



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월10일
(11) 등록번호 10-1906729
(24) 등록일자 2018년10월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) C30B 29/46 (2006.01)
C30B 33/04 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 31/0224 (2013.01)
C30B 29/46 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0080751</p> <p>(22) 출원일자 2017년06월26일
심사청구일자 2017년06월26일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020120114978 A*
KR1020140088263 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
성윤모
경기도 성남시 분당구 내정로 24, 604동 2501호 (정자동, 정든마을한진아파트)</p> <p>조기현
경기도 부천시 장말로 71, 1507동 305호 (상동, 한아름아파트)</p> <p>(74) 대리인
김종선, 이형석</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

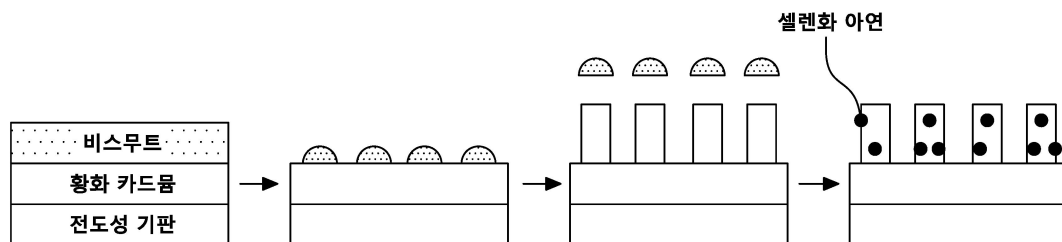
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 기판에 대하여 수직 방향으로 균일하게 성장한 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극에 따르면 코어/셸 나노선 구조를 가짐으로 인하여 흡광도 및 광촉매 특성이 향상된 광전극을 제공하는 효과가 있다. 또한 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법에 따르면 저비용의 용액-액체-고체(SLS) 합성을 이용한 균일한 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 33/04 (2013.01)

H01L 31/0216 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016942834

부처명 연구지원부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 전략공모_전략과제

연구과제명 저온 습식공정을 이용한 대면적 전도성 유리기관상에 고밀도 1차원 반도체 이중나노구조
구현

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.11.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

전도성 기관 위에 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착한 후 폴리비닐알코올을 코팅하는 단계;

카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기관을 입로한 후 황 용액을 첨가하여, 전도성 기관에 대하여 수직 방향으로 황화카드뮴 나노선을 성장시키는 단계;

아연 전구체 용액에 셀레늄 용액을 첨가하여 셀렌화아연 입자를 얻는 단계; 및

상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계;로 이루어지는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 6

제5항에서,

상기 비스무트 층은 카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기관을 입로하는 단계에서 비스무트 입자로 분쇄되는 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 7

제5항에서,

상기 카드뮴 전구체 용액 및 상기 아연 전구체 용액이 250℃ 이상 330℃ 이하의 온도로 가열된 상태에서 진행되는 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 8

제7항에서,

상기 황 용액을 첨가하는 단계 및 상기 셀레늄 용액을 첨가하는 단계는 5분 이상 15분 이하로 진행되는 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 9

제5항에서,

상기 전도성 기관은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 코팅된 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 10

제5항에서,

상기 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 증착하는 단계는 스퍼터링으로 진행하는 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 11

제5항에서,

상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계는 스핀코팅으로 진행하는 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 스핀코팅의 회전 속도는 100 rpm 이상 1000 rpm 이하인 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 13

제5항에서,

상기 카드뮴 전구체는 산화카드뮴인 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

청구항 14

제5항에서,

상기 아연 전구체는 아연스테아레이트인 것을 특징으로 하는 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 기관에 대하여 수직 방향으로 균일하게 성장한 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 환경오염 문제를 해결하기 위한 신재생에너지 중에서 수소에너지는 사용 후 이산화탄소, 황산화물, 질소산화물과 같은 오염물질의 배출이 전혀 없을 뿐 아니라, 에너지밀도가 높고 질량당 에너지 저장성이 우수하여 친환경 고밀도 차세대 에너지원으로서 각광 받고 있다. 그러나 현재의 수소 생산은 화석연료의 개질을 통해 이루어지고 있어서, 그 과정에서 오염 물질의 발생이 불가피한 실정이다. 이러한 상황을 극복하기 위해, 재생 가능한 자원

