분 동안 추가로 초음파 처리하여 갈색을 띤 적색 졸(이하 '졸 A')을 얻었다.

[0125] 불소가 도핑된 이산화 주석(Fluorine-doped tin dioxide; 이하 'FTO', 크기: 2.54 cm × 2.54 cm, 두께: 2.2 mm, 순도> 99.6 %)을 알코올에서 10분 동안 초음파 처리하고 증류수로 2회 세정하여 작동 전극으로 사용하였다.

[0126] 생성된 졸 A를 3000 rpm에서 30초 동안 FTO에 스핀코팅하였다.

[0127] 6℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 공기 중에서 500℃로 하소하여, FTO 기판 상에 BFO 박막(두께: 2~5 nm)을 코팅시켜 BFO 포토애노드를 제작하였다.

[0128] 2. BVO/BFO 헤테로 접합 포토애노드 제작

[0129] FTO 기판 대신에 상기 BFO 포토애노드를 이용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 BVO/BFO/FTO 기판 순으로 적층된 포토애노드를 제작하였고, 이를 BVO/BFO 헤테로 접합 포토애노드로 명명하였다.

[0130] **실시예 1. BFO/BVO 박막을 포함하는 포토애노드 (이하 'BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드')**

[0131] 1. BVO 포토애노드 제작

[0132] 상기 비교예 1에 따른 방법으로 BVO 포토애노드를 제작하였다.

[0133] 2. BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 제작

[0134] 구체적으로, 2 mmol의 질산비스무스·5수화물을 EG 20 ㎖에 용해시키고, 15분 동안 초음파 처리하여 투명한 용액을 형성시켰다.

[0135] 그 다음, 상기 용액에 질산철·9수화물의 화학양론비를 첨가하고 혼합용액을 동일한 온도에서 5분 동안 추가로 초음파 처리하여 갈색을 띤 적색 졸(이하 '졸 A')을 얻었다.

[0136] 생성된 졸 A를 3000 rpm에서 30초 동안 BVO 포토애노드에 스핀코팅하였다.

[0137] 6℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 공기 중에서 500℃로 하소하여 BVO 포토애노드에 BFO 박막을 코팅하였다.

[0138] 상기 스핀코팅 및 하소 과정을 4회 반복하여, BVO/FTO 포토애노드에 4개의 BFO 박막(두께: 6~10 nm)을 형성하였다.

[0139] 최종층을 증착시킨 후, 공기 중에서 2시간 동안 450℃로 하소하여 BFO/BVO/FTO 기판 순으로 적층된 포토애노드를 제작하였고, 이를 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드로 명명하였다.

[0140] **실험예 1. SEM 및 TEM 분석**

[0141] 제조예에 따른 BFO 자성 나노 입자, BVO 나노 입자, BFO/BVO 나노복합체의 SEM 분석을 수행하였다(도 1 참조).

[0142] BVO 나노 입자는 다수의 나노 입자가 응집되어 덤벨(dumbbell) 및 구(spherical) 형상의 나노 입자로 구성되어 있고, 순수한 BFO 자성 나노 입자 보다 평균 입경이 더 큼을 확인하였다(도 1(a) 및 (b) 참조).

[0143] BVO 나노 입자는 빠르게 축적되어, 전구체를 혼합한 후 응집되었다.

[0144] BFO/BVO 나노복합체는, BVO 구 형상의 구조의 표면에 BFO 자성 나노입자가 부착되어 있어 이루어져 있음을 확인하였다(도 1(c) 참조).

[0145] BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 스핀코팅 박막의 SEM 분석을 수행하였다(도 2 참조).

[0146] BFO 박막은 구형의 작은 나노 입자인 BFO 입자를 포함하며(도 2a 참조), BVO 박막은 BFO보다 큰 직경을 갖는 비다공성 구형 구조의 BVO 입자를 포함하며(도 2b 참조), BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는 BFO 및 BVO 입자가 FTO 기판 전체에 균일하게 분포되어 있다(도 2c 참조).

[0147] 구체적으로, BVO 포토애노드의 비다공성 구조는 용매 휘발 및 소성 공정에서 발생하는 부산물로 인해 발생한다(도 2b 참조).

[0148] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는 다공질의 기본 구조를 유지함으로써, BFO/BVO 헤테로 접합에서 비다공성 BVO 박막의 전체 표면에 BFO 박막을 성공적으로 코팅하여 박막의 입자 경계 저항을 최소화하고, 전해질이 포토애노드의 내부 영역으로 쉽게 침투할 수 있다(도 2c 참조).

[0149] 또한, BFO 자성 나노 입자, BFO/BVO 나노복합체의 TEM 분석을 수행하였다(도 3 참조).

[0150] 구 형상의 BFO 자성 나노 입자는 직경이 0.25 ㎛ 보다 더 작게 관찰되었다(도 3(a) 참조).

[0151] 또한, BFO/BVO 나노복합체는 구형의 작은 입자로 된 BFO가 BVO 표면에 성공적으로 코팅되어 있음을 알 수 있다(도 3(b) 및 (c) 참조).

[0152] **실험예 2. XRD, UV-DRS 및 Raman 분석**

[0153] BFO 포토애노드와 BVO 포토애노드의 X선 회절(X-ray diffraction; 이하 'XRD') 분석을 수행하였다(도 4a 참조).

[0154] 도면을 참조하면, BFO 포토애노드와 BVO 포토애노드에서 관찰된 피크는 고순도 및 결정성 능면정계 상(rhombohedral phase) BFO(JCPDS 71-2494)와 단사정계 상(monoclinic phase) BVO(JCPDS 14-0688)와 완벽하게 일치하였다.

[0155] 또한, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는 XRD 패턴을 통해 BFO 및 BVO 상 모두가 공존함을 확인하였다(도 4a 참조).

[0156] 또한, BFO 포토애노드, BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 UV-Vis DRS 분석을 수행하였다(도 4b 참조).

[0157] 도면을 참조하면, BFO 포토애노드 및 BVO 포토애노드의 가시광 흡수단(absorption edge)은 각각 582 nm 및 536 nm에서 관찰되었고, 이는 이전에 보고된 내용과 일치하였다.

[0158] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 광학 흡수단(optical absorption edge)은 558 nm로 관찰되었고, 이는 BVO에 비해 훨씬 넓은 흡수 범위를 갖는 BFO로 인해 536 nm에서(BVO 포토애노드) 558 nm로 이동하였음을 알 수 있다.

[0159] 또한, 타우 플롯(Tauc Plot)에 기초하여 BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합의 추정 밴드갭을 측정하였다(도 4b 삽도 참조).

[0160] 도면을 참조하면, 타우 플롯에 기초한 BFO 포토애노드는 2.13 eV의 광학 밴드갭을 나타내고 있다.

[0161] BVO 포토애노드에 대해 추정된 밴드갭은 2.31eV이었고, 이는 Bi6s/O2p로부터 V3d의 전도대(conduction band)로 전자 전이로 인한 것임을 알 수 있다.

[0162] BFO 층이 BVO 박막 상에 스핀코팅된 후에, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 광학 밴드갭은 2.22 eV로 감소되었다.

[0163] 또한, BFO 포토애노드, BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 라만 스펙트럼(Raman spectra) 분석을 수행하였다(도 4c 참조).

[0164] BFO 포토애노드에서, A_1 및 E 대칭을 갖는 라만 활성 모드는 다음과 같이 요약 될 수 있다.

[0165] [일반식 4]

[0166] $4A_1 (z, x^2 + y^2, z^2) + 5A_2 (-) + 9E (x, y, x^2 - y^2, xy, xz, yz)$.

[0167] 약 137, 171, 및 218 cm^{-1}를 중심으로 하는 3개의 강한 피크와, 469 cm^{-1}에 약한 피크가 A_1 모드로 지정되었다.

[0168] 또한, 약 98 cm^{-1}에서 1개의 강한 피크와, 약 267, 289, 334, 362, 420, 524 및 615 cm^{-1}를 중심으로 하는 7개의 약한 피크가 E_1 모드로 지정되었다.

