

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0115236
(43) 공개일자 2019년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/04 (2006.01) *B82B 3/00* (2017.01)
C01G 11/00 (2006.01) *C01G 11/02* (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
C25B 11/02 (2006.01) *B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/0478 (2013.01)
B82B 3/0095 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0038026

(22) 출원일자 2018년04월02일

심사청구일자 2018년04월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

성윤모

경기도 성남시 분당구 내정로 24, 604동 2501호(정자동, 정든마을한진6단지아파트)

조기현

경기도 부천시 삼작로525번길 9(작동)

이주원

서울특별시 중랑구 면목로52길 9, 2층 (면목동)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 강일신

전체 청구항 수 : 총 10 항

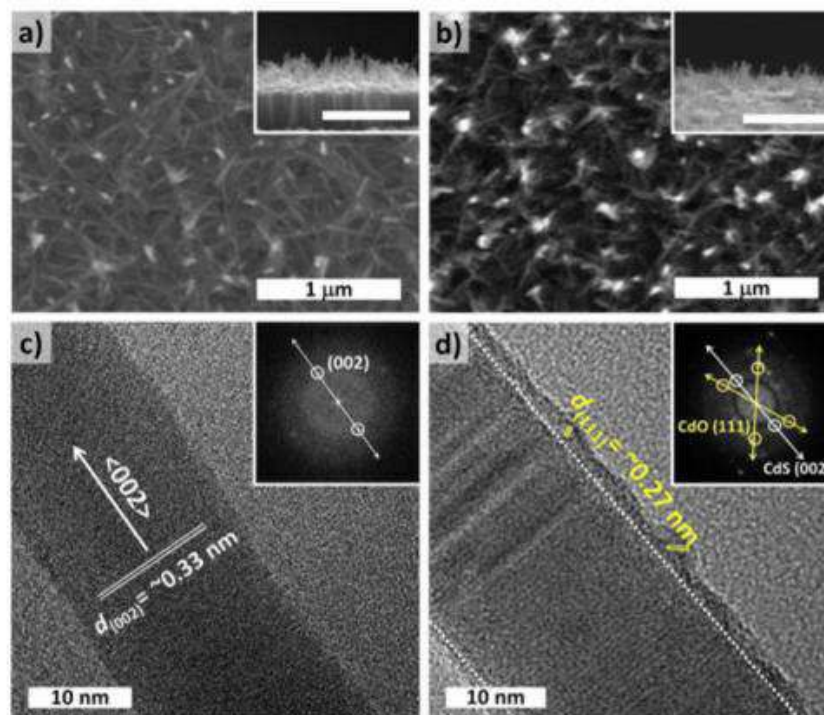
(54) 발명의 명칭 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법 및 이로부터 제조된 수소생산용 광전극

(57) 요약

본 발명은 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법 및 이로부터 제조된 수소생산용 광전극에 관한 것으로 (a) RF 및 DC 스퍼터링을 이용하여 전도성 유리 기판상에 CdS 박막 및 Bi 박막을 증착시키는 단계; (b) 제1 용매와 황을 혼합하여 황-혼합용액을 얻는 단계; (c) 제1 카드뮴

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



전구체 및 계면활성제를 3구 플라스크 내에서 제2 용매 및 제3 용매와 혼합하고 가열한 후 (a)단계에서 준비된 기판을 장입하고 (b)단계에서 준비된 황-혼합용액을 주입하여 반응시킨 후, 냉각시키는 단계; (d) 상기 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 제4 용매를 이용하여 세척 후 건조하여 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 얻는 단계; (e) 제2 카드뮴 전구체를 제5 용매와 상온에서 농도에 맞추어 혼합 후 (d) 단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선 광전극을 장입 후 꺼내는 단계; 및 (f) 상기 (e)단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선을 열처리하여 산화카드뮴 셀을 형성하여 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극을 얻는 단계;를 포함하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법 및 이로부터 제조된 수소생산용 광전극을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C01G 11/00 (2013.01)

C01G 11/02 (2013.01)

C25B 1/003 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

C25B 11/02 (2013.01)

C25B 11/0405 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711060768

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

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

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법으로,

(a) RF 및 DC 스퍼터링을 이용하여 전도성 유리 기판상에 CdS 박막 및 Bi 박막을 증착시키는 단계;

(b) 제1 용매와 황을 혼합하여 황-혼합용액을 얻는 단계;

(c) 제1 카드뮴 전구체 및 계면활성제를 3구 플라스크 내에서 제2 용매 및 제3 용매와 혼합하고 가열한 후 (a) 단계에서 준비된 기판을 장입하고 (b)단계에서 준비된 황-혼합용액을 주입하여 반응시킨 후, 냉각시키는 단계;

(d) 상기 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 제4 용매를 이용하여 세척 후 건조하여 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 얻는 단계;

(e) 제2 카드뮴 전구체를 제5 용매와 상온에서 농도에 맞추어 혼합 후 (d) 단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선 광전극을 장입 후 꺼내는 단계; 및

(f) 상기 (e)단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선을 열처리하여 산화카드뮴 셀을 형성하여 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극을 얻는 단계;

를 포함하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a)단계에서 전도성 유기 기판은 표면에 FTO, AZO, ITO 중 어느 하나가 코팅된 Soda-lime glass인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b)단계에서 제1 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리에틸아미노포스핀(triethylaminophosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 상기 제1 카드뮴 전구체는 산화카드뮴, 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 사용하고,

상기 계면활성제는 헥사데실아민, 옥틸아민, 트라이옥틸아민 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이며,

상기 제2 용매는 1-옥타데센 (1-octadecene), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP) 및 올레아민

(oleylamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합이며,

상기 제3 용매는 올레산, 옥타산, 테트라데실포스포닉산 및 스테릭 산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 혼합된 용매를 150-350 °C의 온도로 가열한 후, (a) 단계에서 기판을 장입하고 5초 이내에 황-혼합용액을 주입하여 5-15분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시키는 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (d)단계에서 제4 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 톨루엔 및 헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (e)단계에서 상기 제2 카드뮴 전구체는 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이며,

