



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054659
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2024.01) B01J 23/52 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01) H10N 30/85 (2023.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/39 (2024.01)
B01J 23/52 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0134906

(22) 출원일자 2022년10월19일

심사청구일자 2022년10월19일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김동하

서울특별시 종로구 자하문로 131-30, 3동 201호 (청운동)

김민주

경기도 부천시 소삼로14번길 22, 202호 (소사본동, 삼성드림빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

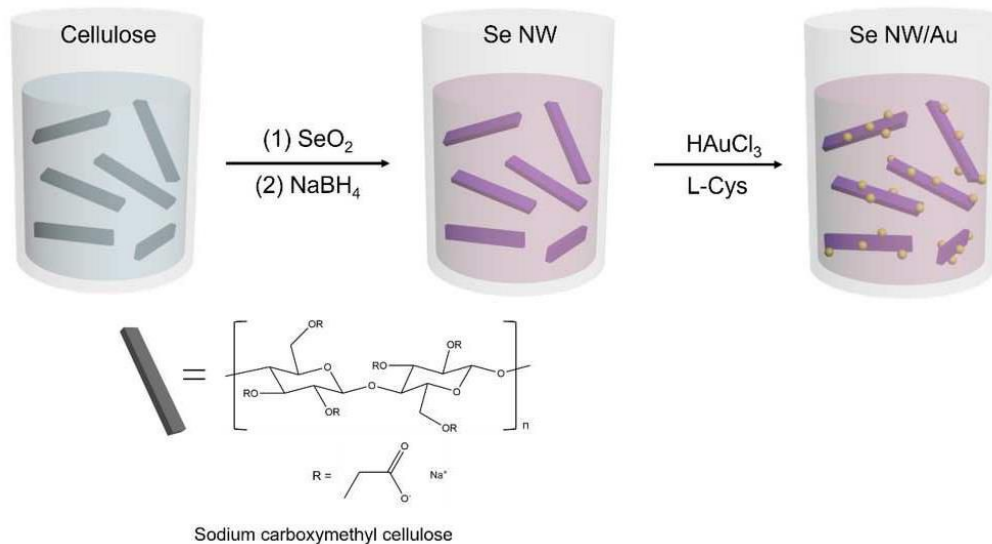
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금 나노입자로 장식된 셀레늄 나노와이어를 포함하는 압광전 촉매

(57) 요약

본원은 금 나노입자로 장식된 셀레늄 나노와이어를 포함하는 압광전 촉매에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 27/0573 (2013.01)

B01J 35/33 (2024.01)

H10N 30/85 (2023.02)

(72) 발명자

염지현

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)

권준영

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711153818

과제번호 2020R1A2C3003958

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 융복합 키랄 플라즈모닉스 기반 새로운 패러다임의 빛-물질 상호작용 시스템 개발

연구

기 여 율 4/10

과제수행기관명 이화여자대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711153882

과제번호 2018M3D1A1058924

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 인공 공감각 무기 일렉트로닉스 소재 디스커버리

기 여 율 2/10

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2022.01.16 ~ 2023.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711161870

과제번호 2021R1C1C1009766

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 카이랄성 저전력 고효율 스핀 필터 반도체 나노 소재 개발

기 여 율 4/10

과제수행기관명 한국과학기술원

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

셀레늄 나노와이어; 및 금 나노입자
를 포함하며,
상기 셀레늄 나노와이어의 표면에 상기 금 나노입자가 장식되는 것인,
압광전 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 셀레늄 나노와이어의 직경은 15 nm 내지 50 nm인 것인, 압광전 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 셀레늄 나노와이어의 길이는 200 nm 내지 1 μm 인 것인, 압광전 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 금 나노입자는 상기 셀레늄 나노와이어 표면에 성장하는 것인, 압광전 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 금 나노입자의 직경은 10 nm 내지 50 nm인 것인, 압광전 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 압광전 촉매는 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance; LSPR) 커플링을 통하여 라디칼 생성 속도 및 압광전 촉매 활성이 향상되는 것인, 압광전 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 압광전 촉매는 p-type 반도체인 것인, 압광전 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 압광전 촉매는 물 분해, 오염물질 분해, 수소 생산, 니트로페놀의 수소화, 이산화탄소 환원, 과산화수소 생성, 및 질소 고정에 활용되는 것인, 압광전 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 금 나노입자로 장식된 셀레늄 나노와이어를 포함하는 압광전 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광촉매(photocatalysis)는 수소 생산, 이산화탄소 감소 및 오염 물질 분해에 사용되어 왔으나, 열악한 광자 수확 능력과 광여기된(photoexcited) 전하 운반자(charge carrier)의 높은 재결합 속도로 인하여 촉매 효율은 낮은 편이다. 이 문제를 해결하기 위해, 압전 분극(piezoelectric polarization)과 광전(photoelectric) 과정의 결합 효과인 피에조-포토티로닉(piezo-phototronic) 효과가 효율적인 해결방안으로서 제시되었다. 피에조-포토티로닉 효과는 압전촉매와 광촉매의 시너지 효과를 이용하여, 각각의 압전촉매 및 광촉매에 비해 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.

[0003] 구체적으로, 압광전 촉매(piezo-photocatalysis)에 외부 기계적 자극에 의해 분극 전하가 생성되면, 내장된 전기장이 수반되어 밴드 구조를 조절하고 광여기된 전하 이동; 및 산화 및 환원 반응 속도를 증가시킨다. 최근에는 n형 반도체; 또는 p형 반도체-n형 반도체로 구성된 p-n 헤테로 구조가 사용되고 있다. 이러한 헤테로 구조에서 잘 조직된 밴드 정렬(well-organized band alignment)로 인해 광 생성 전하 운반자의 수송이 촉진되어 전하의 재결합이 억제될 수 있으며, 이는 촉매 성능을 향상시킨다. 그러나 p형 반도체를 기반으로 한 압광전 촉매에 대한 연구는 아직 초기 단계이며 더 깊은 수준의 연구가 필요한 실정이다.