인 태양광과 물을 이용하여 친환경적으로 수소에너지를 생산할 수 있는 물분해 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 광전극을 통한 물분해는 태양광을 흡수한 전극이 발생시키는 전자와 정공으로 물을 분해하여 수소를 얻는 과정이다. 광전극의 표면적이 넓어질수록 높은 효율의 광전극을 얻을 수 있기 때문에 광전극을 1차원 나노구조로 형성해 표면적을 높이는 전략을 방법이 고려되고 있다. 나노구조를 합성하는 방법은 기상증착법과 용액합성법으로 나눌 수 있는데 기상증착법은 고온의 진공 설비 및 고온 기판이 필요하여 많은 비용이 든다는 단점이 있다. 이에 따라 대한민국 등록특허 제10-1596443호에서 광전극용 복합 나노구조체를 제시하였으나, 보다 균일한 나노선 구조의 광전극 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1596443호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 균일한 코어/셸 나노선 구조를 가짐으로 인하여 흡광도 및 광촉매 특성이 향상된 광전극을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 저비용의 용액-액체-고체(SLS) 합성을 이용한 균일한 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 코어/셸 나노선 구조 광전극은 전도성 기판, 상기 전도성 기판에 대하여 수직 방향으로 균일하게 성장한 황화카드뮴 나노선 코어, 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 피복하는 셀렌화아연 셸을 포함한다.

[0010] 상기 전도성 기판은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 코팅된 것일 수 있다.

[0011] 상기 황화카드뮴 나노선 코어의 직경은 15 nm 이상 20 nm 이하일 수 있다.

[0012] 상기 셀렌화아연 셸의 두께는 3 nm 이상 4 nm 이하일 수 있다.

[0014] 상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법은 전도성 기판 위에 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착한 후 폴리비닐알코올을 코팅하는 단계, 카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기판을 입로한 후 황 용액을 첨가하여, 전도성 기판에 대하여 수직 방향으로 황화카드뮴 나노선을 성장시키는 단계, 아연 전구체 용액에 셀레늄 용액을 첨가하여 셀렌화아연 입자를 얻는 단계 및 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계로 이루어진다.

[0015] 상기 비스무트 층은 카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기판을 입로하는 단계에서 비스무트 입자로 분쇄될 수 있다. 상기 카드뮴 전구체 용액 및 상기 아연 전구체 용액이 250℃ 이상 330℃ 이하의 온도로 가열된 상태에서 진행할 수 있다.

[0016] 상기 황 용액을 첨가하는 단계 및 상기 셀레늄 용액을 첨가하는 단계는 5분 이상 15분 이하로 진행할 수 있다.

[0017] 상기 전도성 기판은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 코팅된 것일 수 있다.

[0018] 상기 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착하는 단계는 스퍼터링으로 진행할 수 있다.

[0019] 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계는 스핀코팅으로 진행할 수 있다. 상기 스핀코팅의 회전 속도는 100 rpm 이상 1000 rpm 이하일 수 있다.

[0020] 상기 카드뮴 전구체는 산화카드뮴일 수 있다.

[0021] 상기 아연 전구체는 아연스테아레이트일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극에 따르면 코어/셸 나노선 구조를 가짐으로 인하여 흡광도 및 광촉매 특성이 향상된 광전극을 제공하는 효과가 있다.
- [0024] 또한, 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법에 따르면 저비용의 용액-액체-고체(SLS) 합성을 이용한, 균일한 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 나노선 구조 광전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2에 따른 나노선 구조 광전극의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2에 따른 나노선 구조 광전극의 HRTEM 이미지 및 FFT 패턴이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광전극의 흡광 특성을 나타내는 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광전극의 광전기화학 특성을 나타내는 이미지이다.
- 도 6 본 발명의 실시예 1에 따른 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조를 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명에 대해서 본 발명에 따른 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세한다.
- [0029] 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극은 전도성 기관, 상기 전도성 기관에 대하여 수직 방향으로 균일하게 성장한 황화카드뮴 나노선 코어, 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 피복하는 셀렌화아연 셸을 포함한다.
- [0030] 상기 전도성 기관은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 코팅된 것일 수 있다. ITO(Indium Tin Oxide)는 산화 인듐에 산화주석을 첨가하여 도전성을 높인 소재, FTO(Fluorine doped Tin Oxide)는 산화주석에 불소를 도핑하여 내열성화 내화화성을 높인 소재, AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)는 산화아연에 알루미늄을 도핑하여 도전성을 높인 소재이다.
- [0032] 상기 황화카드뮴 나노선 코어의 직경은 15 nm 이상 20 nm 이하일 수 있다. 이는 분쇄된 비스무트 입자의 직경에 해당한다.
- [0033] 상기 셀렌화아연 셸의 두께는 3 nm 이상 4 nm 이하일 수 있다. 이는 합성된 셀렌화아연 입자의 직경에 해당한다.
- [0034] 1차원 나노선 구조는 빛을 무작위로 산란시켜 다중 반사를 유도한다. 빛의 산란을 극대화 시킴으로써 빛이 광전극에 흡수되어 전자와 정공을 형성시키는 효율을 향상시키는 효과를 제공한다. 도 5에서 보듯이 1차원 나노선 구조는 광전극의 광촉매 특성을 향상시키며 나아가 코어/셸 나노선 구조는 광전극의 광촉매 특성을 더욱 향상시킨다.
- [0036] 본 발명인 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조방법은 전도성 기관 위에 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착한 후 폴리비닐알코올을 코팅하는 단계, 카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기관을 입로한 후 황 용액을 첨가하여, 전도성 기관에 대하여 수직 방향으로 황화카드뮴 나노선을 성장시키는 단계, 아연 전구체 용액에 셀레늄 용액을 첨가하여 셀렌화아연 입자를 얻는 단계 및 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계로 이루어진다.
- [0037] 상기 제조방법에 대한 개략적인 그림을 도 1에 나타내었다.
- [0039] 상기와 같은 용액-액체-고체(SLS) 합성은 낮은 반응 온도(300℃ 이하)에서 진행될 수 있어서, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)등이 코팅된 저비용의 기관을 사용할 수 있게 한다. 또한, 용액상의 균일한 전구체 농도는 균일한 나노선을 합성할 수 있게 한다.
- [0041] 상기 전도성 기관 위에 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 증착하기 전에, 전도성 기관을 아세트론, 에탄올 및 증류수로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매에 순서대로 담근 후, 초음파를 조사하여 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 폴리비닐알코올은 황화카드뮴 나노선 코어가 성장하는 동안 분쇄된 비스무트 입자를 유지하는 역할을