[0169] BFO 포토애노드의 경우, 200 cm^{-1} 이상의 피크가 FeO_6 팔면체의 스트레칭 모드(stretching mode)와 벤딩 모드(bending mode)에 할당되었다.

[0170] BVO의 단사정계 상에서, 323 및 366 cm^{-1}을 중심으로 하는 피크는 각각 VO_4^{3-}의 전형적인 반대칭(antisymmetric) 및 대칭(symmetric) 벤딩 진동 모드에 기인한 반면, 826 cm^{-1}을 중심으로 한 피크는 V-O 진동에 할당되었다.

[0171] BFO/BVO 헤테로 접합의 라만 스펙트럼을 통해 단결정 BFO 및 BVO이 공존하고, BFO/BVO 헤테로 접합이 형성되었음을 확인하였다.

[0172] BFO/BVO 헤테로 접합에 대해 더 강한 라만 산란(Raman scattering)이 달성됨으로써 BVO 박막에 초박막 BFO 박막을 도입한 후 더 강한 전계(electric field)가 유도되고, BVO 포토애노드와 비교하였을 때 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드가 PEC 물분해 효율을 향상 시키는데 유리함을 확인하였다.

[0173] **실험예 3. XPS 분석**

[0174] BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에 대한 Bi 4f, O 1s, Fe 2p 및 V 2P의 고해상도 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; 이하 'XPS') 분석을 수행하였다(도 5 참조).

[0175] 구체적으로, 159.22 eV 및 164.54 eV의 에너지를 갖는 이중선(Doublet)의 브로드한 피크는 BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 모두에서 관찰되었고, 이는 Bi^{3+} 피크의 특징적인 Bi $4f_{7/2}$ 및 $Bi4f_{5/2}$에 기인한 것이다(도 5a 참조).

[0176] 또한, 격자 산소(O^{2-})의 결합 에너지는 약 528.89 eV이고, 산소 결함 또는 흡착종(O^{-}, O^{2-}, 및 OH^{-})의 결합 에너지는 약 530.74 eV이며, 상기 피크는 BFO, BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 모두에서 관찰되었다(도 5b 참조).

[0177] Fe와 V 이온의 원자가 상태(valence states)에 대한 피크가 디콘볼루션된(deconvoluted) 이유는, BFO 포토애노드와 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 Fe^{2+} 산화 상태(709.4 eV)와 Fe^{3+} 산화 상태(711.4 eV)가 공존하고(도 5c 참조), BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 V^{4+} 산화 상태(515.86 eV)와 V^{5+} 산화 상태(517.12 eV)가 공존하기 때문이다(도 5d 참조).

[0178] 이러한 모든 결합 에너지 피크는 BVO, BFO 및 BFO/BVO의 보고된 XPS 데이터와 일치하며, 모든 박막이 FTO 기판에 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다(도 5a 내지 도 5d 참조).

[0179] **실험예 4. 광전류 밀도 평가**

[0180] 3-전극(three-electrode) 구성 하에서, BFO 포토애노드, BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 PEC 측정을 수행하여 PEC 물분해를 위한 성능을 평가하였다.

[0181] 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된(simulated) 태양광 조사 하에서 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4) 전해질에서 BVO 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 LSV 및 파쇄된 광전류-전위(J-V) 측정을 수행하였다(도 6a 참조).

[0182] 도면을 참조하면, 암(dark) 상태에서는 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 광전류 개시 전위(onset potential)는 무시할 수 있는 수준이나, 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서는 약 400 mV에서 0.2 V(vs. Ag/AgCl)로, 즉 음의 방향으로 이동하였다. 이는 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 BFO 층의 추가로 인해 전자-홀 재결합이 억제되었기 때문이다.

[0183] 따라서, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 물의 산화를 위해 감소된 과 전위가 필요했다.

[0184] 또한, BVO 포토애노드는 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 0.67 mA/cm^2의 부족한 광전류를 나타내었고, 이는 표면에 도달하는 대부분의 홀이 표면에 존재하는 전자와 재조합하여 포획되고 손실되었다는 것을 의미한다.

[0185] 대조적으로, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는, 0.2 ~ 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 현저하게 개선된 광전류를 나타내었고, 특히 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 최대 광전류 밀도는 1.39 mA/cm^2이었으며, 이는 동일한 전위에서 BVO 포토애노드에 대한 대응 값(0.67 mA/cm^2)보다 약 2.07배 더 크게 측정되었다.

[0186] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 강화된 광전류 밀도는, 포토애노드 표면의 활성 부위에서 발생하는 산화 환원 반응에 참여한 많은 수의 전자-홀 쌍과 주로 관련되어 있어, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드를 이용하여 PEC 물분해 성능을 개선시킬 수 있다.

[0187] **실험예 5. 안정성 및 재사용성 평가**

[0188] 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 일정한 전위를 인가하였을 때 측정되는 광전류 밀도를 3800초 동안 모니터링하여 BFO 포토애노드, BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 장기 안정성

을 평가하였다(도 6b 참조).

[0189] 도면을 참조하면, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는 초기 광전류 밀도 대비 약 92%의 광전류 밀도를 유지하였지만, BVO 포토애노드는 초기 광전류 밀도 대비 59%의 광전류 밀도를 유지하므로, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 보다 장기 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다.

[0190] BVO 포토애노드에 태양광을 조사할 때, Bi/V 표면 비가 현저히 증가하여 Bi가 풍부하게 되고, 광전류 밀도가 감소하는 것으로 나타났다.

[0191] BVO 포토애노드의 광전류 밀도가 급격하게 감소된 이유는, BVO 포토애노드가 물의 산화 속도가 느려, 표면에 광생성된 홀이 축적되어 장기간 작동하는 동안 애노드 광부식이 일어나기 때문이다.

[0192] BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 안정성을 추가적으로 확인하기 위해, 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 일정한 전위를 인가하였을 때의 과도 광전류 응답을 평가하였다(도 6c 참조).

[0193] 도면을 참조하면, 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서, BVO 포토애노드 보다 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 높은 광전류 밀도를 얻을 수 있었고, 1400초 동안 온/오프(on/off) 순환하였을 때 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 재사용성 및 높은 장기 안정성을 확인하였다.

[0194] 따라서, 상기 결과를 통해, BFO 층은, BVO 포토애노드의 광전류 밀도와 장기 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0195] **실험예 6. 광전류 과도 응답 평가**

[0196] 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 광전류 과도 응답에 대한 ln D 대 시간의 플롯은 편향(biased)되었고, 과도시 상수(τ)는 각각 3.7초 및 7.6초였다(도 7a 삽도 참조).

[0197] BVO 포토애노드와 비교하였을 때, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드는 약 2.05배 더 큰 과도시 상수(τ) 값을 갖기 때문에, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 전자-홀 쌍의 재결합 속도가 전체 범위에서 더 느린 것임을 알 수 있다.

[0198] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 내의 전하 캐리어의 증가된 수명은 전하 재결합을 억제하고, 전하 분리를 개선하는데 중요한 역할을 하며, 가전자대(valence band)에서 광생성된 홀의 대부분이 전극/전해질 계면을 가로질러 움직일 충분한 시간을 가지고 있으며, 촉매 반응에 참여함으로써 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 광전류 밀도를 증가시킬 수 있다.

[0199] **실험예 7. EIS 분석**

[0200] 0.1 Hz 내지 10 kHz의 주파수 범위 내에서, 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서, BVO 포토애노드, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 나이퀴스트 다이어그램(Nyquist diagram)을 통해 EIS 분석을 수행하였다(도 7b 참조).

[0201] 도면을 참조하면, 고주파수에서 나이퀴스트 다이어그램에 의해 그려지는 반원의 직경은 낮은 계면 전자 전달 저항을 나타내며, 더 작은 반원 직경은 더 낮은 계면 전자 전달 저항을 나타낸다.

[0202] 구체적으로, 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 BVO 포토애노드의 반원은 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 반원보다 훨씬 더 크게 나타났다(도 7b의 삽도 참조).

[0203] 일반적으로 반도체-전해질 계면을 가로 지르는 전하 이동은 벌크(bulk)보다 느리다.