[0004] 1차원(1D) 칼코게나이드 반도체 나노구조체(chalcogenide semiconductor nanostructure)는 고유한 광학적, 물리적, 전기적, 및 기계적 특성과 고성능 전자 및 광자 소자에 대한 높은 응용 가능성으로 인하여 상당한 주목을 받고 있다. 많은 유형의 1D 칼코게나이드 나노구조체 중에서 p형 삼방정계 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW)는 강한 비선형 광학 응답, 압전 특성 및 가시 범위에서의 흡수를 나타내기 때문에 광전자공학, 촉매 작용 및 압전 장치 분야에서 이상적인 후보로 간주되어 왔다.

[0005] Se NW는 간단하고 효율적인 용매 기반 방법(solvent-based method)을 사용하여 쉽게 제조될 수 있으므로 다양한 응용 분야에서 상업적인 대규모 합성이 가능하다. 그러나 Se NW는 전기 전도도가 낮아, 전하 운반자 농도 및 전하 수송 능력이 낮으며, 이는 Se NW의 촉매로서의 성능 및 응용 가능성을 저하시킨다. 종래의 압광전 촉매에 대한 거의 모든 연구는 피에조-포토티로닉 효과 하에서의 n형 반도체를 이용한 촉매 반응에 초점이 맞춰져 왔기 때문에, 전도성이 향상된 실용적인 p형 반도체 압광전 촉매에 관한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) M. Wu. et al., "Solution-synthesized chiral piezoelectric selenium nanowires for wearable self-powered human-integrated monitoring", Nano Energy, 56, 2019, pp.693~699.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 금 나노입자로 장식된 셀레늄 나노와이어를 포함하는 압광전 촉매를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 일 측면은, 셀레늄 나노와이어; 및 금 나노입자를 포함하며, 상기 셀레늄 나노와이어의 표면에 상기 금 나노입자가 장식되는 것인, 압광전 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따른 금 나노입자(gold nanoparticles; Au NPs)로 장식된 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW)의 $\cdot\text{OH}$ 및 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼 생성물은 순수한 Se NW와 비교하여, 각각 약 150 배 및 약 4 배 향상될 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 금 나노입자로 장식된 Se NW(Se NW/Au)는 로다민 B(rhodamine B; RhB) 분해에 대한 1차 속도 상수는 순수한 Se NW와 비교하여, 약 4 배 증가하여, RhB 분해 효율이 약 38% 개선될 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 Se NW/Au는 순수한 Se NW와 비교하여 광자 수확 능력이 향상될 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 Se NW/Au의 평균 압전위 진폭은, 3 V의 바이어스 전압에서 순수한 Se NW와 비교하여 약 6 배 증가할 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 Se NW/Au는 순수한 Se NW와 비교하여 전도성이 향상될 수 있다.

[0015] 종래의 압광전 촉매는 주로 n형 반도체인 반면, 본원의 구현예들에 따른 압광전 촉매는 p형 반도체일 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 압광전 촉매는 수 mg만으로도 촉매 활성을 발현할 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 압광전 촉매는 물 분해, 오염물질 분해, 수소 생산, 니트로페놀의 수소화, 이산화탄소 환원, 과산화수소 생성, 및 질소 고정에 활용될 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 압광전 촉매는 피에조트로닉스(piezotronics) 및 관련 응용 분야에서 폭넓게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW) 및 금 나노입자로 장식된 Se NW(Se NW/Au)의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2a 및 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW의 저배율 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지이다.

도 4a 및 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 그래프이다.

도 5a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 그래프이며, 도 5b 및 5c는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW/Au의 XPS 분석 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 원편광 이색성(circular dichroism; CD) 스펙트럼이다.

도 8a 및 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 타우크(Tauc) 플롯으로서, $[\text{F(R)hv}]^{0.5}$ 은 광자 에너지 $h\nu$ 의 함수이다.

도 9a 및 9b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 암시야 이미지 및 산란 스펙트럼(scattering spectra)이다.

도 10a 내지 10d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 압전반응 힘 현미경(piezoelectric force microscopy; PFM) 이미지로서, 도 10a 및 10b는 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 토포그래피(topography) 이미지이며, 도 10c

및 10d는 각각 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 진폭(amplitude) 이미지이다.

도 11a 및 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/Au, 및 블랭크(blank) 용액에 1-sun($AM\ 1.5\ G, 100\ mW\ cm^{-2}$)을 조사한 후 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이며, 도 11c 및 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/Au, 및 블랭크 용액에 초음파(100 W, 40 kHz)를 조사한 후의 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이며, 도 11e 및 11f는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/Au, 및 블랭크 용액에 1-sun($AM\ 1.5\ G, 100\ mW\ cm^{-2}$) 및 초음파(100 W, 40 kHz)를 조사하여 수득한 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이다.

도 12a 내지 12c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1-sun($AM\ 1.5\ G, 100\ mW\ cm^{-2}$) 및 초음파(100 W, 40 kHz) 동시 조사를 통한 로다민 B(rhodamine B; RhB)의 분해에 대한 활성을 시간별(0 분, 5 분, 10 분, 20 분, 및 30 분)로 나타낸 그래프로서, 도 12a는 촉매를 사용하지 않은 블랭크 용액의 파장에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 12b 및 12c는 각각 촉매로서 Se NW 또는 Se NW/Au를 사용한 경우의 파장에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 13a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 촉매를 사용하지 않는 경우, 및 촉매로서 Se NW 또는 Se NW/Au를 사용하는 경우의 시간에 따른 RhB 농도(C/C_0)의 변화를 나타낸 그래프이며, 도 13b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 촉매를 사용하지 않는 경우, 및 촉매로서 Se NW 또는 Se NW/Au를 사용하는 경우의 시간에 따른 RhB 농도의 $\ln(C/C_0)$ 값을 나타낸 그래프이다.