한다.

- [0043] 상기 황 용액은 황을 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리스[디에틸아미노]포스핀(tris[diethylamino]phosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매에 혼합한 후, 초음파를 조사하여 얻을 수 있다.
- [0044] 상기 카드뮴 전구체 용액은 카드뮴 전구체, 헥사데실아민(Hexadecylamine: HDA) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide: TOPO)를 1-옥타데센(1-octadecene), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP) 및 올레일아민(oleylamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 카드뮴 전구체를 녹이는 역할을 하는 하나 이상의 용매 및 올레산(oleic acid), 옥탄산(octanoic acid), 테트라데실포스포산(Tetradecylphosphonic acid: TDPA) 및 스테아르 산(Stearic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 용액 합성을 위한 하나 이상의 용매와 혼합한 것일 수 있다.
- [0046] 상기 셀레늄 용액은 셀레늄을 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리스[디에틸아미노]포스핀(tris[diethylamino]phosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매에 혼합한 후, 초음파를 조사하여 얻을 수 있다.
- [0047] 상기 아연 전구체 용액은 아연 전구체 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide: TOPO)를 1-옥타데센(1-octadecene), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP) 및 올레일아민(oleylamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 아연 전구체를 녹이는 역할을 하는 하나 이상의 용매와 혼합한 것일 수 있다.
- [0048] 상기 코팅 단계는 합성된 셀렌화아연 입자를 톨루엔(Toluene), 헥세인(Hexane), 클로로포름(Chloroform) 및 옥테인(Octane)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매에 분산시킨 후 진행할 수 있다.
- [0050] 상기 비스무트 층은 카드뮴 전구체 용액에 상기 전도성 기판을 입로하는 단계에서 비스무트 입자로 분쇄될 수 있다. 비스무트의 녹는점은 271.3℃로서, 가열된 카드뮴 전구체 용액에 입로하면서 별도의 공정을 거칠 필요 없이 비스무트 입자로 분쇄될 수 있다.
- [0052] 상기 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조는 상기 카드뮴 전구체 용액이 250℃ 이상 330℃ 이하의 온도로 가열된 상태에서 진행할 수 있다. 250℃ 미만의 온도로 가열하여 황 용액을 첨가하는 경우, 반응 플라스크 내에 미처 제거되지 못한 산소 및 수분이 존재하여 불순물이 생성될 수 있고, 용매에 카드뮴 전구체가 완전 용해되지 않을 수 있다는 문제점이 있다. 330℃를 초과하는 온도로 가열하는 경우, 카드뮴 전구체를 녹이는 역할을 하는 용매의 끓는점을 초과하게 된다.
- [0054] 코어/셸 나노선 구조 광전극 제조는 상기 아연 전구체 용액이 250℃ 이상 330℃ 이하의 온도로 가열된 상태에서 진행할 수 있다. 250℃ 미만의 온도로 가열하여 셀레늄 용액을 첨가하는 경우, 반응 플라스크 내에 미처 제거되지 못한 산소 및 수분이 존재하여 불순물이 생성될 수 있고, 용매에 아연 전구체가 완전 용해되지 않을 수 있다는 문제점이 있다. 330℃를 초과하는 온도로 가열하는 경우, 제3용매의 끓는점 이상으로 온도가 올라가지 않는다.
- [0056] 상기 황 용액을 첨가하는 단계는 5분 이상 15분 이하로 진행할 수 있다. 5분 미만의 경우에는 황화카드뮴 나노선의 성장이 충분히 이루어지지 않을 수 있다. 15분 초과 경우에는 반응이 모두 완료되어 황화카드뮴 나노선의 형상 및 상이 더 이상 변하지 않고 유지되므로 반응을 지속시킬 의미가 없다.
- [0057] 상기 셀레늄 전구체 용액을 첨가하는 단계는 5분 이상 15분 이하로 진행할 수 있다. 5분 미만의 경우에는 셀렌화아연 입자의 성장이 충분히 이루어지지 않을 수 있다. 15분 초과 경우에는 셀렌화아연 입자의 크기가 커지고 용액에 분산이 안 되기 때문에 코팅이 어려워지는 문제가 있다.
- [0059] 상기 전도성 기판은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 코팅된 것일 수 있다.
- [0061] 상기 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착하는 단계는 스퍼터링으로 진행할 수 있다. 스퍼터링은 음전하에 의하여 이온화된 기체가 타겟의 표면과 충돌하는 경우 타겟 원자가 기판에 박막을 형성하는 현상이다. 스퍼터링에는 타겟이 금속일 때 이용되는 DC(직류) 스퍼터링과 타겟이 금속뿐만 아니라 산화물, 절연체일 경우에도 이용되는 RF(라디오 주파수) 스퍼터링 등이 있다.
- [0063] 상기 황화카드뮴 나노선 코어를 상기 셀렌화아연 입자로 코팅하는 단계는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 감압 여과법, 딥 코팅, 로드 코팅법 등에 의하여 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는 코팅 용액을 기판 위에 균일하게 캐