[0204] 따라서, FTO 기판으로 광생성된 전자를 이동하기 위해, BVO에서 대부분의 광 여기된 전자는 BVO의 벌크 상을 통과해야하며, 벌크 상으로 이동 시, 계면에서 강한 저항이 발생하게 된다.

[0205] 또한, BVO의 벌크 상 (bulk phase) 내의 광생성된 수많은 홀은 운반 중에 전자를 포획할 수 있다.

[0206] 따라서, BVO의 광활성(photoactivity)은 광여기(photoexcitation)된 전자의 재결합에 의해 제한된다.

[0207] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 촉진된 전하 이동 프로세스를 통해, BFO 층이 전극/전해질 계면에서 전자-홀 재결합을 극적으로 억제함으로써 전하 캐리어 수명을 연장시키고 PEC 물분해 활성을 향상시킨다는 것을 확인했다.

[0208] 그러나, 비교예 3에 따른 BVO/BFO 헤테로 접합 포토애노드 (BVO/BFO/FTO)의 경우, 최외곽에 위치한 BVO에서 전자-홀이 분리되고, 광생성된 전자를 FTO 기판으로 이동하기 위해서는 BFO 박막을 통과하면서 BVO 광전자와 BFO 홀이 재결합하고, BVO 박막과 BFO 박막 간의 계면, BFO 박막과 FTO 기판 간의 계면에서 강한 저항이 발생하게 되어, 실시예 1에 따른 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 (BFO/BVO/FTO)에 비해 PEC 물분해 성능이 저하된다.

[0209] **실험예 8. MS 분석**

[0210] BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 플랫 밴드 전위(flat band potential; 이하 'E_{fb}')의 위치를 추정하기 위해 MS 분석을 수행하였다(도 7c 참조).

[0211] 도면을 참조하면, 각각의 전위에서 10 kHz의 주파수로 얻어진 전기화학적 임피던스로부터 유도된 커패시턴스 값으로부터 생성된 BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 MS 플롯을 나타내고 있다.

[0212] MS 플롯의 x축 절편은 E_{fb}를 제공하고, 기울기는 공여체(donor) 밀도를 결정하는데 사용될 수 있다.

[0213] BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 캐리어 밀도는 각각 2.31×10^{16} 및 6.14×10^{16}로 측정되었다.

[0214] BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 캐리어 밀도가 BVO 포토애노드의 캐리어 밀도 보다 증가하는 이유는, 강유전성(ferroelectric) BFO 층이 BVO 박막과 FTO 기판의 계면에서 BVO의 전하 캐리어 농도를 크게 증가시키기 때문이다.

[0215] 또한, BVO 포토애노드와 비교하였을 때(-0.55 eV), BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드에서 계산된 E_{fb}의 값(-0.60 eV)이 더 큰 음의 값을 가진다(도 6a 참조). 이는, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 페르미 레벨(Fermi level)의 상향 이동에 따른 것이며, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드 내의 반도체/전해질 계면에서의 전하 분리를 용이하게 할 수 있다.

[0216] **실험예 9. IPCE 평가**

[0217] BVO 포토애노드 및 BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드가 주어진 파장에서 입사광을 전기 에너지로 얼마나 효율적으로 변환시키는지를 결정하기 위해 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 IPCE 평가를 수행하였다(도 7d 참조).

[0218] 구체적으로, 동일 전위에서, BFO/BVO 헤테로 접합 포토애노드의 최대 IPCE는 300 nm에서 21.05%로 측정되었고, 이는 BVO 포토애노드(8.10 %) 보다 2.59배 더 컸다.

[0219] BFO/BVO 헤테로 접합을 형성함으로써 광여기된 캐리어의 재결합이 효과적으로 감소되었음을 확인하였다.

[0220] **실험예 10. 광분해 성능 평가**

[0221] BFO 자성 나노 입자, BVO 나노 입자 및 BFO/BVO 나노복합체로 TC를 광분해하였을 때, 초기 pH(2.5, 6.7, 및 9.5)가 미치는 영향을 분석하였다(도 8 참조).

[0222] 흡착-탈착 평형에 도달하기 위해, 가시광선 조사를 적용하기 전에, 모든 현탁액을 암(dark) 상태에서 45분 동안 교반하였다.

[0223] 그 후, TC 용액에 가시광선을 조사하였고, 조사 시간을 다양하게 조절하였다.

[0224] BFO 자성 나노 입자, BVO 나노 입자 및 BFO/BVO 나노복합체 없이, pH가 2.5인 TC 용액에 80분 동안 가시광선을 조사하였을 때, 3% 미만으로 TC가 분해되었다(도 8a 참조).

[0225] 그러나, pH가 2.5에서, 6,7(도 8b 참조) 및 9.5(도 8c 참조)로 증가하였을 때, TC 광분해가 각각 11% 및 21%로 증가하였다.

[0226] BFO 자성 나노 입자는 pH가 2.5에서 최대 흡수 성능을 나타내었고, BVO 나노 입자는 pH가 6.7 및 9.5에서 최대 흡수 성능을 나타내었으며, BFO/BVO 나노복합체는 각 pH에서 BFO 자성 나노 입자와 BVO 나노 입자의 흡수 성능의 중간값을 나타내었다.

[0227] 60분 동안 가시광선을 조사하였을 때, BFO 자성 나노 입자는 산성 조건(pH=2.5)에서 광촉매 활성이 우수함을 확인하였다(도 8a 참조).

[0228] BVO 나노 입자 및 BFO/BVO 나노복합체와 달리, BFO 자성 나노 입자는 산성 조건에서 보다 높은 광촉매 활성을 나타내었고(도 8b 및 도 8c 참조), 이는 이전에 보고된 내용과 일치하였다.

[0229] 가시광선 조사 하에서, BVO 나노입자의 광촉매 활성은 37%로 나타났고, BVO의 구조에 BFO 자성 나노 입자가 도입되었을 때 광촉매 활성을 상당히 개선시켰다(광촉매 활성: 84%).

[0230] pH가 2.5에서 6.7 및 9.5로 증가할수록 BFO 자성 나노입자의 광분해 효율은 100%, 31% 및 22%로 감소하였고, 이는 BFO 표면에 매우 낮은 TC 흡수 특성에 기인한 것임을 확인하였다(도 8a 내지 도 8c 참조).

[0231] 대조적으로, BVO 나노 입자의 광분해 효율은 pH가 2.5에서 6.7 및 9.5로 증가할수록 광분해 효율은 증가하였다. 이러한 거동은 BVO 표면에 TC의 더 높은 흡수 성능과 관련 있고, 이는 더 높은 pH 값에서 더 높은 음의 전하가 발생하기 때문이다.

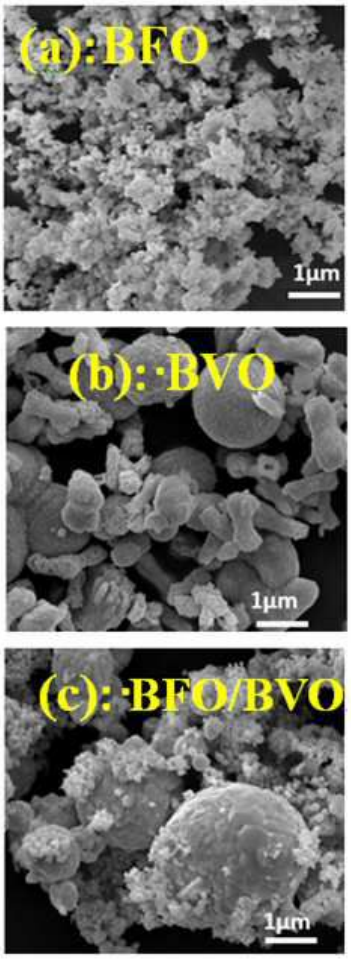
[0232] 증가된 pH에 따라 BVO 나노 입자의 표면에 흡수된 TC와 광생성된 전자-홀 쌍이 밀접하게 접촉하고 있기 때문에 TC의 더 높은 흡수 특성을 나타낸다.

[0233] 또한, pH가 6.7 및 9.5에서, BVO에 BFO를 도입하였을 때 TC 광분해 효율이 BVO의 TC 광분해 효율(31% 및 22%)보다 각각 증가하였다(84% 및 95%).