도 14 및 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 압전 분극(piezoelectric polarization) 및 광여기(photoexcitation) 하에서 순수한 Se NW 및 Se NW/Au의 압광전 촉매 공정의 작동 메커니즘을 나타낸 모식도로서, E_{CB} 는 Se NW의 전도 에너지; E_{VB} 는 Se NW의 원자가띠(valence bands); E_F 는 페르미 준위의 에너지; Φ 는 에너지 장벽 높이; Φ_B 는 쇼트키 장벽(Schottky barrier) 높이이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 1- sun 조사 하에서, 유한 차이 시간 도메인 시뮬레이션(finite-difference time domain simulation)을 사용한 금 나노입자로 장식된 단일 Se NW의 전기장 분포를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들

로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0029] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 측면은, 셀레늄 나노와이어; 및 금 나노입자를 포함하며, 상기 셀레늄 나노와이어의 표면에 상기 금 나노입자가 장식되는 것인, 압광전 촉매를 제공한다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 직경은 약 15 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 직경은 약 15 nm 내지 약 50 nm, 약 15 nm 내지 약 45 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 35 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 25 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 45 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 35 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 25 nm일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 직경은 약 21 nm 내지 약 23 nm일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 200 nm 내지 약 1 μ m인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 200 nm 내지 약 1 μ m, 약 200 nm 내지 약 950 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 850 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 750 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 650 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 550 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 450 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 350 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 1 μ m, 약 250 nm 내지 약 950 nm, 약 250 nm 내지 약 900 nm, 약 250 nm 내지 약 850 nm, 약 250 nm 내지 약 800 nm, 약 250 nm 내지 약 750 nm, 약 250 nm 내지 약 700 nm, 약 250 nm 내지 약 650 nm, 약 250 nm 내지 약 600 nm, 약 250 nm 내지 약 550 nm, 약 250 nm 내지 약 500 nm, 약 250 nm 내지 약 450 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 250 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 250 nm 내지 약 300 nm일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 290 nm 내지 약 300 nm일 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자는 상기 셀레늄 나노와이어 표면에서 성장하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 30 nm일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자의 직경은 약 20 nm 내지 약 30 nm일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자는 상기 셀레늄 나노와이어의 화학적 상태에 영향을 미치지 않고 형성되는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance; LSPR) 커플링을 통하여 라디칼 생성 속도 및 압광전 촉매 활성이 향상되는 것일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매의 카이랄성은 상기 금 나노입자로 장식되기 전 상기 셀레늄 나노와이어의 카이랄성보다 증가할 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매의 전하 운반자(charge carrier) 밀도, 전도도 및 광자 수집 능력은 상기 금 나노입자로 장식되기 전 상기 셀레늄 나노와이어의 특성보다 증가할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매의 라디칼($\cdot$ OH 및 $\cdot$ O₂⁻) 생성 속도는 상기 금 나노입자로 장식되기 전 상기 셀레늄 나노와이어의 라디칼 생성 속도보다 증가할 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 p-type 반도체인 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 수 mg만으로도 촉매 활성이 발현될 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 물 분해, 오염물질 분해, 수소 생산, 니트로페놀의 수소화, 이산화탄소 환원, 과산화수소 생성, 및 질소 고정에 활용될 수 있다.

[0044] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0046] [실시예]

[0047] 1. 제조방법 (도 1)

[0048] 1-1. 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW) 합성

[0049] 카르복시메틸 셀룰로스(carboxymethyl cellulose)의 나트륨 염(sodium salt) 0.36 g을 탈이온수(deionized water) 9.0 mL에 녹인 뒤, 1.0 M의 수산화나트륨(NaOH) 0.7 mL와 이산화셀레늄 분말(SeO_2 powder) 0.111 g(1.0 mmol)을 넣었다. 1.0 M의 수소화붕소 나트륨(sodium borohydride; NaBH_4) 1.0 mL를 넣고 25°C에서 2 시간 동안 교반하여 환원 반응을 통하여 셀레늄 나노와이어(Se NW)를 합성하였다. 이후 원심분리(10,000 rpm, 20 분)하여 갈색 침전물(Se NW)을 수득하였으며, 상기 갈색 침전물을 증류수와 에탄올로 세척하여 불순물을 제거하였다.

[0050] 1-2. 금 나노입자로 장식된(Au nanoparticles-decorated) Se NW 합성

[0051] Se NW 0.002 g, 염화금(III)(HAuCl_3) 0.022 mmol, 및 L-시스테인(L-cysteine; L-Cys) 0.022 mmol을 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF)/탈이온수(v:v = 2:1) 5 mL에 넣고 3 일 이상 교반하였다. 이후 결과물을 원심분리(10,000 rpm, 10 분)하여 금 나노입자(Au nanoparticles; Au NPs)로 장식된 Se NWs 침전물을 수집하였고, 남아있는 금 전구체 이온과 L-Cys를 제거하였다.

[0052] L-Cys으로 덮인 Au NPs는 Se NW의 표면에서 성장하였다. L-Cys은 환원제뿐만 아니라 표면 리간드 역할을 하였으며, 탈이온수와 공용매로서 사용되는 N,N-디메틸포름아미드는 금 전구체의 환원을 촉진하였다. 전체 합성 절차는 상압 및 실온에서 수행되었다.

[0053] 2. 순수한 Se NW 및 Au NPs로 장식된 Se NW의 특성 분석

[0054] 2-1. 구조 분석

[0055] 1) 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 분석 (도 2a 및 2b)

[0056] 도 2a를 참조하면, 순수한 Se NW의 TEM 분석 결과, 평균 직경 및 길이는 각각 21.8 nm 및 296.5 nm이며, 종횡비는 13.6인 와이어 형태를 확인하였다.

[0057] 도 2b를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 TEM 분석 결과, 순수한 Se NW의 표면에 지름 15 nm 내지 30 nm의 금 나노입자가 성장한 것을 확인하였다.

[0058] 2) 저배율 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 분석 (도 3)

[0059] 도 3을 참조하면, Se NW가 균일하게 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0060] 3) X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 (도 4a 및 4b)

[0061] X-선 회절 분석에 의해 결정구조를 조사하였다. 도 4a를 참조하면, 순수한 Se NW의 경우, 모든 회절 피크는 표준 삼방정계(standard trigonal) 셀레늄(ICDD 카드 번호 06-0362)과 일치하는 것을 확인하였다. 가장 강한 회절 피크는 (100) 평면에서 발생하며, 이는 1D 삼방정계 Se 결정이 [001] 방향을 따라 우선적으로 성장함을 나타낸다.

[0062] 도 4b를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 경우, 삼방정계 Se 피크; 및 (111), (200) 및 (220) 평면에 해당하는 Au의 특성 피크가 함께 식별되었으며, Au NPs가 Se NW의 표면에 분포되어 있음을 확인하였다.