상기 제5 용매는 탈이온수, 아세톤, 메탄올, 에탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (f)단계에서 상기 열처리하는 공기중에서 300-500 °C로 열처리하는 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한항의 제조방법으로 제조된 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 황화카드뮴 나노선 코어는 직경이 10-20 nm이며, 상기 산화카드뮴 셸의 두께가 1-10 nm인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 용액상태의 카드뮴, 황 및 질산카드뮴의 화학 반응에 의하여 기판상에 수직으로 성장한 황화카드뮴 나노선 코어와 산화카드뮴 셸의 구조로 이루어진 코어/셸 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극의 제조방법에 관한 것으로, 특히 약 15 nm의 균일한 직경을 가지는 황화카드뮴 나노선을 전도성 기판상에 수직으로 성장시킨 후 산화카드뮴 셸을 나노선 표면에 형성시켜 극대화된 표면적과 에너지 밴드구조 제어를 통해 향상된 광촉매 성능을 지닐 수 있는 광전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 현재 개발중인 다양한 청정 에너지원들 가운데 기존의 화석연료를 대체 할 수 있는 가장 유력한 물질로 수소가 주목받고 있다. 친환경 에너지인 수소는 높은 에너지 밀도로 인하여 기존의 화석연료에 버금가는 연소효율을 나타낼 수 있어 수소의 생산 및 저장에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그 가운데 태양광을 이용해 물을 분해하여 수소를 생산하려는 시도가 이루어지고 있는 상황이다. 지구상의 약 70%를 차지하는 물은 산소와 수소의 결합으로 이루어져 있으며 이들의 결합 에너지보다 큰 에너지가 물에 주어지는 경우 산소 및 수소 기체로 분리가 가능하다. 기존에는 물을 수소와 산소를 분해하기 위해 전기 및 열에너지가 이용되어져 왔으나, 광촉매를 매개체로 하여 태양광을 물을 분해할 수 있는 에너지원으로 사용할 수 있음이 밝혀진 후 고성능 광촉매 개발시도가 이루어지고 있다.
- [0004] 수소 생산 효율을 높이기 위한 광촉매의 개발 연구는 나노기술과의 융합을 통해 급속도로 활발해지고 있다. 나노구조의 경우 일반적으로 100 nm 이하의 크기를 가지는 물질을 지칭하며, 작은 크기로 인해 동일한 부피의 벌크상태에 비할 수 없을 정도로 넓은 표면적을 가질 수 있다는 장점이 있다. 또한 나노미터 단위의 작은 크기에 단결정으로 이루어져 있기 때문에 내부에서 발생된 자유전자 및 정공이 표면까지 도달하기에 유리하다. 모든 반응은 물질의 표면에서부터 시작이 되므로 표면적의 증가는 반응속도의 증가로 이어지며, 더 많은 수의 전하가 표면에 도달할 수 있어 기존 벌크 및 박막에 비해 향상된 성능을 기대 할 수 있다. 따라서 태양광에 의한 물분해 수소생산 효율을 높이기 위해서는 광촉매의 나노구조화가 필요한 상황이며, 자세하게는 기판위에 수직으로 성장한 1차원 나노구조를 형성해 표면적을 최대화 하고 전하 운반자의 확산거리 이내의 직경을 구현함으로써 전자-정공쌍의 재결합 및 결합에 의한 전하 운반자 손실을 최소화 하여 기존의 박막구조 광전극 보다 높은 효율을 나타내는 나노구조 광전극의 개발이 요구된다.
- [0005] 다양한 방법을 이용하여 1차원 나노구조 광전극 제조방법이 개발되어져 왔으며, 크게 기상증착법 및 수열합성법을 이용해 기판상에 나노선을 성장시켜 광전극을 구현해 왔다. 하지만 두가지 방법 모두 나노선의 직경을 최소화하기에 한계가 있기 때문에 나노선 전극의 표면적 극대화 및 전하손실을 최소화하기 어렵다는 단점이 있다. 또한 기상증착법의 경우 고온의 반응온도로 인하여 저가의 유리기판 등의 사용이 제한되고 기판의 온도구배에 의해 균일한 성장이 힘들며, 수열합성법은 반도체의 산화 등의 문제로 인하여 대부분 산화물 반도체 광전극의 제조에만 이용되고 있다. 산화물 반도체의 경우 높은 전기 화학적 안정성을 갖고 있으나 에너지 준위가 낮아 현재 외부에서 추가적으로 전압을 인가해 주어야만 물분해 반응을 일으킬 수 있다.
- [0006] 따라서 기존의 제조방법에 의해 개발된 광전극의 한계 및 산화물 반도체의 낮은 에너지 준위를 극복하기 위한 신규의 물질을 이용한 1차원 나노구조 광전극의 개발이 필요한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 용액합성 방법에 의하여 저가의 유리 기판상에 약 10-15 nm의 직경을 갖는 황화카드뮴 나노선을 형성하고, 황화카드뮴 나노선 표면에 산화카드뮴을 균일하게 코팅하는 방법을 개발함으로써, 1차원 나노구조를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 코어/셸 구조 광전극을 짧은 시간내에 대면적으로 형성할 수 있는 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은 황화카드뮴 나노선 구조의 광전극을 통해 기존 박막 광전극 보다 넓은 표면적을 확보하고, 황화카드뮴을 나노선을 기반으로 표면에 산화카드뮴을 코팅하여 황화카드뮴/산화카드뮴 코어/셸 구조를 형성함으로써 단일 황화카드뮴 나노선 광전극에 비해 적은 외부 전압으로 더 높은 효율을 보이는 고성능 수소생산용 광전극의 개발 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법으로, (a) RF 및 DC 스퍼터링을 이용하여 전도성 유리 기판상에 CdS 박막 및 Bi 박막을 증착시키는 단계; (b) 제1 용매와 황을 혼합하여 황-혼합용액을 얻는 단계; (c) 제1 카드뮴 전구체 및 계면활성제를 3구 플라스크 내에서 제2 용매 및 제3 용매와 혼합하고 가열한 후 (a)단계에서 준비된 기판을 장입하고 (b)단계에서 준비된 황-혼합용액을 주입하여 반응시킨 후, 냉각시키는 단계; (d) 상기 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 제4 용매를 이용하여 세척 후 건조하여 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 얻는 단계; (e) 제2 카드뮴 전구체를 제5 용매와 상온에서 농도에 맞추어 혼합 후 (d) 단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선 광전극을 장입 후 꺼내는 단계; 및 (f) 상기 (e)단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선을 열처리하여 산화카드뮴 셸을 형성하여 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극을 얻는 단계;를 포함하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 상기 (a)단계에서 전도성 유기 기판은 표면에 FTO, AZO, ITO 중 어느 하나가 코팅된 Soda-lime glass인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 (b)단계에서 제1 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리에틸아미노포스핀(triethylaminophosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 상기 (c)단계에서 상기 제1 카드뮴 전구체는 산화카드뮴, 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 사용하고, 상기 계면활성제는 헥사데실아민, 옥틸아민, 트라이옥틸아민 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이며, 상기 제2 용매는 1-옥타데센(1-octadecene), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP) 및 올레아민(oleylamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이며, 상기 제3 용매는 올레산, 옥타산, 테트라데실포스포닉산 및 스테릭 산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 (c)단계에서 혼합된 용매를 150-350 °C의 온도로 가열한 후, (a) 단계에서 기판을 장입하고 5초 이내에 황-혼합용액을 주입하여 5-15분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시키는 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 상기 (d)단계에서 제4 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 톨루엔 및 헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 상기 (e)단계에서 상기 제2 카드뮴 전구체는 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이며, 상기 제5 용매는 탈이온수, 아세톤, 메탄올, 에탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 혼합물인 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 상기 (f)단계에서 상기 열처리는 공기중에서 300-500 °C로 열처리하는 것을 특징으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 상기 제조방법으로 제조된 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극을 제공한다.

[0020] 또한, 상기 황화카드뮴 나노선 코어는 직경이 10-20 nm이며, 상기 산화카드뮴 셸의 두께가 1-10 nm인 것을 특징

으로 하는 용액합성법을 이용한 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 제조방법에 의하면, 기판상에 황화카드뮴 나노선을 고밀도로 균일하게 수직성장 시킬 수 있고, 단시간 내에 대면적 1차원 나노구조를 제조할 수 있으며, 코어/셸 이중구조 형성을 통해 광전극 성능을 향상시킬 수 있으므로, 광전기 화학셀을 이용한 물분해 수소생산 분야에 이용될 수 있다. 뿐만 아니라 저온 용액합성을 통해 대면적으로 고품질의 1차원 나노구조 박막형성이 가능하므로 대면적화가 필요한 다양한 전극 소자 및 광소자에 응용이 가능하다. 특히 나노선을 수직 성장시킴으로써 기존의 2차원 박막 구조에서 3차원 구조의 구현이 가능하다.