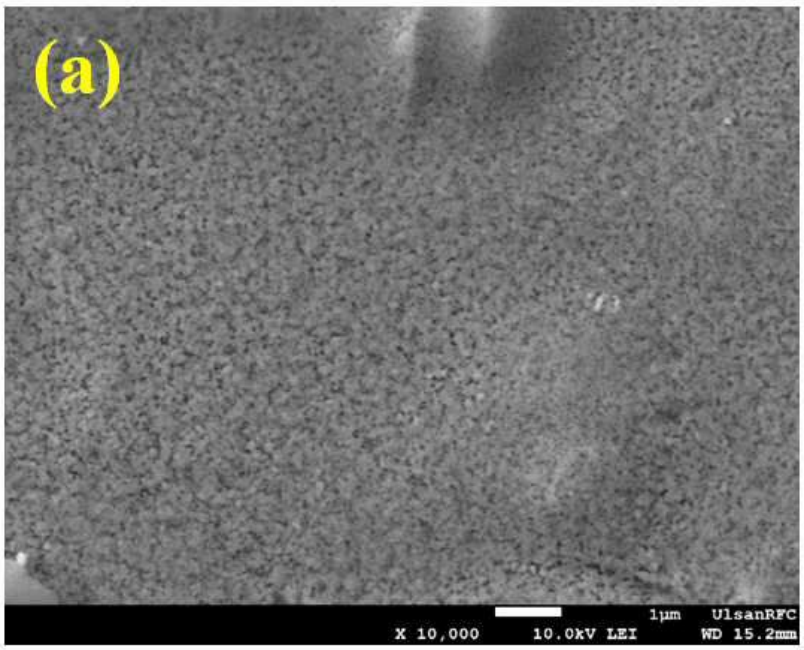
[0234] 또한, TC가 든 수용액에 BFO/BVO 나노복합체를 넣고 UV-vis 조사시간을 증가시켰을 때, 80분의 조사 후에는 TC가 완전히 광분해됨을 확인할 수 있다(도 8d 참조).