[0063] 4) X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석 (도 5a 내지 5c)

[0064] X-선 광전자 분광법을 통하여 화학 상태 및 전자 구조를 확인하였다. 도 5a를 참조하면, 순수한 Se NW의 경우, Se(0)의 Se 3d 결합 에너지에 해당하는 54.9 eV에서 강한 피크가 관찰되었으며, 이는 54.4 eV 및 55.3 eV에 위치한 Se 3d_{5/2} 및 3d_{3/2} 피크를 포함한다. 또한, Se-O 결합으로부터 발생하는 63 eV에서 작은 피크 위치가 나타났

으며, 이는 Se NW 표면에 흡착된 산소로 인해 매우 소량의 Se가 산화된 상태임을 의미한다.

[0065] 도 5b 및 5c를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 경우, Au 4f_{7/2} 및 4f_{5/2} 신호에 기인한 83.9 eV 및 87.5 eV에서 2 개의 피크가 관찰되었으며, 순수한 Se NW의 피크와 유사한 55 eV에서 Se 3d의 특성 피크가 함께 관찰되었다. 따라서, Au NPs가 Se NW의 화학 상태에 영향을 미치지 않고 Se NW 표면에서 성장한다는 것을 확인하였다.

[0066] 2-2. 광학적 분석

[0067] 1) UV-vis 흡수 스펙트럼 (도 6)

[0068] 광학 응답은 UV-vis 흡수 분광법으로 분석되었다. 도 6을 참조하면, 순수한 Se NW의 경우, 340 nm 및 412 nm에서 흡수 피크를 나타내고 약 500 nm 내지 약 650 nm에서 넓은 흡수 대역을 나타내었다. 상기 넓은 흡수 대역은 삼방정계 결정 구조에서 Se 원자의 무한 나선 체인(infinite spiral chain) 사이의 체인 상호 작용(interchain interaction)에 해당한다.

[0069] Au NPs로 장식된 Se NW의 경우, 순수한 Se NW보다 300 nm 내지 500 nm 영역에서 더 강한 흡수가 관찰되었으며, 이는 시스테인으로 덮인 Au NPs의 금속 중심 Au 5d¹⁰-6sp 밴드간 전이에 기인한 것이다. 또한, Au NPs의 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance; LSPR) 효과로 인하여 500 nm 내지 600 nm 영역에서 흡광도가 증가하였다.

[0070] 2) 원편광 이색성(circular dichroism; CD) 스펙트럼 (도 7)

[0071] 도 7을 참조하면, 순수한 Se NW와 비교하여 Au NPs로 장식된 Se NW의 경우 CD 신호가 증가하였으며, 결정 격자의 비대칭성으로 인하여 카이랄성이 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 Au NPs 장식 후 광자 수확 능력이 향상되었음을 나타내는 결과이다.

[0072] 3) 타우크(Tauc) 함수 (도 8a 및 8b)

[0073] 밴드갭 에너지는 쿠벨카-문크(Kubelka-Munk) 함수와 타우크(Tauc) 함수를 사용하여 결정되었다. 도 8a 및 8b를 참조하면, Au NPs 장식 후 밴드갭은 2.2 eV로 일정하였다. 따라서, Au NPs 장식은 Se NW의 에너지 구조에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

[0074] 4) 암시야 이미지 및 산란 스펙트럼(scattering spectra) (도 9a 및 9b)

[0075] 도 9a를 참조하면, 순수한 Se NW의 경우, 넓은 가시 범위에서 강한 산란이 관찰되었다.

[0076] 도 9b를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 경우, 600 nm 이상에서는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR) 산란 효과로 인하여 산란 강도가 향상되었으며, 600 nm 미만에서는 SPR 흡수의 비방사성 분산(nonradiative dissipation)이 지배적이기 때문에 Au NPs로의 에너지 전달로 인하여 빛의 산란 강도가 감소함을 확인하였다.

[0077] 5) 압전반응 힘 현미경(piezoelectric force microscopy; PFM) 분석 (도 10a 내지 10d)

[0078] 순수한 Se NW 및 Au NPs로 장식된 Se NW의 압전 응답(piezoelectric responses)은 PFM으로 분석되었으며, 도 10a 및 10b로서 토포그래피(topography); 및 도 10c 및 10d로서 진폭 이미지를 나타내었다.

[0079] 도 10a 및 10c를 참조하면, 순수한 Se NW의 경우, 기관에 잘 분포된 Se NW를 확인할 수 있으며, 진폭 이미지의 밝기는 압전 응답의 강도를 나타내는 토포그래피 이미지와 일치하였다.

[0080] 도 10b 및 10d를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 평균 압전위 진폭(piezopotential amplitude)은 3 V의 바이어스 전압에서 8.9 V로서, 순수한 Se NW의 평균 압전위 진폭(1.4 V)보다 약 6 배 더 컸다. 이러한 결과는 LSPR 커플링이 전하 운반자(charge carriers)를 효율적으로 수송 및 분리하여 더 높은 압전 응답을 유도한다는 것을 보여준다.

[0081] 2-3. 라디칼 생성에 따른 촉매 활성 (도 11a 내지 11f)

[0082] 활성산소 생성을 위한 광촉매 및 압전 촉매 성능은 도 11a 내지 11f로서 나타내었다. 광촉매, 압전 촉매, 및 압광전 촉매 반응에서 생성된 $\cdot\text{OH}$ 및 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼의 농도는, 각각 테레프탈산(terephthalic acid) 및 니트로블루 테트라졸륨(nitroblue tetrazolium)을 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)로서 사용하여 모니터링되었다. 블랭크(blank)는 상기 촉매가 포함되지 않은 RhB 수용액을 사용하였다.

[0083] 도 11a 내지 11f를 참조하면, 블랭크 용액은 라디칼을 전혀 생성하지 않았으며, 순수한 Se NW는 모든 촉매 반응에서 유효한 촉매 활성을 나타내지 않았다.