[0023] 산화물 반도체의 경우 높은 전기적 특성 및 경제성으로 인하여 많은 주목을 받아왔으나 1차원 나노구조의 형성이 제한적이라 표면적을 극대화하기가 어려웠으며, 또한 그 에너지 밴드 준위가 물의 산화-환원 준위 대비 낮아 외부에서 제공되는 전기에너지에 의해서만 물분해 반응을 발생시킬 수 있었으나, 본 발명의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 갖는 수소생산용 광전극은 황화카드뮴 나노선을 코어로 표면에 산화카드뮴 셸을 형성하여 극대화된 표면적을 구현하였으며, 뿐만 아니라 황화카드뮴과 산화카드뮴의 에너지 밴드구조를 제어하여 Z-scheme 에너지 밴드구조를 구현해 외부의 추가적인 에너지원의 공급이 없이 물분해 반응을 가능하게 하여 기존보다 높은 효율의 고성능 광전극의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 일실시예의 질산카드뮴 용액의 농도에 따라 형성된 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 상을 나타낸 X-선 회절분석 그래프를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 일실시예의 황화카드뮴 나노선 구조 광전극의 SEM, TEM 이미지 및 FFT 패턴을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 일실시예의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 질산카드뮴 농도에 따른 산화카드뮴 셸의 두께 변화의 HRTEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 일실시예의 질산카드뮴 용액의 농도에 따라 형성된 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 자외선-가시광 영역 흡광 특성을 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 일실시예의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 광전기화학 특성을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 일실시예의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 Mott-Schottky 곡선 및 개방회로 전압 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명에 따른 일실시예의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0027] 본 발명은 카드뮴 전구체 용액에 촉매가 코팅된 전도성 기판을 입로한 상태에서 미리 준비한 황 전구체 용액을 주입하는 Hot-injection 방법에 의해 형성된 황화카드뮴 나노선을 질산카드뮴이 녹아있는 탈이온수에 담근 후 열처리를 통해 구현된 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 하기의 황화카드뮴 나노선을 성장시키는 단계 및 산화카드뮴 셸을 형성하는 두가지 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 제조방법을 제공한다.

- [0028] 기판상에 황화카드뮴 나노선의 성장은 다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] (a) RF 및 DC 스퍼터링을 이용하여 전도성 유리 기판상에 CdS 박막 및 Bi 박막을 증착시키는 단계;
- [0030] (b) 제1 용매와 황을 혼합하여 황-혼합용액을 얻는 단계;
- [0031] (c) 제1 카드뮴 전구체 및 계면활성제를 3구 플라스크 내에서 제2 및 제3 용매와 혼합하고 150-350 °C로 가열한 후 (a) 단계에서 준비된 기판을 장입하고 0-5초 이내에 (b) 단계에서 준비된 황-혼합용액을 빠르게 주입한 후 5-15분 동안 반응시킨 후, 상온으로 냉각시키는 단계; 및
- [0032] (d) 상기 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 제4 용매를 이용하여 3-7번 세척 후 건조하여 황화카드뮴 나노선이 성장한 기판을 얻는 단계를 포함한다.
- [0034] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 (a)단계의 전도성 유리 기판은 표면에 FTO, AZO, ITO 중 어느 하나가 코팅된 Soda-lime glass로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 (b)단계의 상기 제1 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리에틸아미노포스핀(triethylaminophosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 상기 (c)단계의 상기 제1 카드뮴 전구체는 산화카드뮴, 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 (c)단계의 상기 계면활성제는 헥사데실아민, 옥틸아민, 트라이옥틸아민 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이며, 상기 (c)단계의 제2 용매는 1-옥타데센(1-octadecene), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP) 및 올레아민(oleylamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이며, 나아가 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 (c)단계의 제3 용매는 올레산, 옥타산, 테트라데실포스포닉산 및 스테릭 산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 인 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 (c)단계에서 혼합된 용매를 150-350 °C의 온도로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 범위는 벗어나는 경우, 특히 150 °C 미만의 온도로 가열하는 경우 카드뮴 전구체가 혼합용매 내에서 완전 용해가 이루어지지 않을 수 있어 황-혼합용액을 첨가하더라도 반응이 이루어지지 않을 수 있으며, 350 °C를 초과하는 경우 제2 용매의 끓는점 보다 높아져 증발이 발생하여 용액의 농도가 변하거나 열분해 반응이 발생할 수 있다는 문제가 있다.
- [0039] 한편, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 기판을 장입 후 5초 이내에 황-혼합용액을 주입하고 5-15분 동안 반응시키는 것이 바람직하다. 상기범위에서 벗어나는 경우, 특히 기판을 장입 후 5초가 지나게 되면 기판 표면에 붙어있던 촉매층이 용액으로 떨어져 나가게 되며, 따라서 나노선의 수직성장이 불가능해 진다.
- [0040] 또한 반응시간이 5분 미만인 경우 반응시간이 너무 짧아 형성된 나노선의 길이가 짧기 때문에 표면적을 극대화하기 어려우며, 15분 이상 반응하는 경우 나노선의 길이 늘어남에 따라 종횡비가 커지면서 수직으로 성장하는 나노선이 기울어져 오히려 표면적이 감소하게 된다는 문제가 있다.
- [0041] 또한, 상기 (d)단계에서 제4 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 톨루엔, 헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 구조 나노선의 성장은 다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] (e) 제2 카드뮴 전구체를 제5 용매와 상온에서 농도에 맞추어 혼합 후 (d) 단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선 광전극을 장입 후 꺼내는 단계 및
- [0044] (f) (e)단계에서 준비된 황화카드뮴 나노선을 공기중에서 300-500 °C에서 열처리 하여 산화카드뮴 셸을 형성해 최종적으로 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극을 얻는 단계를 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 (e)단계의 제2 카드뮴 전구체는 아세트산 카드뮴, 질산카드뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것이 바람직하며, 제2 카드뮴 전구체의 농도는 0.1-1 mM인 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 농도 범위에서 벗어나는 경우 특히 농도가 0.1 mM 이하인 경우에는 산화카드뮴 셸이 균일하게 형성되지 않으며, 1 mM이상의 농도인 경우 셸의 두께가 너무 두꺼워 광전극의 표면적을 감소시키는 문제가 있다.