도면

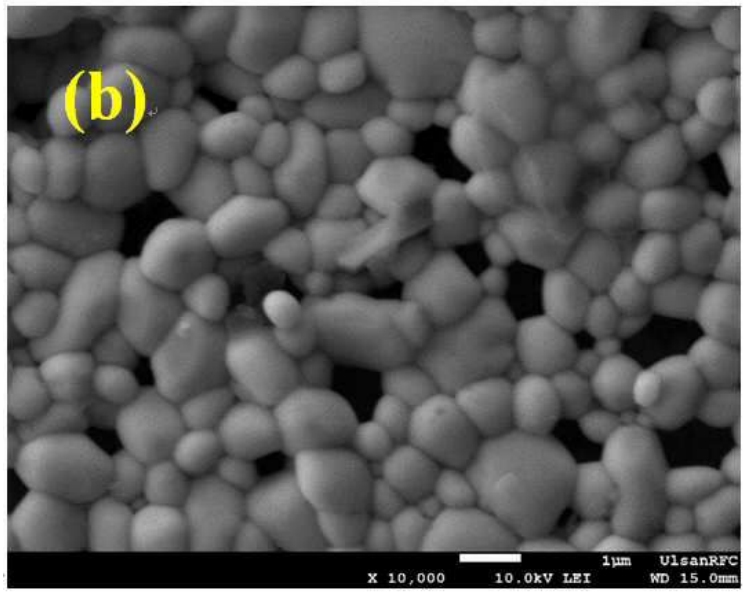
도면1



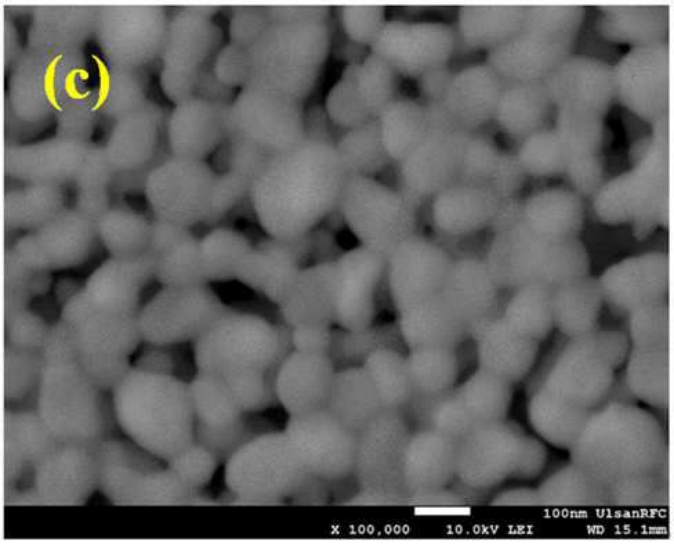
도면2a


(a)
X 10,000
10.0kV LEI
1μm
UlsanRFC
WD 15.2mm

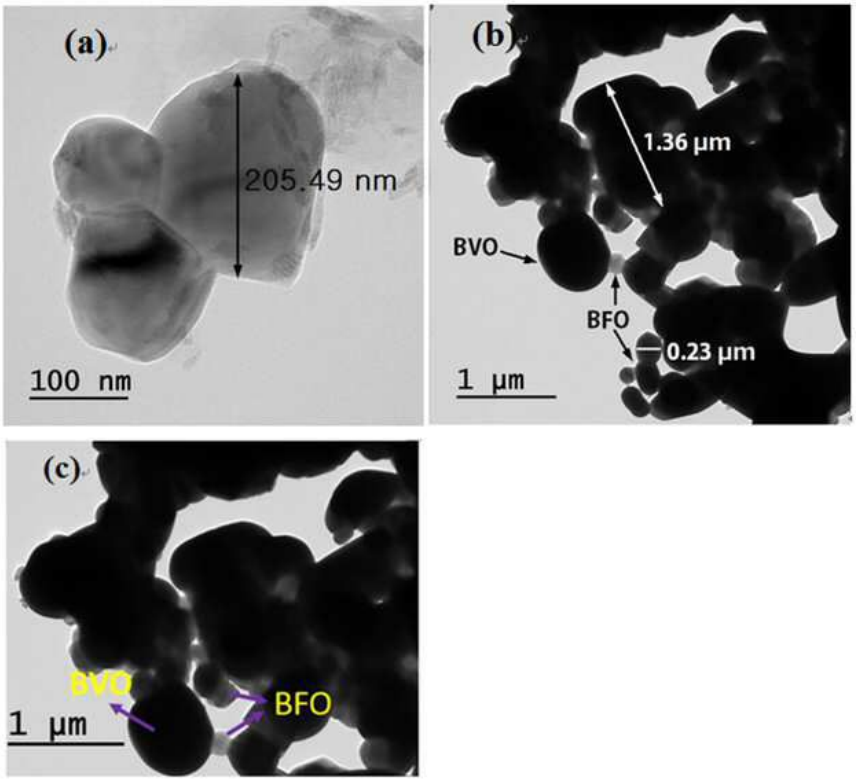
도면2b


(b)
X 10,000
10.0kV LEI
1μm
UlsanRFC
WD 15.0mm

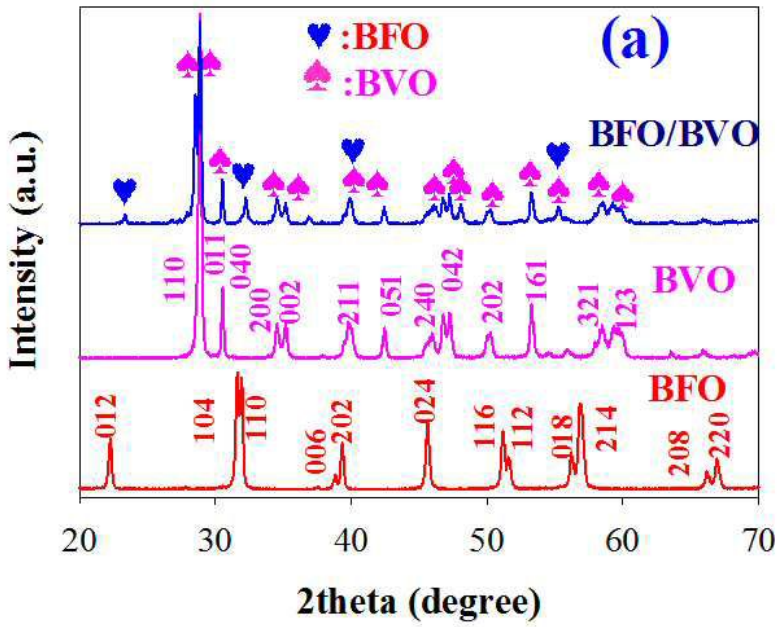
도면2c


(c)
100nm UlsanRFC
X 100,000 10.0kV LEI WD 15.1mm

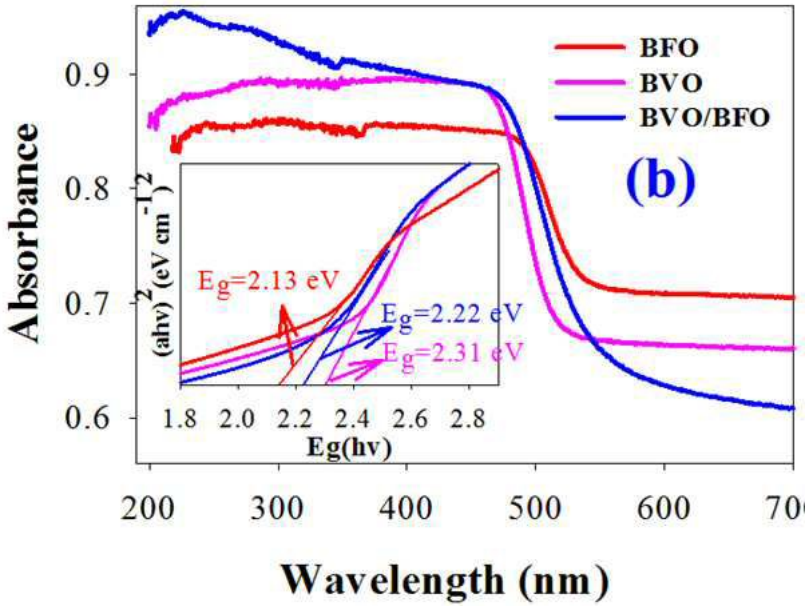
도면3


(a)
205.49 nm
100 nm
(b)
1.36 μm
BVO
BFO
0.23 μm
1 μm
(c)
BVO
BFO
1 μm

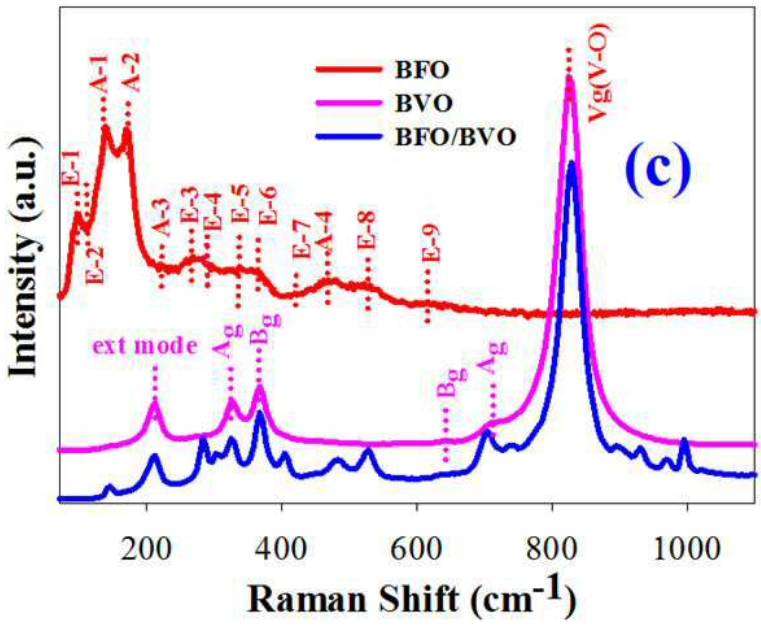
도면4a


:BFO
:BVO
(a)
BFO/BVO
BVO
BFO
Intensity (a.u.)
2theta (degree)
20
30
40
50
60
70
110
011
040
200
002
211
051
240
042
202
161
321
123
012
104
110
006
202
024
116
112
018
214
208
220

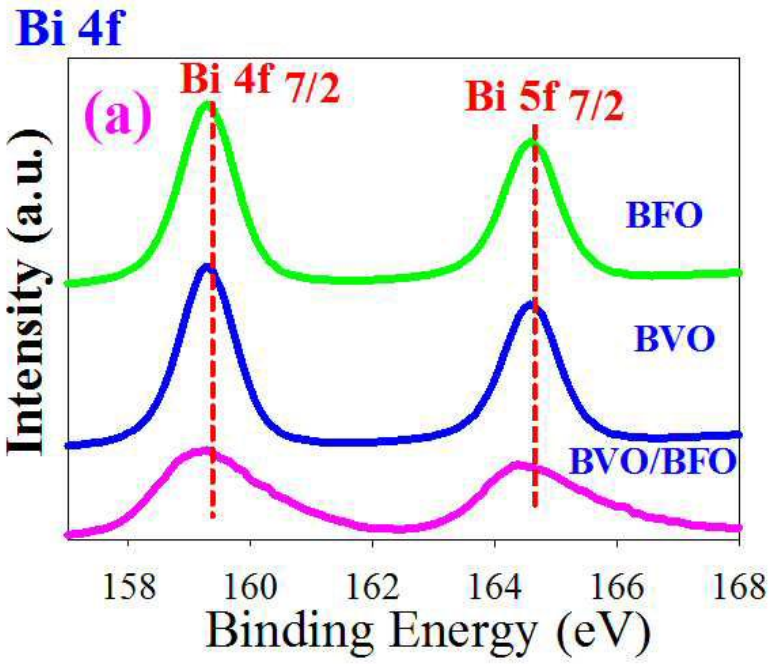
도면4b


BFO
BVO
BVO/BFO
(b)
Absorbance
Wavelength (nm)
0.6
0.7
0.8
0.9
200
300
400
500
600
Eg=2.13 eV
Eg=2.22 eV
Eg=2.31 eV
(ahv)^2 (eV cm^-1)^2
Eg(hv)
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8

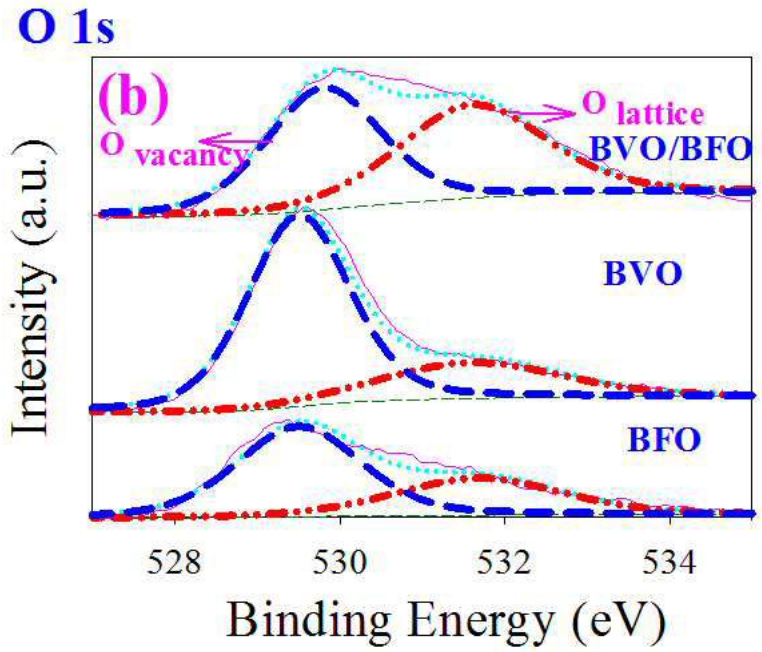
도면4c


BFO
BVO
BFO/BVO
(c)
A-1
A-2
E-1
E-2
A-3
E-3
E-4
E-5
E-6
E-7
A-4
E-8
E-9
Vg(V-O)
ext mode
Ag
Bg
Bg
Ag
Intensity (a.u.)
200
400
600
800
1000
Raman Shift (cm-1)