[0084] Au NPs로 장식된 Se NW는 모든 촉매 반응에서 라디칼을 생성하는 가장 높은 촉매 성능을 보였다. 압광전 촉매 반응 동안 $\cdot\text{OH}$ 및 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼에 대하여 각각 $75 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 및 $200 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 의 진화 속도(evolution rate)가 획득되었으며, 이는 종래에 보고된 진화 속도보다 훨씬 더 높은 값이다. 이러한 결과는 부착된 Au NPs가 표면전하의 상당한 불균형을 야기하고, 광생성 전하 운반자를 효과적으로 생성하며, Au NPs의 수송 및 전하 운반자 분리를 용이하게 하기 때문이다. 따라서, Se NW를 Au NPs로 장식하면 광촉매 활성뿐만 아니라 압전 성능도 향상될 수 있다.

[0085] **2-4. 로다민 B(Rhodamine B; RhB) 분해에 대한 활성 (도 12a 내지 12c, 도 13a 및 13b)**

[0086] 압광전 촉매 활성은 1-sun(AM 1.5 G, 100 mW cm^{-2}) 및 초음파(100 W, 40 kHz) 동시 조사를 통한 로다민 B(Rhodamine B; RhB)의 분해에 의해 추가로 조사되었다. 촉매는 2 mg이 사용되었으며, 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼과 시간에 따른 RhB 농도의 변화는 각각 도 12 및 도 13에 나타내었다. 블랭크(blank)는 상기 촉매가 포함되지 않은 RhB 수용액을 사용하였다.

[0087] 도 12a 내지 12c를 참조하면, RhB의 흡수 강도는 촉매가 없는 블랭크 용액에서 거의 동일하며, 이는 어느 자극도 RhB 분해에 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

[0088] 반면, 순수한 Se NW 및 Au NPs로 장식된 Se NW를 촉매로 사용하는 경우, RhB의 농도가 시간이 지남에 따라 점차적으로 감소했다. 순수한 Se NW의 RhB 분해 효율은 30 분 후 12%이며, 이는 압광전 촉매 반응 동안 전하 운반자의 생성 및 분리가 잘 되지 않기 때문이다.

[0089] Au NPs로 장식된 Se NW는 순수한 Se NW와 비교하여 38%의 개선된 분해 효율을 달성했다. 분해 과정의 동역학은 유사 1차 반응이므로 반응 속도 상수(k)는 하기 식 1에 따라 계산되었다:

[0090] [식 1]

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$$

[0091]

[0092] 도 13a 및 13b를 참조하면, Au NPs로 장식된 Se NW의 반응 속도 상수(k)는 0.016 min^{-1} 로 추정되었으며, 이는 순수한 Se NW의 반응 속도 상수(0.004 min^{-1})보다 4 배 높은 것으로 추정되었다. 이러한 결과는 Au NPs로 장식된 Se NW에서 전하 운반자가 효과적으로 생성, 수송 및 분리된 후, 광여기 및 초음파 처리 자극 하에서 촉매 반응에 참여함을 보여준다.

[0093] **3. 피에조-포토티론 효과 작동 메커니즘 (도 14 내지 도 16)**

[0094] 도 14는 압전 분극(piezoelectric polarization) 및 광여기(photoexcitation) 하에서의 순수한 Se NW의 압광전 촉매 공정의 작동 메커니즘을 나타내었다. P-타입 압전 Se NW의 경우, 전하 전달 거동 및 산화 환원 동역학은 적용된 기계적 힘에 의해 유도된 압전 분극에 의해 조절될 수 있다.

[0095] 구체적으로, p형 압전 물질과 용액 사이의 계면에 음의 압전 분극 전하와 양의 압전 분극 전하가 존재하면, 에너지 밴드가 각각 위쪽과 아래쪽으로 구부러져 결핍층(depletion layer)의 깊이와 에너지 장벽의 높이에 영향을 미친다. Se NWs의 압전 분극이 왼쪽(자발적 분극(spontaneous polarization)과 같은 방향)을 가리킬 때, 광 생성된 전자는 Se NWs/용액 계면으로 이동하여 환원 반응에 참여한다. 또한, 작은 에너지 장벽(Φ) 높이로 인해 계면으로의 홀 전달이 촉진된다. 결과적으로, 압전 분극이 Se NW의 자발적 분극의 방향과 동일한 방향이기 때문에, 광 생성된 전자-홀 쌍의 분리가 촉진되고 산화 및 환원 반응이 효율적으로 유도되어 촉매 활성을 향상시킨다.

[0096] 한편, 자발적 분극과 반대 방향으로 압전 분극 하에서, 더 두꺼운 결핍층과 큰 에너지 장벽(Φ) 높이에 의해 광 생성된 전자-홀 쌍의 수송이 억제되어, 촉매 활성이 저하된다. 여기서 가해진 초음파 자극은 서로 다른 방향으로 복잡하고 가변적인 전기장을 유도할 수 있다. 따라서, 순수한 Se NW는 광 조사 및 초음파 진동 하에서 낮은 압광전 촉매 활성을 나타내며, 이는 작동 메커니즘뿐만 아니라 간접 밴드갭 구조 및 낮은 전도도와 같은 특징에

의해 설명될 수 있다.

[0097] 도 15를 참조하면, Au NPs가 Se NW에 장식될 때, 에너지 밴드 굽힘은 페르미(Fermi) 수준 평형 및 압전 분극에 의해 영향을 받을 수 있다. 압전 분극이 왼쪽을 가리킬 때, Se NW의 전도대의 광 생성 전자가 Au NPs에 주입되고 Se NW의 가전자대의 홀이 Se NWs/용액 계면으로 전달되어 광 생성된 전하 운반자의 재결합을 감소시킨다. 동시에, 플라즈모닉(plasmonic) Au NPs는 계면 쇼트키 장벽(Schottky Barrier; Φ_B) 위의 충분한 에너지를 가진 핫 홀(hot hole)을 인접한 Se NW의 가전자대로 직접 주입한다. 유도된 압전 분극장(piezoelectric polarization field)은 전하 운반자의 분리를 촉진하는 전체 전하 전달 공정의 원동력으로서 작용한다.

[0098] 한편, 압전 분극이 오른쪽을 가리킬 때, 양성 압전 전하가 가해진 Se NWs/용액 계면으로 광생성 전자가 이동하고 음의 압전 전하가 가해진 금속-반도체 계면으로 홀이 이동한다. 또한, Au NPs에서 LSPR 효과를 통해 생성된 핫 전자(hot electron)는 쇼트키 장벽(Φ_B)을 넘어 Se NWs의 전도대에 주입될 수 있으며, 압전 분극장은 터널링 효과를 강화함으로써 핫 전자의 수송을 촉진하여 압광전 촉매 활성이 향상된다.