- [0047] 또한 제5 용매는 탈이온수, 아세톤, 메탄올, 에탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 (f)단계에서 열처리 온도는 300-500 ℃인 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 범위는 벗어나는 경우, 특히 300 ℃ 미만의 온도로 가열하는 경우 카드뮴 전구체가 산화카드뮴으로 바뀌는 산화반응이 발생하기에 온도가 낮아 반응이 발생하지 않고, 500 ℃이상의 온도로 가열하는 경우 카드뮴 전구체가 산화카드뮴으로 형성은 되나 황화카드뮴 역시 산화가 발생하기 때문에 이중구조를 구현하기 어려우며, 유리 기판의 연화 온도에 가까워지면서 기판이 변형되는 문제가 있다.
- [0050] 이렇게 제조된 상기 황화카드뮴 나노선 코어는 그 직경이 약 10-20 nm 일 수 있고, 상기 산화카드뮴 셸의 두께는 1-10 nm 일 수 있다.
- [0052] 이하에서, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0053] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0054] <실시예 1> 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 제조
- [0055] 단계 1: 전도성 유리 기판 상에 황화카드뮴 및 비스무스 박막 제조
- [0056] FTO 유리 기판을 아세톤, 에탄올, 그리고 탈이온수에 순서대로 담그어 초음파를 조사하여 세척한 후 RF스퍼터링을 이용하여 황화카드뮴 박막을 형성한 후, DC 스퍼터링을 이용하여 비스무트 박막을 형성하였다.
- [0057] 단계 2: 황 혼합용액의 제조
- [0058] 황 (Sulfur) 0.3205 g을 트리옥틸포스핀 (Trioctylphosphine: TOP) 10 ml에 넣은 후 교반하여 완전히 녹여서 TOP-S 혼합물 (이하 TOP-S 라 칭함)을 얻었다.
- [0059] 단계 3: 황화카드뮴 나노선 구조 광전극의 제조
- [0060] 100 ml 3구 플라스크에 산화카드뮴 25 mg, 헥사데실아민 30 mg, 트리옥틸포스핀 옥사이드 100 mg, 옥탄산 0.2 ml, 1-옥타데센 5 g을 첨가한 후, 수분 및 공기를 제거하기 위해 80 ℃에서 진공펌프를 이용해 1시간동안 탈기하였다. 탈기된 용액을 290 ℃로 가열 후 균일한 용액이 될 때까지 교반하였다. 균일한 용액이 형성된 후 3구 플라스크 내에 상기 단계 1에서 스퍼터링한 전도성기판을 장입하고 신속하게 상기 단계 2에서 제조된 TOP-S 용액을 주입하고, 10분동안 반응시킨 후 빠르게 상온으로 냉각시켰다. 3구 플라스크에서 꺼낸 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 톨루엔, 아세톤, 톨루엔을 이용해 각각 2-3차례씩 세척하였다.
- [0061] 단계 4: 2 nm 셸 두께를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 나노선 구조 광전극의 제조 (0.25 mM 질산카드뮴 용액 이용)
- [0062] 상기 단계 3에서 제조된 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 100 ml의 탈이온수에 7.5 mg 의 질산카드뮴을 녹인 0.25 mM 의 질산카드뮴 용액에 수직방향으로 담그었다 뺀 후 수직방향을 유지한 채로 상온의 공기중에서 건조해 질산카드뮴이 코팅된 황화카드뮴 나노선구조 광전극을 형성하였으며, 건조된 광전극을 400 ℃로 가열 후 1시간동안 열처리 하였다.
- [0064] <실시예 2> 1 nm 이하의 셸 두께를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 제조 (0.125 mM 질산카드뮴 용액 이용)
- [0065] 제조된 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 100 ml의 탈이온수에 3.5 mg 의 질산카드뮴을 녹인 0.125 mM 의 질산카드뮴 용액에 수직방향으로 담그었다 뺀 후 수직방향을 유지한채로 상온의 공기중에서 건조해 질산카드뮴이 코팅된 황화카드뮴 나노선구조 광전극을 형성하였으며, 건조된 광전극을 400 ℃로 가열 후 1시간동안 열처리 하였다.
- [0067] <실시예 3> 3.5 nm 셸 두께를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 제조 (0.5 mM 질산카드뮴

용액 이용)

[0068] 제조된 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 100 ml의 탈이온수에 15 mg의 질산카드뮴을 녹인 0.5 mM의 질산카드뮴 용액에 수직방향으로 담그었다 뺀 후 수직방향을 유지한채로 상온의 공기중에서 건조해 질산카드뮴이 코팅된 황화카드뮴 나노선구조 광전극을 형성하였으며, 건조된 광전극을 400 °C로 가열 후 1시간동안 열처리 하였다.

[0070] <실시예 4> 7 nm 셀 두께를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 제조 (1.0 mM 질산카드뮴 용액 이용)

[0071] 제조된 황화카드뮴 나노선 구조 광전극을 100 ml의 탈이온수에 30 mg의 질산카드뮴을 녹인 1.0 mM의 질산카드뮴 용액에 수직방향으로 담그었다 뺀 후 수직방향을 유지한채로 상온의 공기중에서 건조해 질산카드뮴이 코팅된 황화카드뮴 나노선구조 광전극을 형성하였으며, 건조된 광전극을 400 °C로 가열 후 1시간동안 열처리 하였다.

[0073] <비교예 1> 황화카드뮴 나노선 구조 광전극의 제조

[0074] 본 발명과 비교를 위해 실시예 1과 동일하게 실시하되, 단계 1에서 단계 3까지만 실시하여 황화카드뮴 나노선 구조의 광전극을 제조하였다. (Bare CdS NR 제조)

[0076] <실험예 1> 황화카드뮴 나노선 구조 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 XRD 분석 비교

[0077] 본 발명에 따른 황화카드뮴 나노선 구조 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 상의 차이를 X선 회절분석 그래프를 통해 (Rigaku D/MAX-2500/PC, Tokyo, Japan) 측정 하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0078] 도 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1의 황화카드뮴 나노선 구조 광전극은 이차상이 존재하지 않는 순수한 황화카드뮴으로 이루어진 것이 확인 되었다. 또한 실시예 1 ~ 실시예 4의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극 역시 황화카드뮴 및 산화카드뮴 이외에 이차상이 존재하지 않는 것이 확인이 되었다. 뿐만 아니라 질산카드뮴 용액의 농도가 높아짐에 따라 산화카드뮴의 X선 회절피크의 세기가 증가하고 있으며, 이는 광전극위에 존재하는 산화카드뮴의 양이 증가하는 것이 확인 되었다.

[0080] <실험예 2> 황화카드뮴 나노선 구조 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 SEM 및 TEM 분석 비교

[0081] 본 발명의 실시예 1에 따른 황화카드뮴 나노선 구조 및 실시예 3에 따른 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 SEM(FESEM; S-4300, Hitachi, Japan) 및 HRTEM (FEI Tecnai G2 F30, 300 kV) 이미지를 측정 하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0082] **결과**

[0083] 도 2a 및 2b에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 황화카드뮴 나노선이 기관상에 고밀도로 수직성장을 해 있음을 확인 하였으며, 산화카드뮴 셀을 형성 후에도 그 형상이 유지되는 것을 확인 하였다.

[0084] 또한, 도 2c 및 2d에 나타난 바와 같이, 황화카드뮴 나노선의 직경은 약 15-20 nm이며, 산화카드뮴 형성 후에도 그 직경은 유지함을 확인 하였고, 약 두께 3.5 nm의 산화카드뮴 셀이 나노선 표면에 균일하게 형성되었음을 확인 하였다.

[0085] 또한, FFT 분석을 통해 황화카드뮴 나노선의 성장 방향이 <002> 방향임을 확인하였고, 산화카드뮴 셀 형성 후 FFT 분석을 통해 셀의 결정구조가 산화카드뮴의 결정구조와 일치함을 다시 확인하였다.

[0087] <실험예 3> 질산카드뮴 농도에 따른 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 TEM 분석

[0088] 본 발명에 따른 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 4의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선의 HRTEM (FEI Tecnai G2 F30, 300 kV) 이미지를 측정하였다. 그 결과를 도3에 나타내었다.