스팅하고 기판을 회전시키는 스핀 코팅에 의하여 수행될 수 있다. 상기 스핀코팅의 회전 속도는 100 rpm 이상 1000 rpm 이하일 수 있다. 회전속도가 100 rpm 미만인 경우 셀렌화아연 입자가 분산된 용매가 기판 위에 남아 입자가 응집되기 때문에 균일한 코팅이 어렵고, 회전속도가 1000 rpm 을 초과하는 경우 셀렌화아연 입자가 전도성 기판 위에 남지 않아 코팅이 어렵다.

[0065] 상기 카드뮴 전구체는 공기중에서 카드뮴을 연소시켰을 때 발생하는 갈색 분말인 산화카드뮴(CdO)일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0066] 상기 아연 전구체는 백색 분말인 아연스테아레이트(Zn(SA)₂)일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0068] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] {실시예}

[0071] 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich에서 입수하였다.

[0073] 1. 실시예 1

[0074] FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 유리 기판(Wooyang GMS, 한국)을 아세톤, 에탄올, 그리고 탈이온수에 순서대로 담그고 초음파를 조사하여 세척하였다. 세척된 유리기판에 RF 스퍼터링 및 DC 스퍼터링을 통해 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착하고 폴리비닐알코올 용액에 담가 폴리비닐알코올 막을 코팅하였다.

[0075] 옥탄산(Octanoic acid) 0.3 ml 및 1-옥타데센(1-Octadecene) 5 g에 산화카드뮴(CdO) 24 mg, 헥사데실아민(Hexadecylamine: HDA) 30 mg 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide: TOPO) 100 mg를 첨가한 100 ml 플라스크를 290℃로 가열한 후, 균일한 용액이 될 때까지 교반하였다. 상기 플라스크에 상기 전도성 유리 기판을 입로한 후, 황(Sulfur) 1.2826 g을 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine: TOP) 40 ml에 넣고 초음파를 조사하여 녹인 TOP-S 용액 0.2 ml를 빠르게 주입하여 10분 동안 반응시킨 후 빠르게 상온까지 냉각시켰다. 이를 통하여 형성된 황화카드뮴 나노선 기판은 톨루엔을 이용해 수 차례 세척하였다. 상기 가열된 플라스크에 상기 전도성 유리 기판을 입로하는 단계에서 별도의 공정을 거칠 필요 없이 상기 비스무트 층은 비스무트 입자로 분해된다.

[0076] 1-옥타데센(1-Octadecene) 10 ml에 아연 스테아레이트(Zn stearate) 63.5 mg 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide: TOPO) 500 mg를 첨가한 100 ml 플라스크를 300 로 가열한 후, 균일한 용액이 될 때까지 교반하였다. 상기 플라스크에 셀레늄(Selenium) 1.579 g을 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine: TOP) 40 ml에 넣고 초음파를 조사하여 녹인 TOP-Se 용액 2.0 ml를 빠르게 주입하여 10분 동안 반응시킨 후 빠르게 상온까지 냉각시켰다. 형성된 셀렌화아연 입자는 에탄올과 톨루엔을 이용해 수차례 세척하였다.

[0077] 상기 황화카드뮴 나노선 기판 위에 상기 셀렌화아연 입자를 40 ml의 톨루엔에 분산시킨 용액을 떨어뜨린 후 500 rpm으로 회전시키고, 5회 반복하여 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 구조 나노선을 형성하였다. 이후 셀렌화아연 입자를 황화카드뮴 나노선에 강하게 결합시키기 위해 아르곤 분위기 하에서 30분 동안 400℃의 온도로 열처리하여 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선 구조 광전극을 제조하였다.