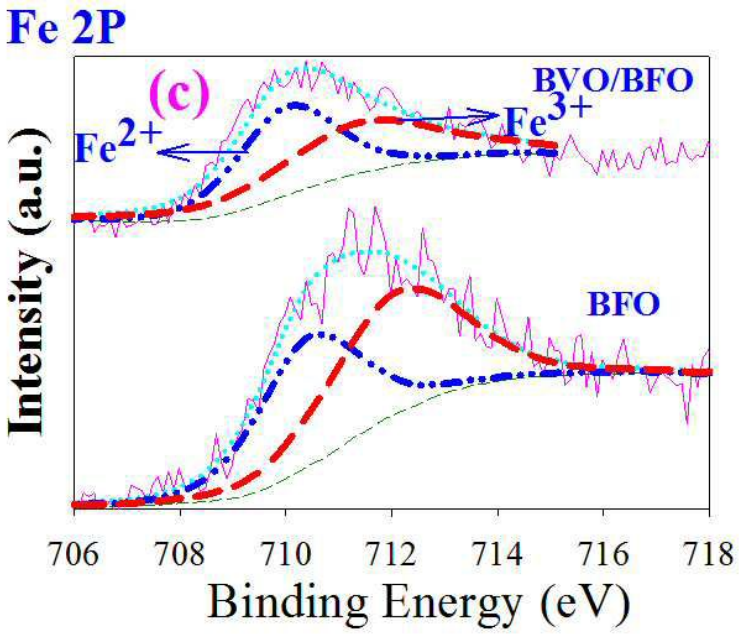
도면5a


Bi 4f
(a)
Bi 4f 7/2
Bi 5f 7/2
BFO
BVO
BVO/BFO
Intensity (a.u.)
158
160
162
164
166
168
Binding Energy (eV)

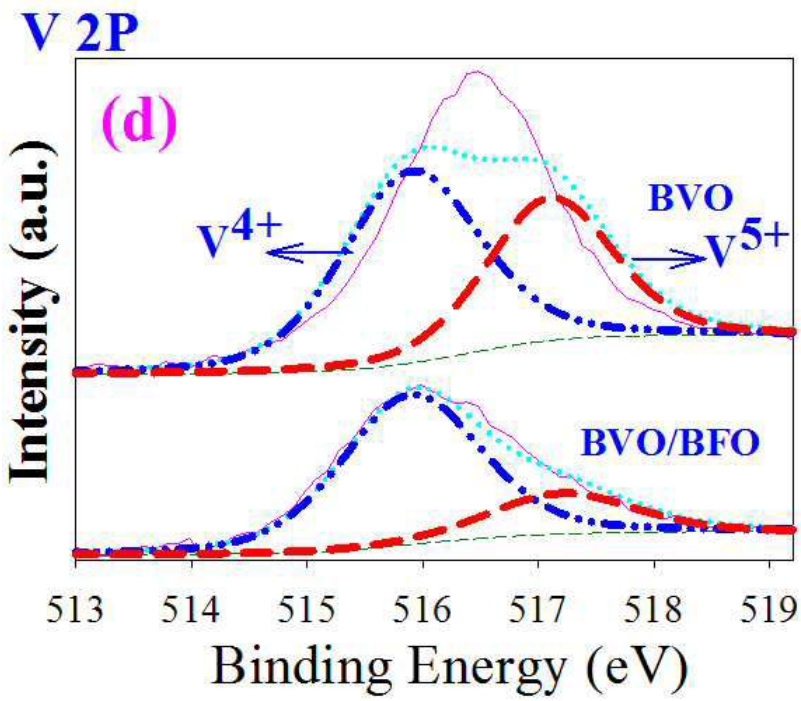
도면5b


O 1s
(b)
O vacancy
O lattice
BVO/BFO
BVO
BFO
Intensity (a.u.)
528
530
532
534
Binding Energy (eV)

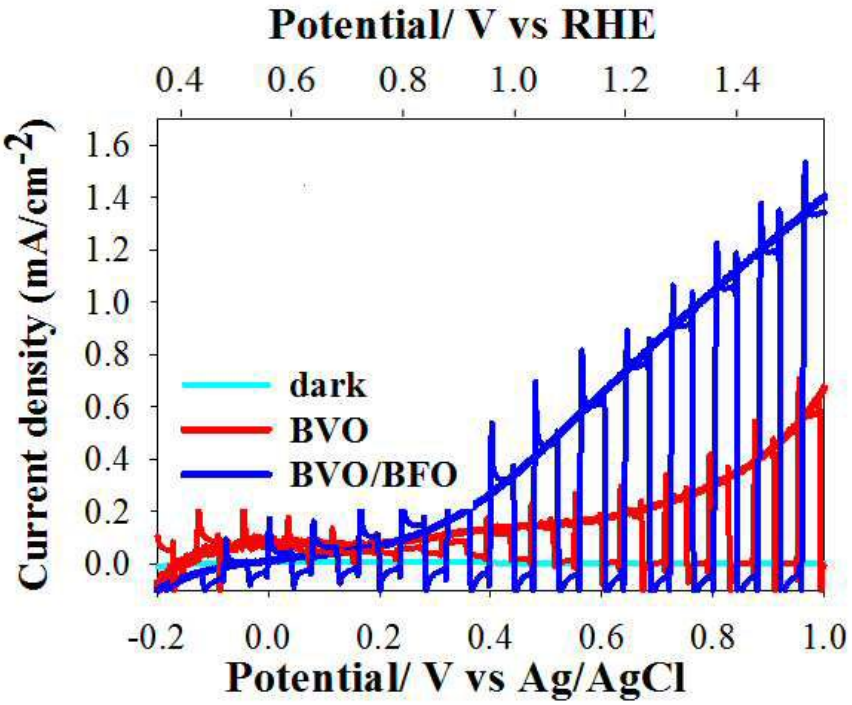
도면5c


Fe 2P
(c)
BVO/BFO
Fe2+
Fe3+
BFO
Intensity (a.u.)
706
708
710
712
714
716
718
Binding Energy (eV)

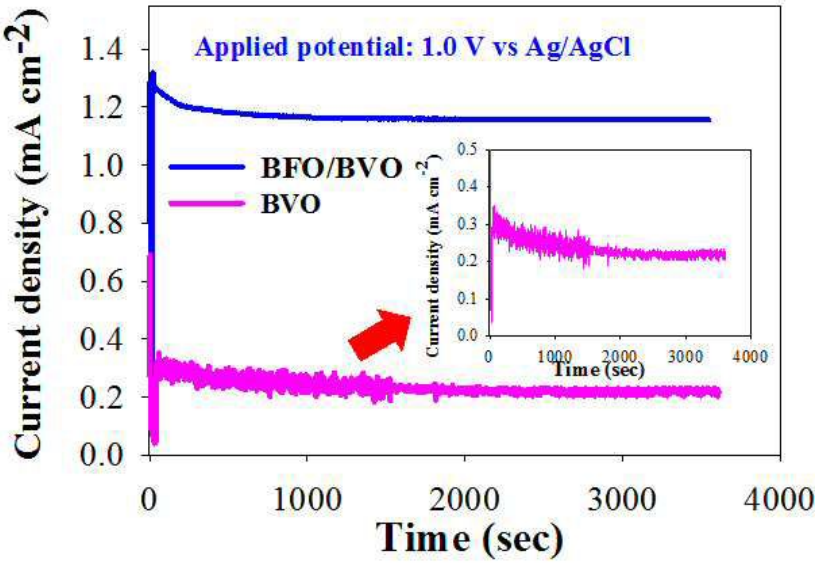
도면5d


V 2P
(d)
Intensity (a.u.)
V4+
BVO
V5+
BVO/BFO
513
514
515
516
517
518
519
Binding Energy (eV)