- [0089] **결과**
- [0090] 도 3a는 0.125 mM, 도 3b는 0.25 mM, 도 3c는 0.5 mM 그리고 도 3d는 1.0 mM 농도의 질산카드뮴 용액에 광전극을 담그었을 때 형성되는 산화카드뮴 셀의 두께를 나타내는 도면이다.
- [0091] 도 3a는 실시예 2, 도 3b는 실시예 1, 도 3c는 실시예 3, 도 3d는 실시예 4의 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선의 HRTEM 이미지를 나타낸 것으로, 질산카드뮴의 농도가 0.125에서 1.0 mM로 증가함에 따라 산화카드뮴 셀의 두께가 증가하는 것을 확인 하였다.
- [0092] 도 3a에서는 산화카드뮴 셀이 HRTEM 분석을 통해 확실하게 보이지 않았으며, 이를 통해 매우 얇게 형성 되었다고 판단하였다. 이를 뒷받침하기 위해 도 4에 나타난 바와 같이 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 흡광 특성을 측정 하였으며, 이를 통해 산화카드뮴이 형성되었음을 확인하였다.
- [0093] 도 3b에서는 약 2 nm 두께의 셀이 형성되었음을 확인하였으며, 표면에 형성된 셀의 결정면간 간격이 황화카드뮴에는 존재하지 않고 산화카드뮴에만 존재하는 (111) 면간거리인 0.27 nm 임을 확인 하였다.
- [0094] 도 3c에서는 약 3.5 nm 두께의 셀이 형성되었음을 확인하였다.
- [0095] 도 3d에서는 약 7 nm 두께의 셀이 형성되었음을 확인하였으며, 도 3a-c와는 다르게 다결정질의 형태를 보이는 것을 확인 하였다.
- [0097] **<실험예 4> 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 적외선-가시광 영역 흡광 특성 분석**
- [0098] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 실시예 4의 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 코어/셀 이중 나노선의 자외선-가시광 영역 흡광 (V-530, JASCO, Japan) 특성을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0099] **결과**
- [0100] 도 4에 나타난 바와 같이, 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 나노선 구조 광전극은 약 550 nm 보다 큰 파장대의 빛을 흡수함을 확인하였고 이를 통해 광전극이 가시광선 영역부터 자외선 영역까지의 빛을 이용해 촉매 반응을 발생시킬 수 있음이 확인 되었다. 황화카드뮴 나노선구조 광전극 대비 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극이 더 흡광을 많이 하는 것을 알 수 있으며 이는 산화카드뮴에 의한 빛의 흡광이 증가하였기 때문이다. 또한 산화카드뮴의 양이 커질수록 흡광 역시 증가하는 것을 확인하였다.
- [0102] **<실험예 5> 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 광전기 화학 특성 분석**
- [0103] 본 발명에 따른 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 실시예 4의 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 광전기 화학적 특성을 측정하였다 (Ivium-n-Stat, Ivium, Netherland). 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0104] **결과**
- [0105] 도 5a는 전류-전압 곡선, 도 5b는 산화카드뮴 셀 두께에 따른 특정 포텐셜 (-1.3 및 0 V vs. SCE) 에서의 전류값 변화 곡선, 도 5c는 0 V (vs. SCE)에서 광원의 개폐에 따른 전류를 나타내는 도면이다.
- [0106] 도 5a에 나타난 바와 같이, 황화카드뮴 나노선 구조 광전극에 비해 산화카드뮴 형성시 더 높은 광전류가 발생되는 것을 확인하였다. 0 V (vs. SCE) 기준 황화카드뮴 나노선 구조 광전극, 0.125 mM (<1 nm 셀 두께), 0.25 mM (~2.5 nm 셀 두께), 0.5 mM (~3.5 nm 셀 두께) 그리고 1.0 mM (~7 nm 셀 두께) 의 질산카드뮴 용액에서 형성된 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 전류 밀도는 각각 3.57, 3.78, 4.35, 4.26 그리고 3.90 mA/cm² 로 약 2 nm의 산화카드뮴 셀 두께를 갖는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극이 가장 높은 광전류를 발생시키는 것을 확인 하였다. 도 5a의 삽입그림을 보면 광전류가 시작되는 전압이 셀 두께에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 황화카드뮴 나노선 구조 광전극은 -1.36 V에서 전류가 발생하기 시작하나 산화카드뮴 셀 형성시 (<1 nm 셀두께) -1.42 V로 감소하였다가 두께가 두꺼워짐에 따라 2.0 nm, 3.5 nm 그리고 7 nm 셀두께를 갖는 광전극의 전류발생 전압이 -1.40, -1.38, -1.38 V 로 다시 증가하는 것을 확인 하였다. 요약하자면 황화카드뮴 나노선 구조 광전극에 산화카드뮴 셀을 형성하면 광전류 시작 전압이 낮아지는 것을 확인하였고 이는 광전극 자체에서 발생하는 광전압의 크기가 증가하여 외부전압이 작아도 광반응이 발생 할 수 있음을 의미한다.

[0107] 도 5b에 나타낸 바와 같이 SCE 기준 0 V와 -1.3 V에서의 광전류의 경향성이 상이한 것을 확인 하였다. -1.3 V (vs. SCE) 에서는 셀의 두께가 < 1 nm 인 경우 가장 높은 광전극을 보였으며 이후 감소하다 3.5, 7 nm 의 셀 두께를 갖는 경우 변화가 없는 것을 알 수 있다. 0 V (vs. SCE) 에서의 전류밀도는 셀 두께가 2 nm 인 경우 가장 높은 광전극을 보였으며 후에 두께가 두꺼워 질수록 감소하는 경향성을 보였다. -1.3 V (vs. SCE)의 경우 0 V에 비하여 광전극에 가해지는 외부전압의 크기가 작기 때문에 광전극 본연의 성능에 의존한다고 알려져 있으며 따라서 셀의 두께가 1 nm 이하일 때 광전극의 성능이 가장 좋을 수 있다. 셀의 두께가 1 nm 이하일 때 광전극이 보이는 광전압이 가장 높고 (가장 낮은 광전류 시작 전압), 또한 황화카드뮴 및 산화카드뮴 내부에서 생성된 전하가 광전극 표면으로 이동함에 있어서 이동거리가 짧을수록 더 많은 전하가 표면에 도달하기 수월하기 때문에 높은 성능을 나타내었다고 판단하였다. 결과적으로 산화카드뮴 셀 형성시 황화카드뮴 나노선 구조 광전극보다 더 낮은 전압에서 높은 성능을 나타내는 것 역시 확인할 수 있었다. 반대로 0 V의 경우 외부에서 가해지는 전압의 영향을 많이 받기 때문에 반도체 내부에서 형성된 전하가 반도체 내부의 구조에 관계없이 기전력에 의하여 표면으로 이동하여 셀의 두께가 두꺼워 질수록 더 많은 전하가 발생해 표면에 도달할 수 있어 전류밀도가 증가한 것으로 판단되었다. 하지만 7 nm 두께의 산화카드뮴 셀의 경우 도 3d에서 확인된 바와 같이 다결정으로 형성이 되어 결정사이에 생성되는 입계면에 의해 전하가 산란되면서 전류밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

[0108] 도 5c에서 나타낸 바와 같이, 광전극이 빛에 노출되는 경우에만 전류밀도가 발생하는 것을 확인 하였고, 이는 빛의 반응에 의해서 광전기화학 물분해 반응이 발생하는 것을 의미한다.