[0079] 2. 비교예 1

[0080] FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 유리 기판(Wooyang GMS, 한국)을 아세톤, 에탄올, 그리고 탈이온수에 순서대로 담근 후 초음파를 조사하여 세척한 후, 세척된 유리기판에 RF 스퍼터링을 통해 황화카드뮴 층을 증착하여 황화카드뮴 박막 광전극을 제조하였다.

[0082] 3. 비교예 2

[0083] FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 유리 기판(Wooyang GMS, 한국)을 아세톤, 에탄올, 그리고 탈이온수에 순서대로 담근 후 초음파를 조사하여 세척하였다. 세척된 유리기판에 RF 스퍼터링 및 DC 스퍼터링을 통해 황화카드뮴 층 및 비스무트 층을 순차로 증착한 후 폴리비닐알코올 용액에 담가 폴리비닐알코올 막을 코팅하였다.

[0084] 옥탄산(Octanoic acid) 0.3 ml 및 1-옥타데센(1-Octadecene) 5 g에 산화카드뮴(CdO) 24 mg, 헥사데실아민(Hexadecylamine: HDA) 30 mg 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide: TOPO) 100 mg를 첨가한 100 ml 플라스크를 290℃로 가열한 후, 균일한 용액이 될 때까지 교반하였다. 상기 플라스크에 상기 전도성 유리 기판을 입로한 후, 황(Sulfur) 1.2826 g을 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine: TOP) 40 ml에 넣고 초음파를

조사하여 녹인 TOP-S 용액 0.2 mL를 빠르게 주입하여 10분 동안 반응시킨 후 빠르게 상온까지 냉각시켰다. 상기가열된 플라스크에 상기 전도성 유리 기판을 입로하는 단계에서 별도의 공정을 거칠 필요 없이 상기 비스무트 층은 비스무트 입자로 분쇄된다. 이를 통하여 형성된 황화카드뮴 나노선 기판을 톨루엔을 이용해 수 차례 세척하여 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 제조하였다.

[0086] {평가}

[0087] SEM 분석은 FESEM(S-4300, Hitachi, Japan)를 이용하여 측정하였다.

[0088] TEM 분석은 HRTEM(FEI Tecnai G2 F30, 300 kV) 및 에너지 분산 X선 분광기(EDS)를 이용하여 측정하였다.

[0089] 적외선-가시광 영역 흡광 특성 분석은 자외선-가시광 영역 흡광기(V-530, JASCO, Japan)를 이용하여 측정하였다.

[0090] 광전기화학 특성 분석은 1 kHz의 주파수에서 퍼텐쇼스탯(Ivium-n-Stat, Ivium technologies, Netherland)을 사용하여 Mott-Schottky 그래프를 기록했다. 또한 기준전극으로 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다.

[0092] 1. SEM 분석

[0093] 도 2(a) 및 2(d)에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 나노선 및 실시예 1의 나노선이 기판 상에 존재하고 있으며, 도 2(b), 1(c), 2(e) 및 2(f)에 나타난 바와 같이 기판에 대하여 수직으로 성장하고 있음이 확인되었다.

[0095] 2. TEM 및 FFT 분석

[0096] 도 3(a) 및 3(b)에서 보듯이 실시예 3의 매끈한 광전극 표면이 실시예 1의 거친 광전극 표면으로 변한 것을 확인하였다. 또한 도 3(b)에 나타난 바와 같이 EDS 맵핑을 통해 아연 및 셀레늄이 나노선의 가장자리에, 그리고 카드뮴 및 황이 나노선의 가운데 부분에 상대적으로 많이 존재하는 것이 확인되었다. 또한 직경이 15 nm였던 황화카드뮴 나노선이 셀렌화아연 입자 코팅 후에 20 nm로 증가한 것이 확인되었다.

[0097] 도 3(c)에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 황화카드뮴 나노선의 FFT 패턴을 분석한 결과 단결정의 황화카드뮴 패턴만 존재하는 것을 확인하였다. 도 3(d)에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 황화카드뮴/셀렌화아연 코어/셸 나노선의 FFT 패턴을 분석한 결과 단결정의 황화카드뮴 외에 무작위 방향으로 존재하는 셀렌화아연의 {111} 면에 대한 패턴을 확인하였다.

[0099] 3. 적외선-가시광 영역 흡광 특성 분석

[0100] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 광전극의 흡광 그래프는 비교예 2의 광전극의 흡광 그래프와 거의 일치하나, 430 nm 이하의 범위에서는 실시예 1의 광전극의 흡광이 더 많이 일어나는 것을 확인하였다. 이는 나노선 구조로 인한 빛의 산란 때문이다. 수직으로 성장한 나노선은 빛의 무작위 산란 즉, 다중 반사를 유도하여 흡광도를 증가시킨다.