[0099] 도 16을 참조하면, Au NP로 장식된 단일 Se NW의 전기장 분포는 Au NPs 근처의 핫스팟 생성과 Se NW와 Au NPs 사이의 계면에서 에너지가 많은 핫 홀과 핫 전자를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다. 결과적으로, LSPR 효과와 결합된 압광전 효과에 의하여 효과적으로 분리된 전하 운반자는 용액에서 도너(donor) 및 액셉터(acceptor)와 반응하고 염료 분자를 분해하기 위한 반응성 라디칼을 생성한다.

[0100] 4. 결과

[0101] Au NPs로부터 발생하는 LSPR 효과는 Se NW의 압광전 효과와 결합하여 광자 수확 능력 및 압전 특성을 향상시켰다. 초음파 진동 및 광 조사 하에서, ROS 생성을 위한 촉매 활성 및 염료 분해는 순수한 Se NWs와 비교하여 큰 활성을 보였으며, Au NPs 장식 후 $\cdot\text{OH}$ 및 $\cdot\text{O}_2^-$ 진화율은 각각 150 배 및 4 배 증가하였다.

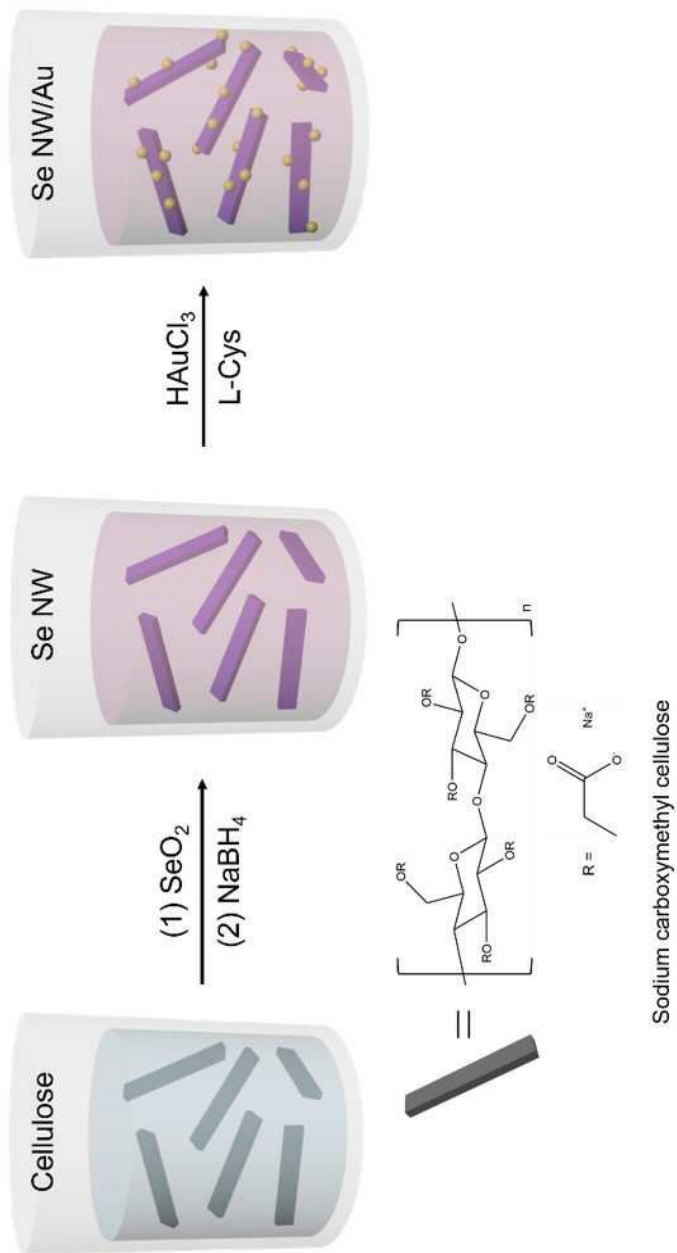
[0102] 또한, RhB 분해의 최대 반응 속도 상수(k)는 Au NPs로 장식된 Se NW에서 0.016 min^{-1} 이었으며, 이는 순수한 Se NWs의 반응 속도 상수에 비하여 4 배 큰 값이다. 본 실시예를 통하여, 압광전 촉매 활성 동안의 압전 분극에 따른 작업 메커니즘을 확인하였으며, 새로운 압광전 촉매로서 Se NWs의 잠재력을 보여주었고, 피에조 포토트로닉스(piezo phototronics)의 범위를 확장시켰다.

[0104] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

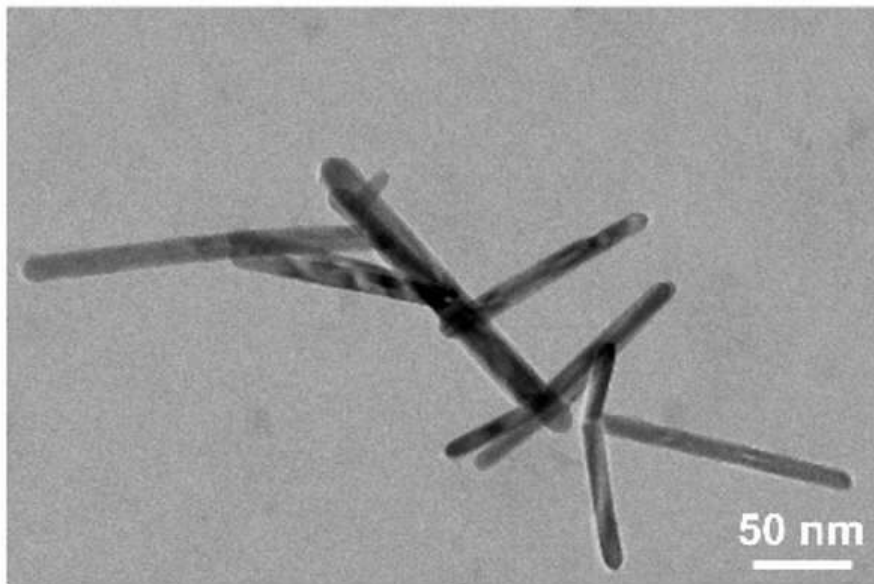
[0105] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