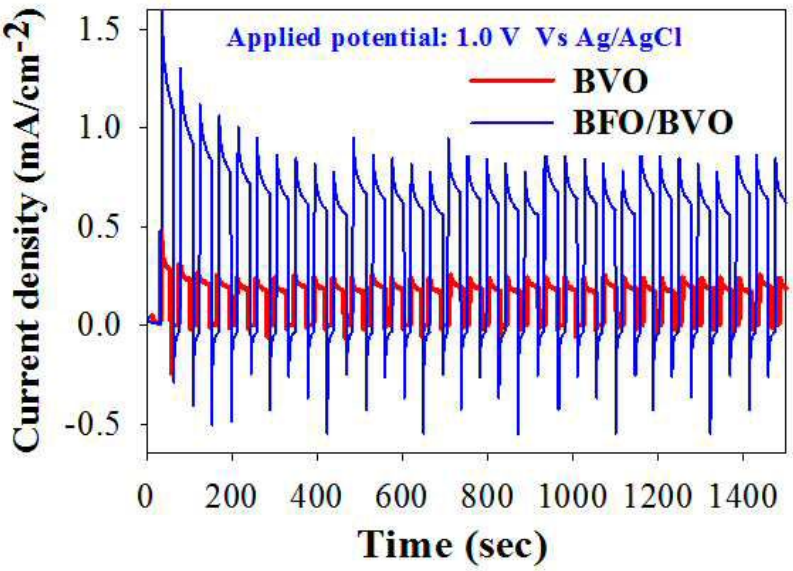
도면6a


Potential/ V vs RHE
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
Current density (mA/cm-2)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
dark
BVO
BVO/BFO
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential/ V vs Ag/AgCl

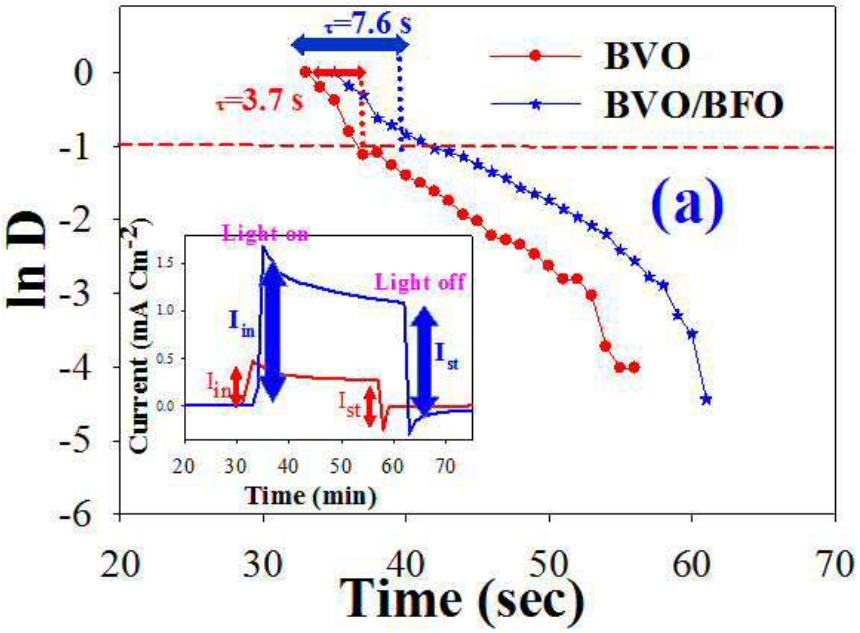
도면6b


Applied potential: 1.0 V vs Ag/AgCl
BFO/BVO
BVO
Current density (mA cm-2)
Time (sec)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
0
1000
2000
3000
4000
0.1
0.3
0.5

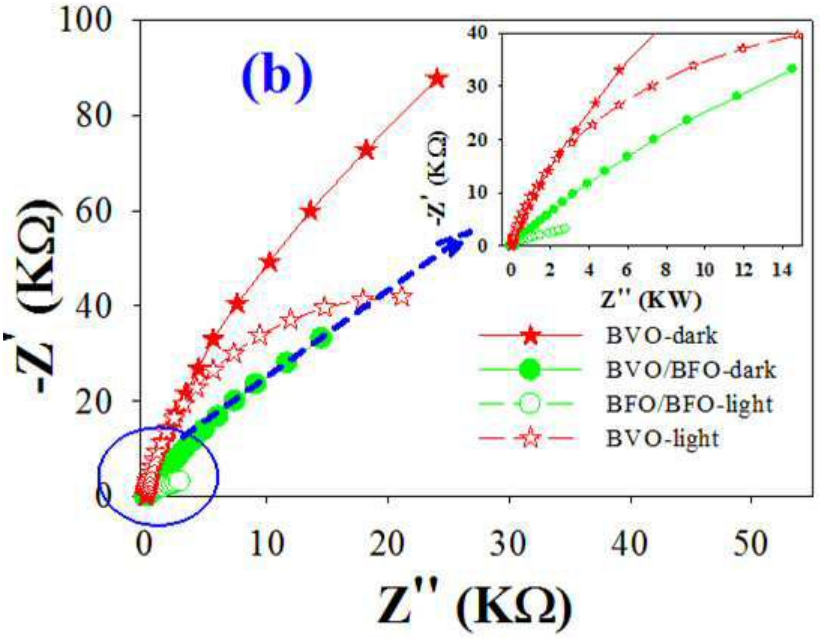
도면6c


Applied potential: 1.0 V Vs Ag/AgCl
BVO
BFO/BVO
Current density (mA/cm-2)
Time (sec)
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

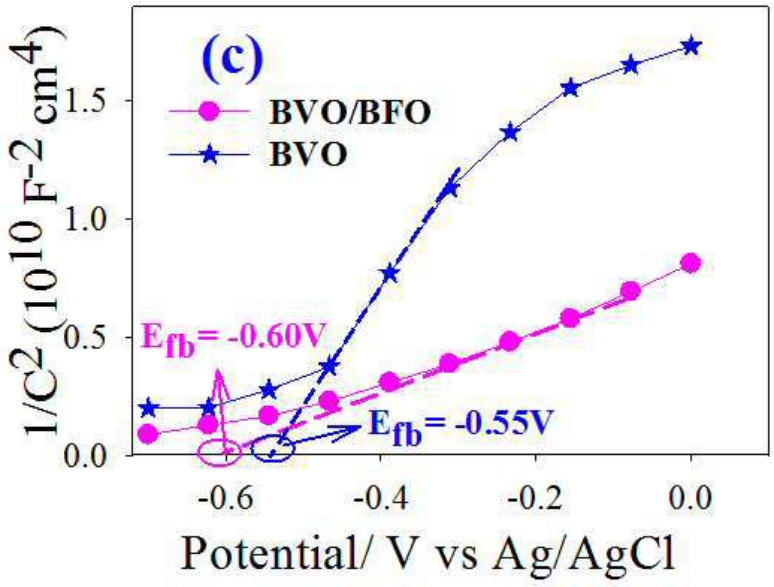
도면7a


τ=7.6 s
τ=3.7 s
BVO
BVO/BFO
(a)
ln D
Time (sec)
Light on
Light off
Current (mA Cm-2)
Time (min)

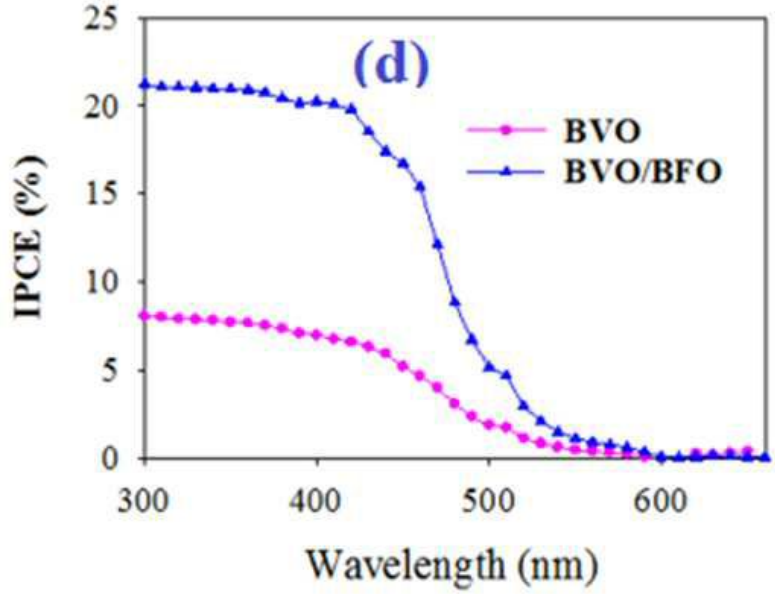
도면7b


(b)
-Z' (KΩ)
Z'' (KΩ)
-Z' (KΩ)
Z'' (KW)
BVO-dark
BVO/BFO-dark
BFO/BFO-light
BVO-light