[0101] 도 4의 삽입그림에서 나타난 바와 같이, 실시예 1의 광전극의 430 nm에서 시작되는 흡광 특성은 410 nm에서 시작되는 셀렌화아연 입자에 기인한 것임을 확인하였다.

[0102] 도 6에서 나타난 바와 같이, 황화카드뮴 나노선 코어 및 셀렌화아연 입자 셸의 에너지 밴드갭은 각각 2.38 eV 및 2.88 eV의 가시광선 영역이고 이로 인하여 색을 띠는 것이다. 이를 기준으로 전도대의 위치를 결정하여 도 6에 나타난 바와 같이 에너지 밴드구조를 형성하였고, 코어/셸 나노선 구조 광전극은 II형 에너지 밴드 구조를 갖는 것으로 확인되었다. II형 에너지 밴드 구조에 의해, 빛에 의해 여기된 전자는 황화카드뮴 쪽으로, 정공은 셀렌화아연 쪽으로 이동하여 전자-정공의 재결합이 억제되어 높은 광전류를 나타낸다.

[0104] 4. 광전기화학 특성 분석

[0105] 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 광전극의 광전류는 0 V 기준(vs. SCE)으로 각각 4.24, 1.90, 3.66 mA/cm²로 확인되었다. 비교예 1의 광전극에 비해 비교예 2의 광전극에서 더 높은 광전류가 발생되는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라, 실시예 1의 광전극이 가장 높은 광전류를 발생시키는 것을 확인하였다.

[0106] 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 광전극 모두 빛을 주었을 때만 전류가 흐르는 것을 확인하였다.

[0107] 도 5(c) 및 5(d)에 나타난 바와 같이, 암전류 측정을 통해 비교예 2의 광전극과 실시예 1의 광전극의 암전류가

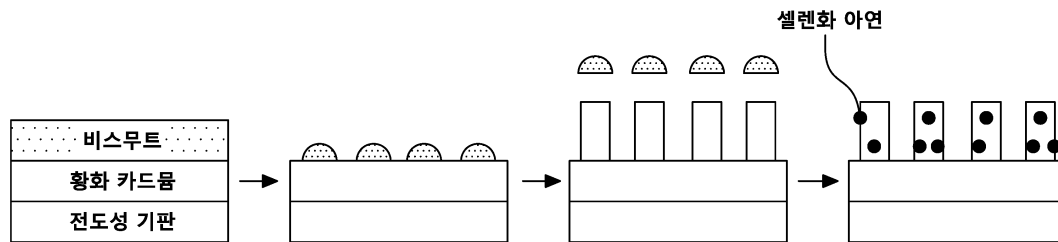
시작되는 전압이 각각 -0.56 V 및 -0.76 V (vs. SCE)임이 확인되었다. 셀렌화아연 셀 형성시 더 음전압을 나타내는 것을 확인하였고, 이를 통해 셀렌화아연 입자의 가전도대의 위치가 황화카드뮴보다 높다는 것을 확인하였다.

[0109]

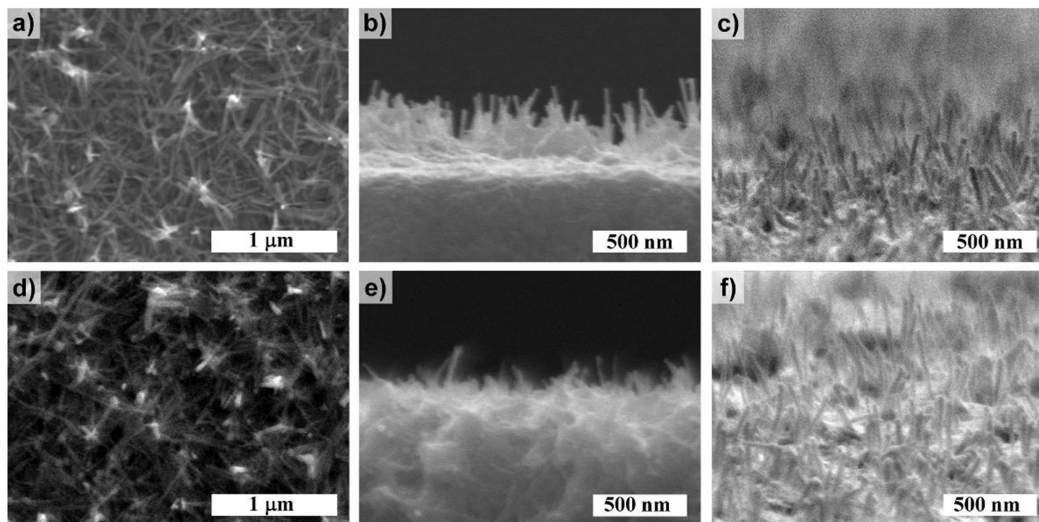
본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 청구범위에는 본 발명의 요지에 속하는 한 이러한 수정이나 변형이 포함될 것이다.