[0110] <실험예 6> 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조 분석

[0111] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 실시예 4 의 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조를 Mott-Schottky 분석 및 개방회로 전압을 이용하여 분석하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0112] 결과

[0113] 도 6a는 황화카드뮴, 도 6b는 질산카드뮴 용액의 농도가 0.125 mM, 도 6c는 0.25 mM, 도 6d는 0.5 mM, 도 6e는 1 mM 일 때 Mott-Schottky 곡선 측정 결과이며, 도 6f는 질산카드뮴 용액의 농도에 따른 황화카드뮴 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 개방회로전압 변화 그래프를 나타내는 도면이다.

[0114] 도 6a ~ 도 6e에 나타낸 바와 같이, Mott-Schottky 곡선을 이용하여 실시예 1 ~ 실시예 4로부터 제조된 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 플랫밴드 포텐셜을 분석을 통해 이중구조 반도체의 페르미 준위를 측정 하였고, 이를 통해 빛에 의해 발생하는 광전극의 광전압 크기를 측정하였다. 광전극을 전해질에 담그었을 때 전해질과 광전극의 페르미 에너지 준위 차이에 의하여 광전극에서 전해질로 전자가 이동하게 되고 그 결과 황화카드뮴/산화카드뮴 광촉매의 에너지 밴드가 아래쪽으로 굽어지는 현상이 발생한다. 빛을 비추어 주면 광촉매 내부에서 전자가 여기되면서 원래의 페르미 에너지 준위로 돌아가려고 하고 따라서 반도체의 에너지 밴드가 다시 퍼지는데 이때 퍼진 상태의 페르미 에너지를 플랫밴드 포텐셜이라 부르고, 전해질과 평형 상태일 때의 페르미 에너지 준위와 플랫밴드 포텐셜간의 차이를 광전압이라고 부른다.

[0115] 측정 결과 황화카드뮴 나노선 구조 광전극의 플랫밴드 포텐셜은 -0.97 V (vs. SCE), 황화카드뮴/산화카드뮴 나노선 구조 광전극은 셀의 두께가 < 1 nm, 2 nm, 3.5 nm 그리고 7 nm 인 경우 -1.02, -0.95, -0.88, 그리고 -0.86 V 임이 확인 되었다. Mott-Schottky 측정 결과로 1 nm 이하의 산화카드뮴 셀이 형성되었을 때는 단일 황화카드뮴 나노선 구조의 광전극보다 낮은 전압에서 플랫 밴드 포텐셜을 나타내었고 이는 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극이 스스로 발생시키는 광전압의 크기가 황화카드뮴 나노선 구조 광전극보다 크다는 것을 의미한다. 즉 적은 외부 전압으로 더 높은 효율을 나타냄을 확인하였다. 하지만 셀의 두께가 두꺼워 질수록 황화카드뮴 나노선 광전극보다 낮은 광전압을 나타내는 것이 확인 되었고 이는 도 5a의 삽입그림에 나타난 광전류 시작전압의 경향성에 반하는 결과임이 확인 되었다.

[0116] 도 6f 에 나타낸 바와 같이, 개방회로 전압을 이용하여 실시예 1 ~ 실시예 4로부터 제조된 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 플랫밴드 포텐셜을 분석을 통해 이중구조 반도체의 페르미 준위를 측정 하였다. 측정 결과 황화카드뮴 나노선 구조 광전극의 플랫밴드 포텐셜은 -1.24 V (vs. SCE), 황화카드뮴/산화카드뮴 나노선 구조 광전극은 셀의 두께가 < 1 nm, 2 nm, 3.5 nm 그리고 7 nm 인 경우 -1.36, -1.33, -1.27, 그리고 -1.26 V 임이 확인 되었다. 즉 빛을 비추어 주는 경우 산화카드뮴 셀을 형성하였을 때 셀의 두께와 상관없이 기존 황화카드뮴 나노선 구조 광전극보다 높은 광전압을 보이는 것을 확인 하였다.

[0117] 도 6의 Mott-Schottky 측정 결과와 광전류의 시작전압 측정 및 개방회로 전압 측정결과가 상이한 것은 Mott-Schottky 측정은 빛에 노출시키지 않으며, 광전류의 시작전압 측정 및 개방회로 전압은 빛에 노출시킨 상태로 측정을 해 상이한 결과를 얻었다고 판단하였다. 이는 다음의 Mott-Schottky 식을 이용해 증명하였다.

$$[0118] \quad \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_D A^2} (\Phi_A - \Phi_{FB} - \frac{KT}{e})$$

[0119] Mott-Schottky 식에 의하면 C_{sc}^2 로 표현되는 공간전하에 의한 커패시턴스 값의 제곱은 N_D 로 표현되는 주개전하의 농도에 비례한다고 알려져 있다. 그리고 직렬로 연결된 서로 다른 물질의 총 커패시턴스 값은 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$[0120] \quad \frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{OxS}} + \frac{1}{C_{OxO}}$$

[0121] 따라서 물질의 주개전하 농도인 N_D 값에 의하여 커패시턴스가 결정 되는데, 황화카드뮴의 N_D 값은 약 $2.53 \times 10^{18} / cm^3$ 이고, 산화카드뮴의 N_D 값은 약 $8.05 \times 10^{19} / cm^3$ 으로 약 10배의 차이가 나기 때문에 전체 이중 나노선 구조 광전극의 커패시턴스 값은 황화카드뮴에 영향을 더 많이 받는 것을 알 수 있다. 따라서 빛에 노출되지 않고 측정된 Mott-Schottky 곡선은 결과적으로 황화카드뮴의 커패시턴스 값에 의해서만 측정이 되어 다른 결과에 반하는 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 즉, 빛에 노출되는 경우 황화카드뮴뿐만 아니라 산화카드뮴의 에너지 밴드도 플랫 밴드가 되면서 전체 광전극의 플랫밴드 포텐셜은 황화카드뮴의 광전압과 산화카드뮴의 광전압의 합이 되기 때문에 전체 황화카드뮴/산화카드뮴 광전극의 페르미 에너지 준위가 Mott-Schottky 측정 결과와 차이를 보이며, 또한 단일 황화카드뮴 나노선 구조 광전극보다 높은 광전압을 나타내게 된다. 도 5a 삽입그림에서 나타난 바와 같이 광전류가 시작하는 전압의 위치 역시 개방회로전압 측정값과 같은 경향성을 보이고 있기 때문에 이를 뒷받침 하는 증거라고 사료된다. 따라서 높은 광전압으로 인해 기존 황화카드뮴 나노선 보다 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조를 형성하는 경우 작은 전압에서 더 높은 광전류를 발생시킬 수 있게 된다.

[0123] <실험예 7> 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조 예측

[0124] 본 발명에 따른 실시예1 ~ 실시예 4의 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 에너지 밴드구조를 예측하였다. 그 결과를 도7에 나타내었다.