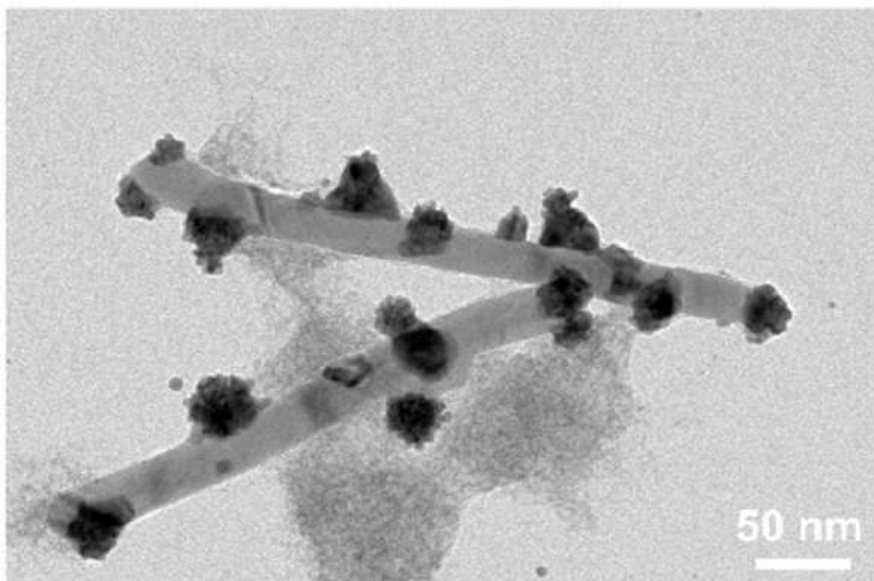
도면1



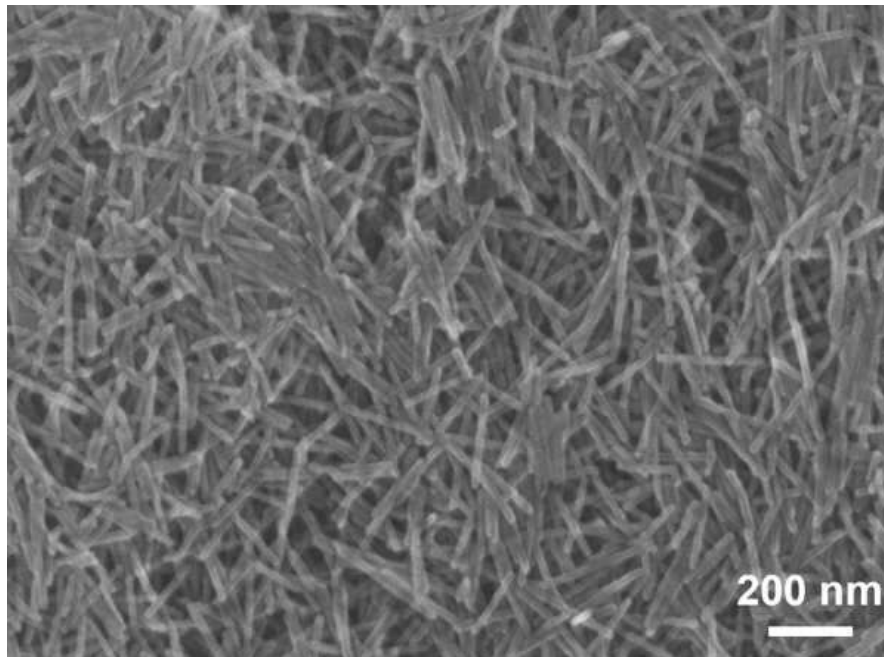
도면2a



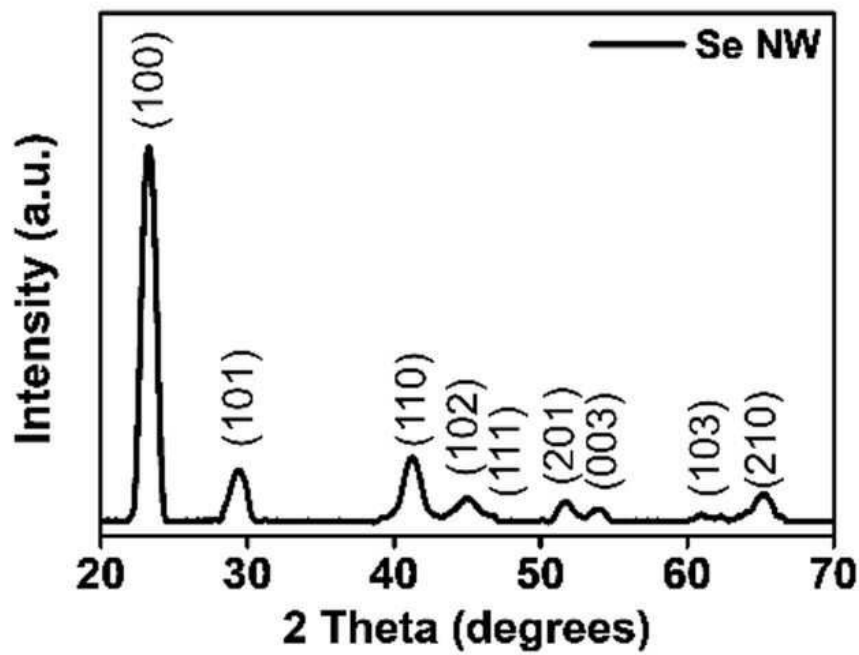
도면2b