도면

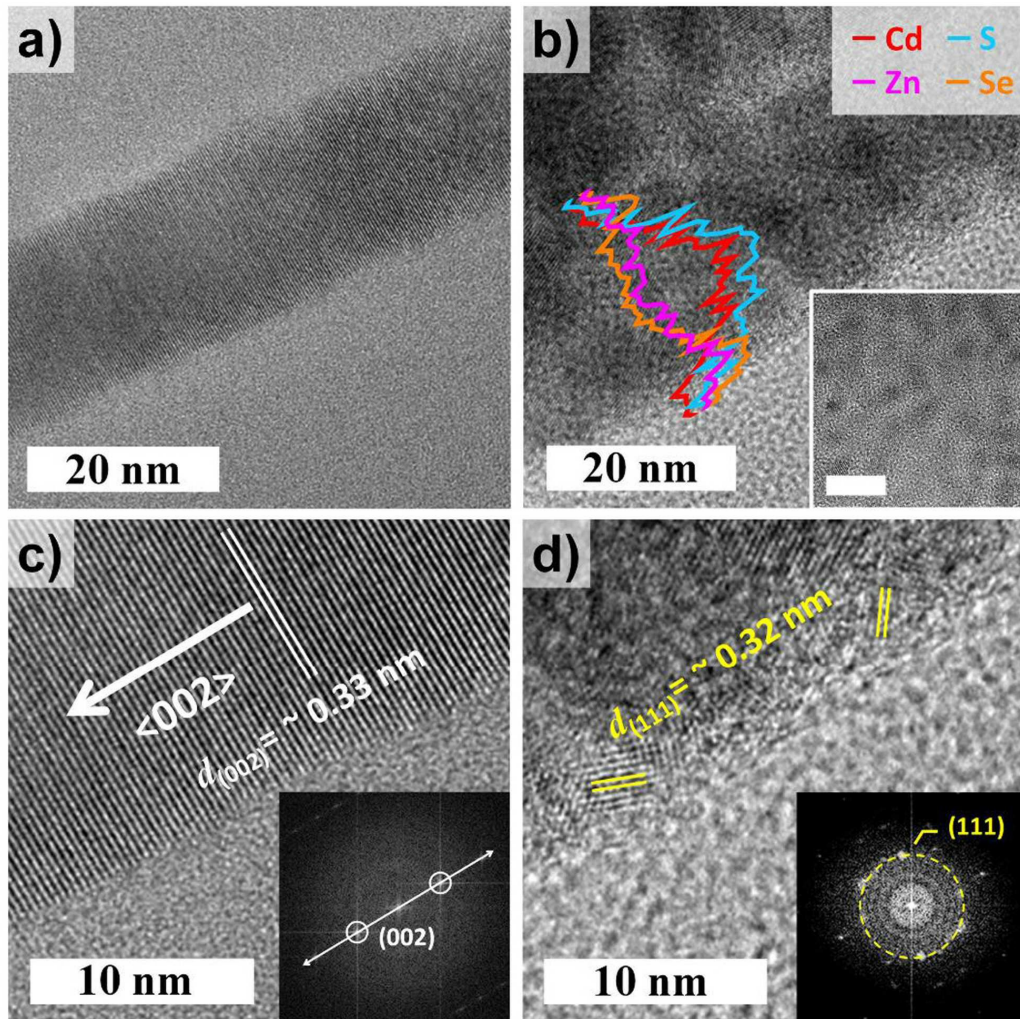
도면1



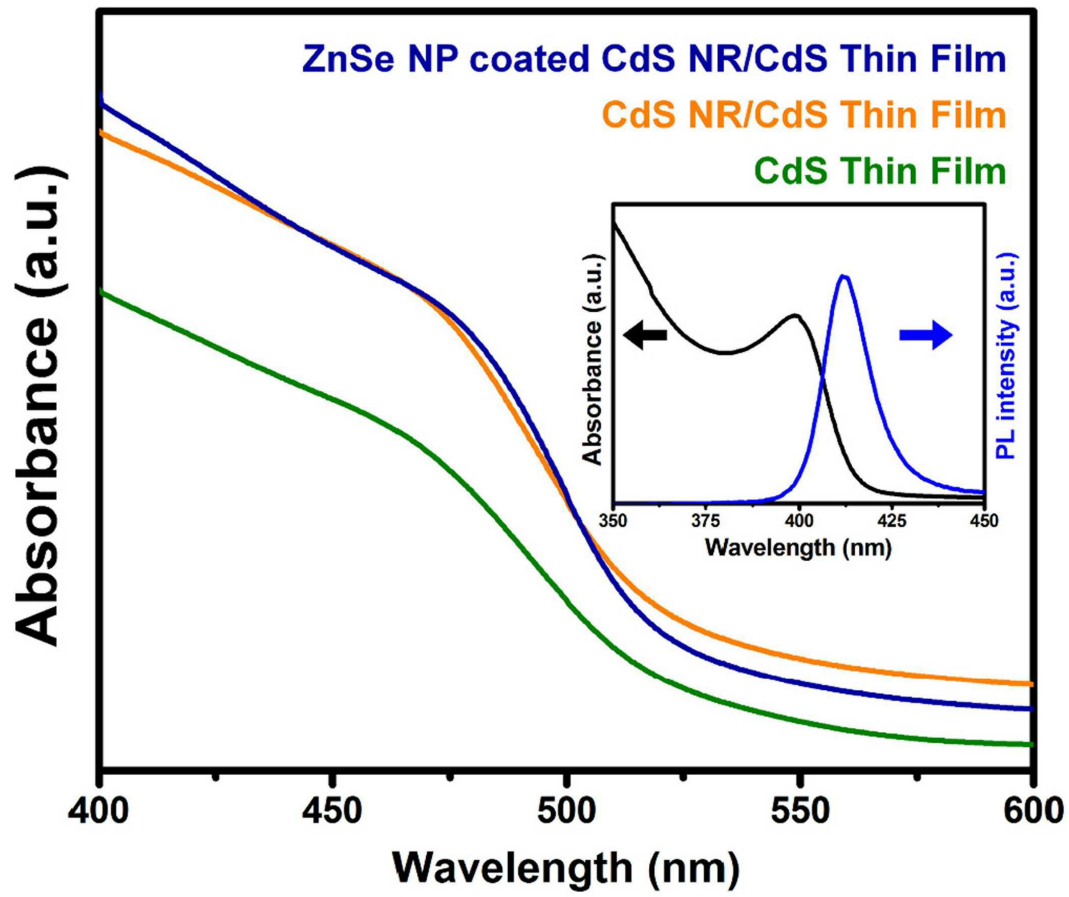