[0125] 결과

[0126] 도 7에 나타난 바와 같이, Mott-Schottky 곡선 및 개방회로 전압 측정을 이용하여 실시예1 ~ 실시예 4로부터 제조된 황화카드뮴 나노선 및 황화카드뮴/산화카드뮴 이중 나노선 구조 광전극의 플랫밴드 포텐셜을 분석을 통해 이중구조 반도체의 에너지 밴드 구조를 예측 하였다. 도 5a의 광전류-전압 곡선에서 광전류 시작 전압, Mott-Schottky 곡선 측정 및 개방회로전압에서 측정된 플랫밴드 포텐셜 값을 통해 기존 황화카드뮴 나노선 구조 광전극에 산화카드뮴 셀을 형성 하는 경우 단일 나노선 구조보다 높은 광전압이 형성되었음을 확인하였고 이를 통해 Z-Scheme 에너지 밴드구조가 형성되었다고 예측 하였다. 이를 도 7에 나타내었다. 하지만 측정 결과를 보면 셀의 두께가 두꺼워짐에 따라 광전압이 증가하다가 다시 감소하여 변화가 없어지는 구간이 있는 것이 확인되었고, 경향성이 변하는 지점 (셀 두께가 약 2 nm인 지점)이 산화카드뮴 셀이 갖는 공간전하지역의 두께라고 가정 후 에너지 밴드 구조를 예측해 보았다. 본 가정을 통해 황화카드뮴/산화카드뮴 광촉매가 전해질과 평형을 이루는 과정을 도 7a에 산화카드뮴 셀의 두께가 공간전하지역의 두께보다 작을 때, 그리고 클때로 나누어 예측하여 도시하였다.

[0127] 도 7a에 나타난 바와 같이, 먼저 산화카드뮴 셀의 두께가 산화카드뮴 셀의 공간전하 지역의 두께보다 두꺼운 경우에는 이미 알려진 바와 같이 황화카드뮴 및 산화카드뮴이 접촉하였을 때 두 물질의 페르미 에너지 준위 차이에 의하여 황화카드뮴의 전자가 산화카드뮴으로 이동하게 되며, 그 결과 황화카드뮴의 에너지 밴드는 아래쪽으로 굽어지고, 산화카드뮴은 위쪽으로 굽어지는 형태로 변하게 된다. 후에 전해질에 담그는 경우 전해질이 갖는 페르미 에너지 준위와 황화카드뮴/산화카드뮴이 갖는 에너지 준위와 평형을 이루게 되며, 이 과정에서 황화카드뮴/산화카드뮴에 있는 전자가 전해질로 이동하게 된다. 이때 산화카드뮴의 공간전하두께보다 셀이 두꺼운 경우 산화카드뮴 내부에 존재하는 전자의 양이 전해질로 이동하기에 충분하기 때문에 산화카드뮴과 전해질간의 상호작용에 의해서 평형이 발생하고 그 결과 산화카드뮴만 에너지 밴드가 굽어지게 된다. 하지만 산화카드뮴의 공간전하 두께보다 셀이 얇은 경우 산화카드뮴 내부에 존재하는 전자의 양 만으로는 평형을 이루기가 어려워 평형과

정에서 황화카드뮴에 존재하는 전하의 이동을 필요로 하는데 그 결과 산화카드뮴뿐만 아니라 황화카드뮴의 에너지 밴드도 굽어지는 결과를 얻게 된다.

[0128] 결과적으로 두 경우를 비교해 보면 셀의 두께가 산화카드뮴 공간전하의 두께보다 얇은 경우에는 황화카드뮴의 에너지 밴드의 굽어짐이 산화카드뮴 공간전하의 두께보다 두꺼운 경우보다 심해지게 되고, 이로 인해 광전기화학 특성이 달라짐을 예측 하였다. 또한 산화카드뮴 공간전하의 두께보다 셀의 두께가 얇은 범위에서 그 두께가 얇아짐에 따라 황화카드뮴의 에너지 밴드구조의 굽어짐이 더 심해진다고 예측하였고, 그 예측 결과를 도 7b에 도시하였다. 뿐만 아니라 본 측정결과와의 비교를 통해 예측 결과가 측정결과와 일치하는지 확인 하였다.

[0129] 먼저 가정한 바와 같이 < 1 및 2 nm 의 셀 두께는 산화카드뮴의 공간전하 지역의 두께보다 얇고, 3.5 및 7 nm 의 셀 두께는 산화카드뮴의 공간전하 지역의 두께보다 두껍다고 판단 후 평형상태에서의 에너지밴드 구조를 도시하였다. 그 후 실험에 6에서 서술한 바와 같이 Mott-Schottky 측정시에 산화카드뮴의 영향이 배제되었다고 가정하고 플랫폼 포텐셜을 예측한 결과 실험결과와 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 빛에 노출시킨 상황, 즉 산화카드뮴이 광전기화학 반응에 참여할때의 플랫폼 포텐셜을 예측한 결과 광전류-전압에서의 광전류 시작 전압 및 개방회로 전압 측정 결과와 일치함을 확인 하였다.

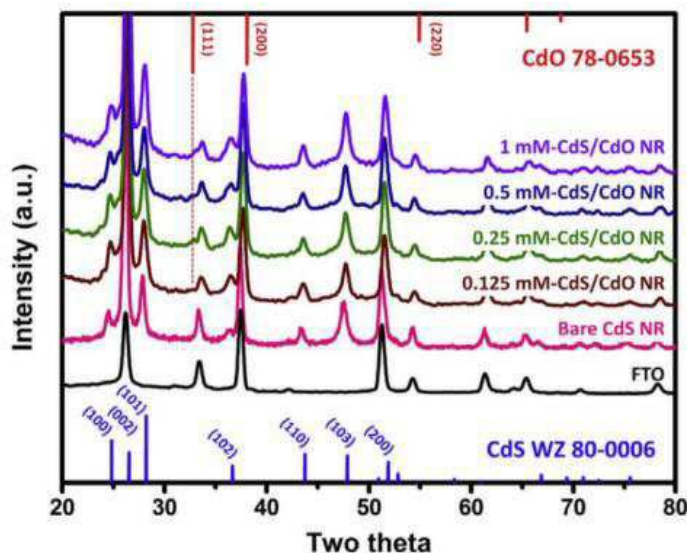
[0130] 산화카드뮴 셀의 두께가 산화카드뮴 공간전하지역의 두께보다 두꺼운 경우 황화카드뮴/산화카드뮴 광전극의 플랫폼 포텐셜이 비슷한 결과를 보이는데 이는 셀의 두께가 두꺼워 지더라도 공간전하가 존재하지 않는 벌크영역의 두께만 증가하게 되고, 따라서 두께가 증가하더라도 전하의 여기 및 재결합 속도는 일정하기 때문에 영향을 미치지 않는다고 판단하였다.