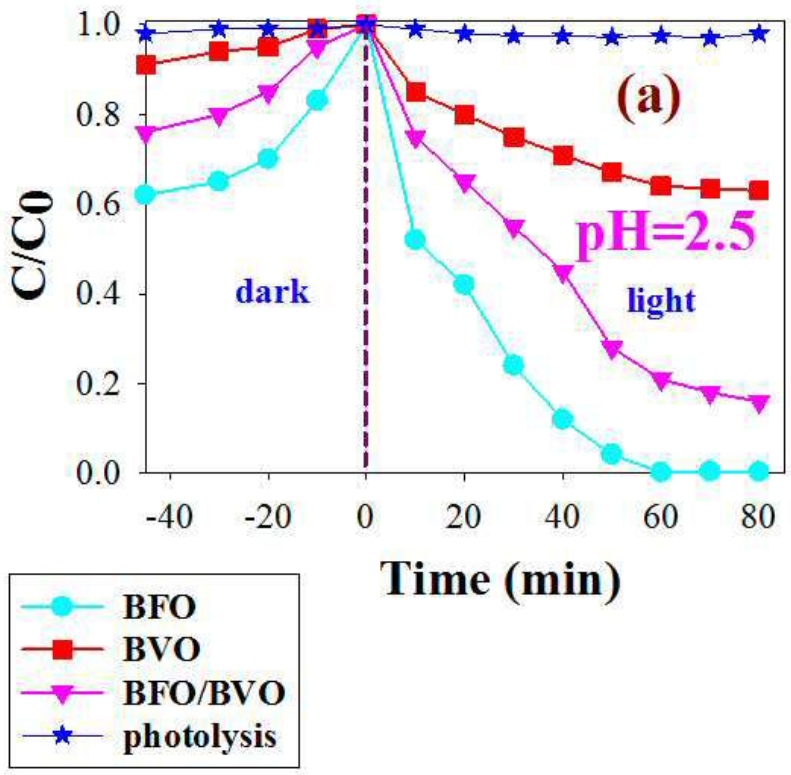
도면7c


(c)
BVO/BFO
BVO
E_{fb}= -0.60V
E_{fb}= -0.55V
$1/C^2$ (10^{10} F^{-2} cm^4)
0.0
0.5
1.0
1.5
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential/ V vs Ag/AgCl

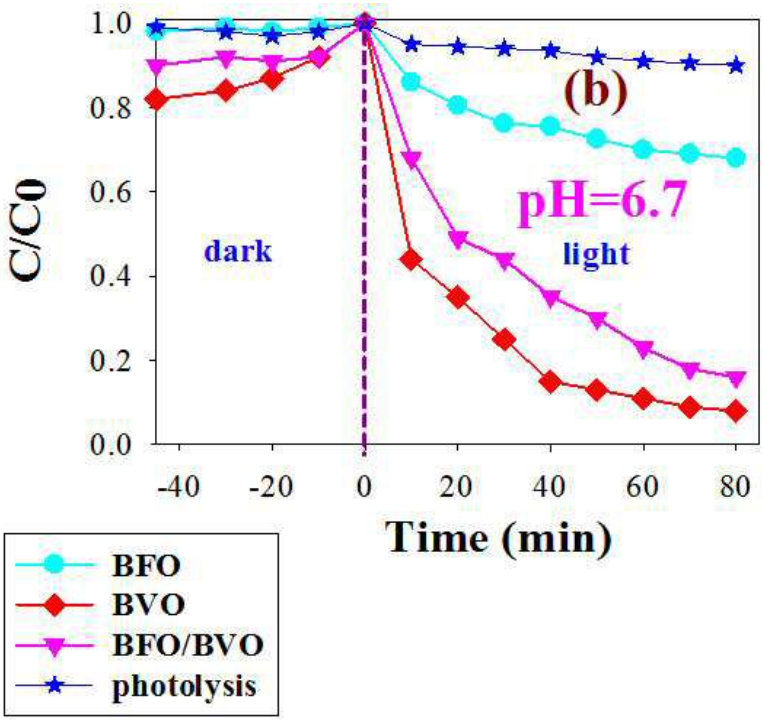
도면7d


(d)
BVO
BVO/BFO
IPCE (%)
0
5
10
15
20
25
300
400
500
600
Wavelength (nm)

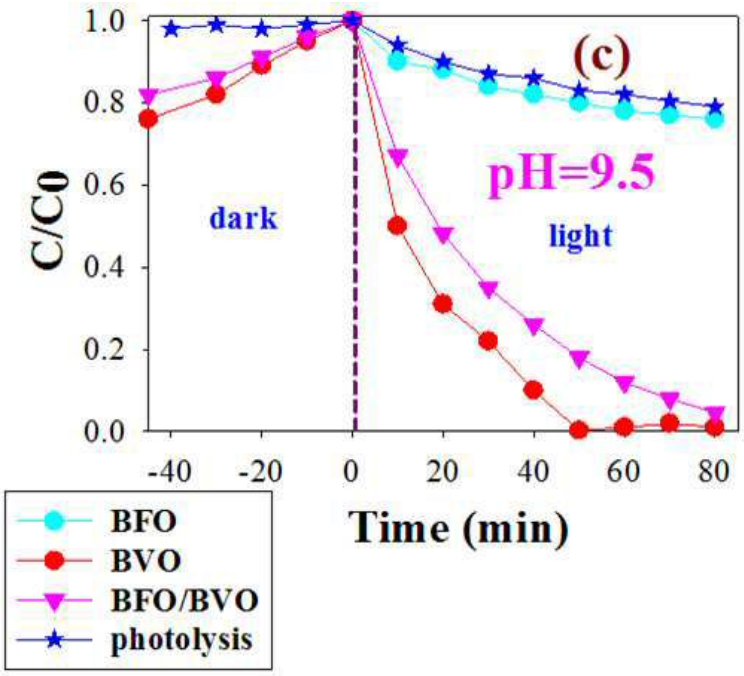
도면8a


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C/C0
(a)
pH=2.5
dark
light
-40
-20
0
20
40
60
80
Time (min)
BFO
BVO
BFO/BVO
photolysis

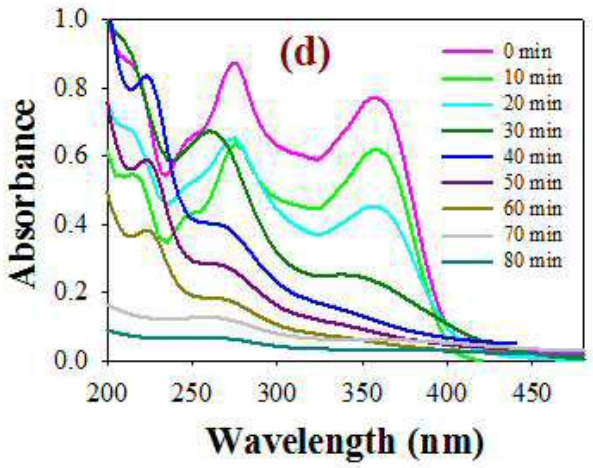
도면8b


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C/C0
(b)
pH=6.7
dark
light
-40
-20
0
20
40
60
80
Time (min)
BFO
BVO
BFO/BVO
photolysis

도면8c


(c)
pH=9.5
dark
light
C/C0
Time (min)
BFO
BVO
BFO/BVO
photolysis

도면8d


(d)
Absorbance
Wavelength (nm)
0 min
10 min
20 min
30 min
40 min
50 min
60 min
70 min
80 min