도면2



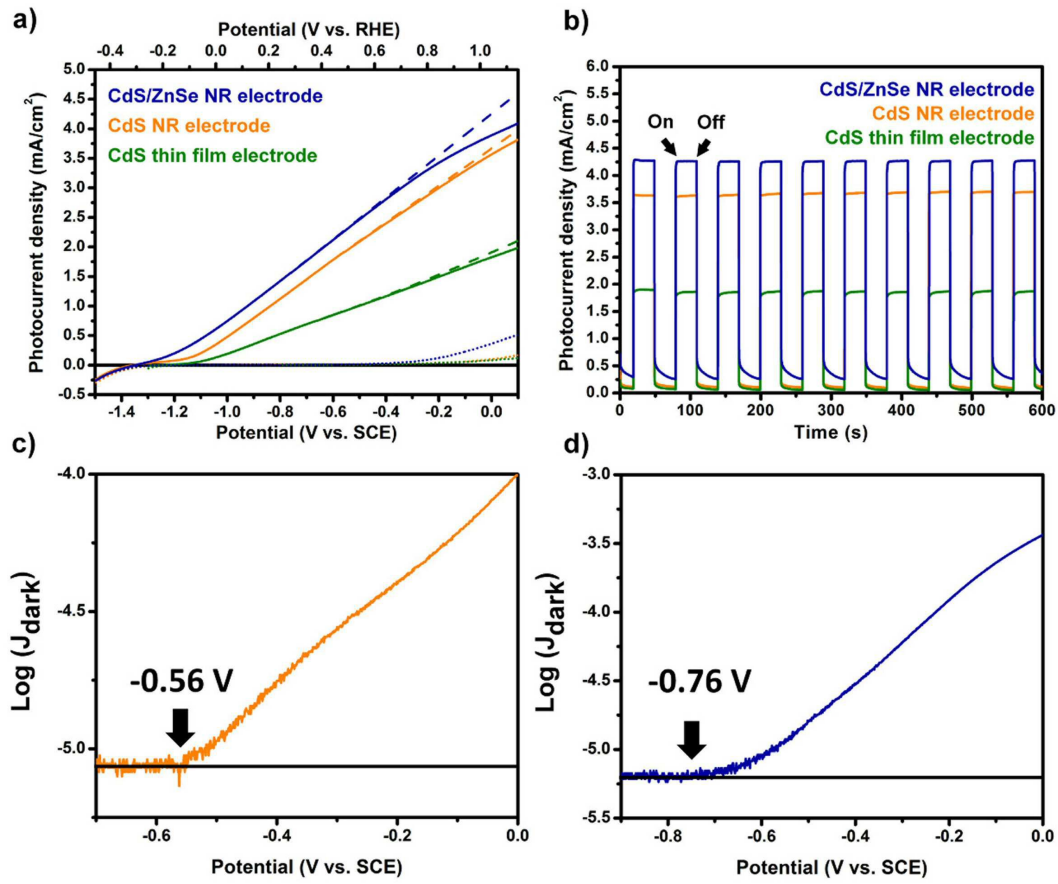
도면3



도면4



도면5



도면6