[0131] 최종적으로 산화카드뮴 셀을 황화카드뮴 나노선 구조 광전극에 형성시 기존보다 높은 광전압을 얻을 수 있으며, 그 결과 외부전압의 인가 없이 기존보다 높은 효율을 얻는 고성능 광전극을 단시간내에 효과적으로 제조 할 수 있음이 확인 되었다

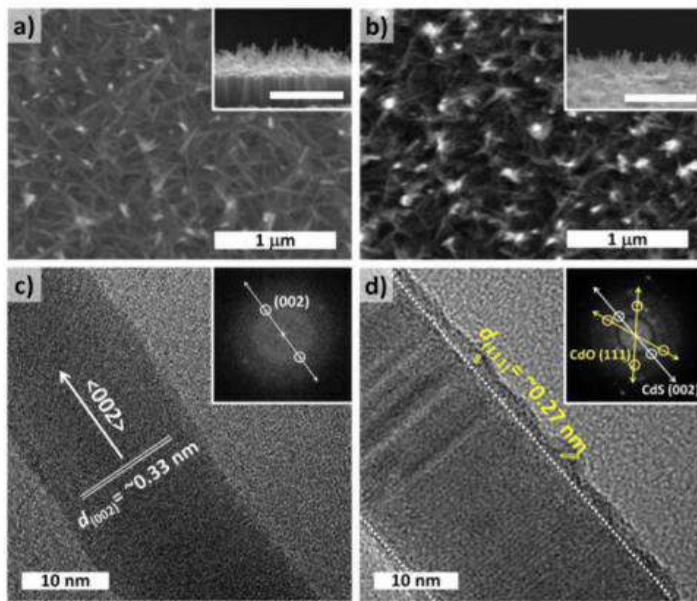
[0133] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

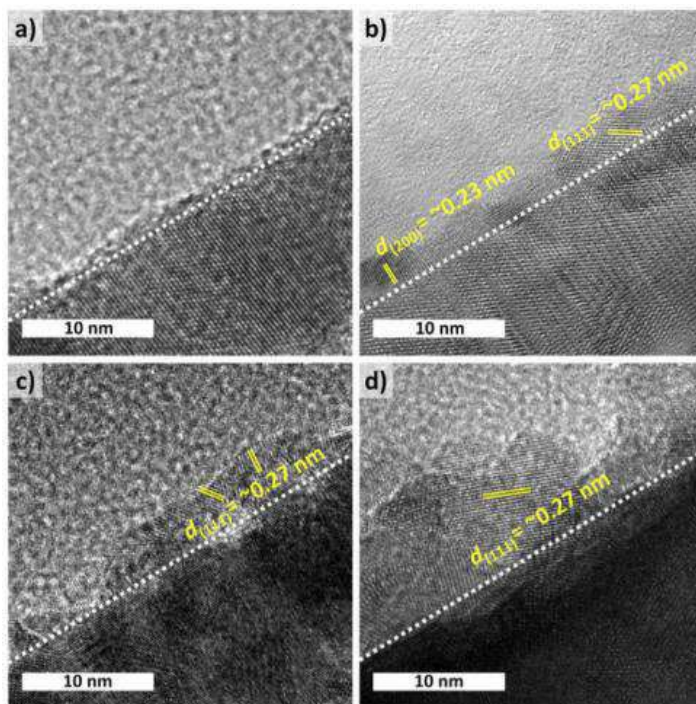
도면1



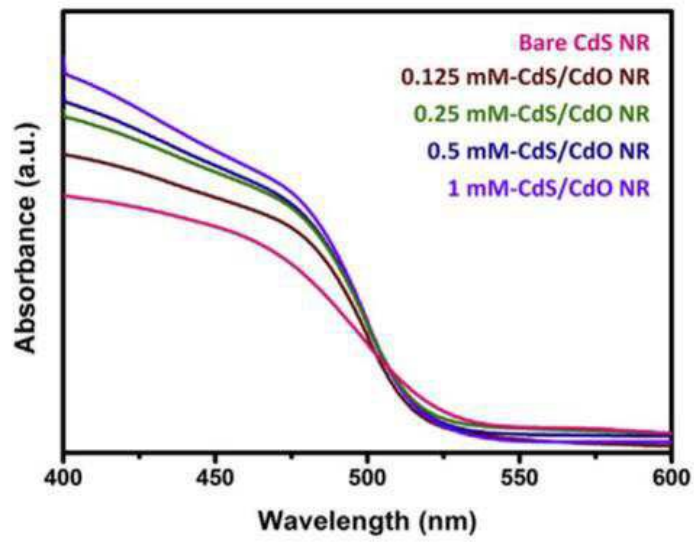
도면2



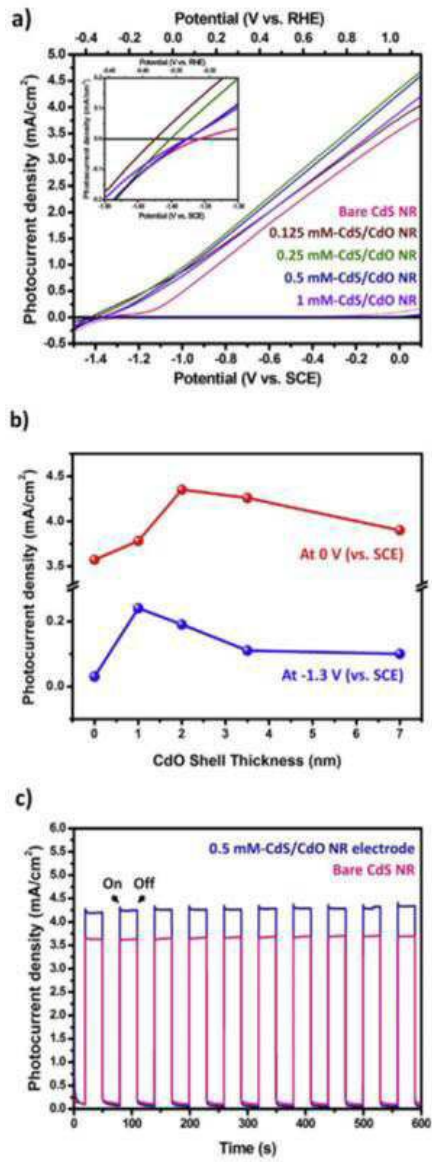
도면3



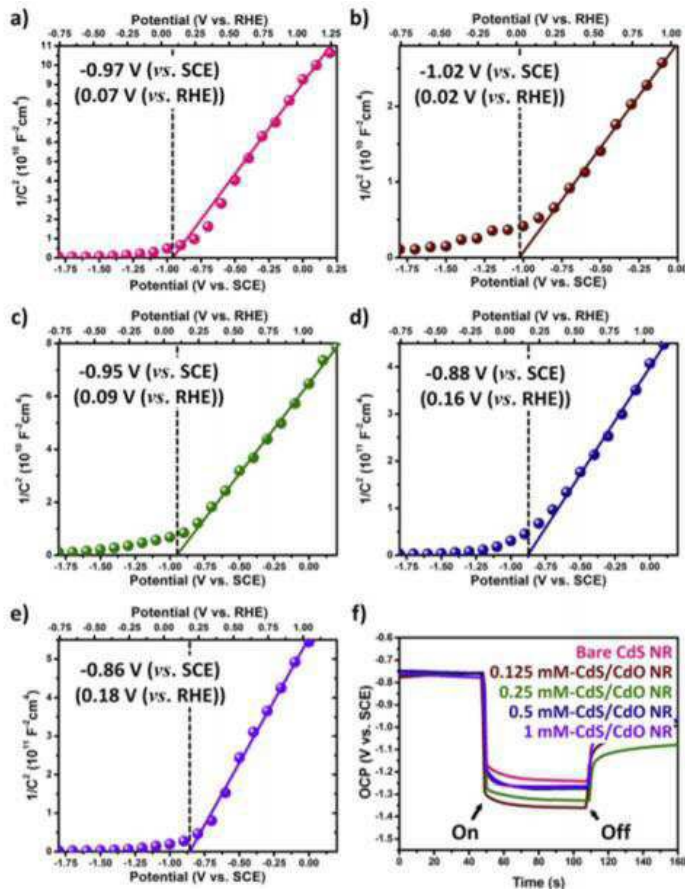
도면4



도면5



도면6



도면7