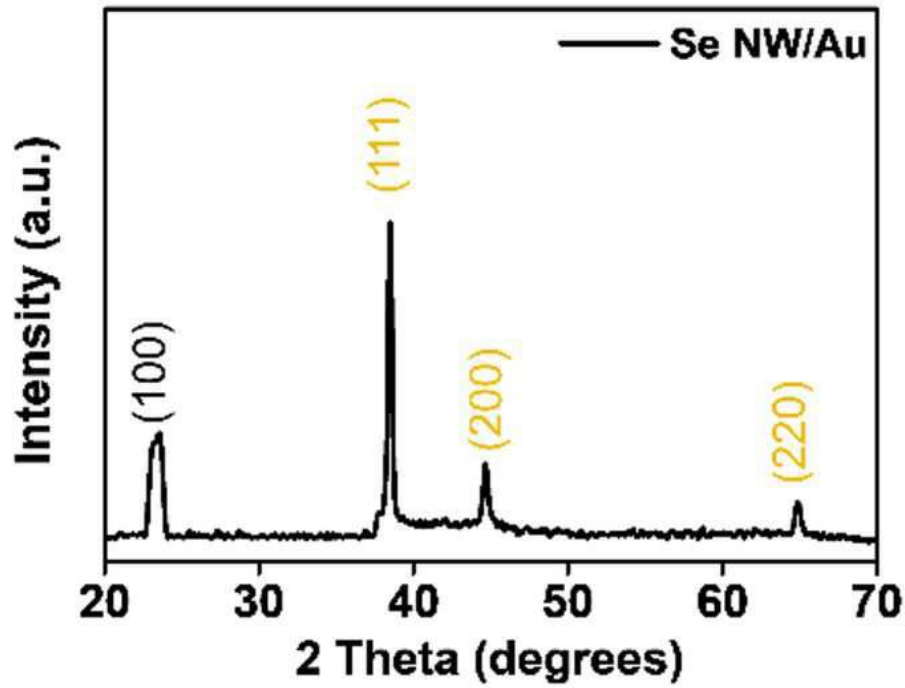
도면3



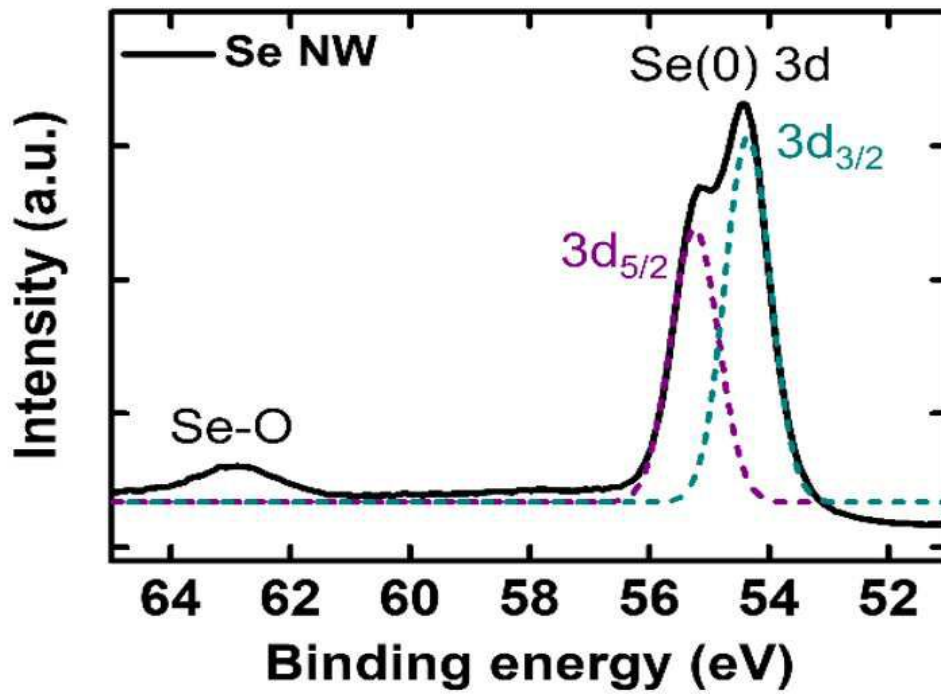
도면4a



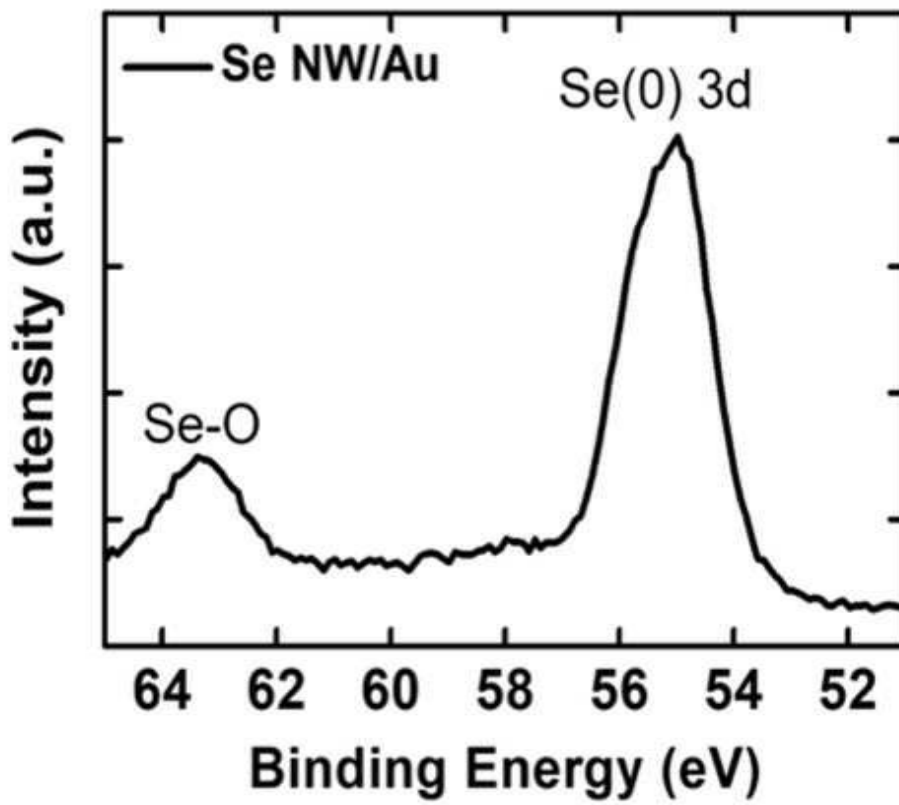
도면4b



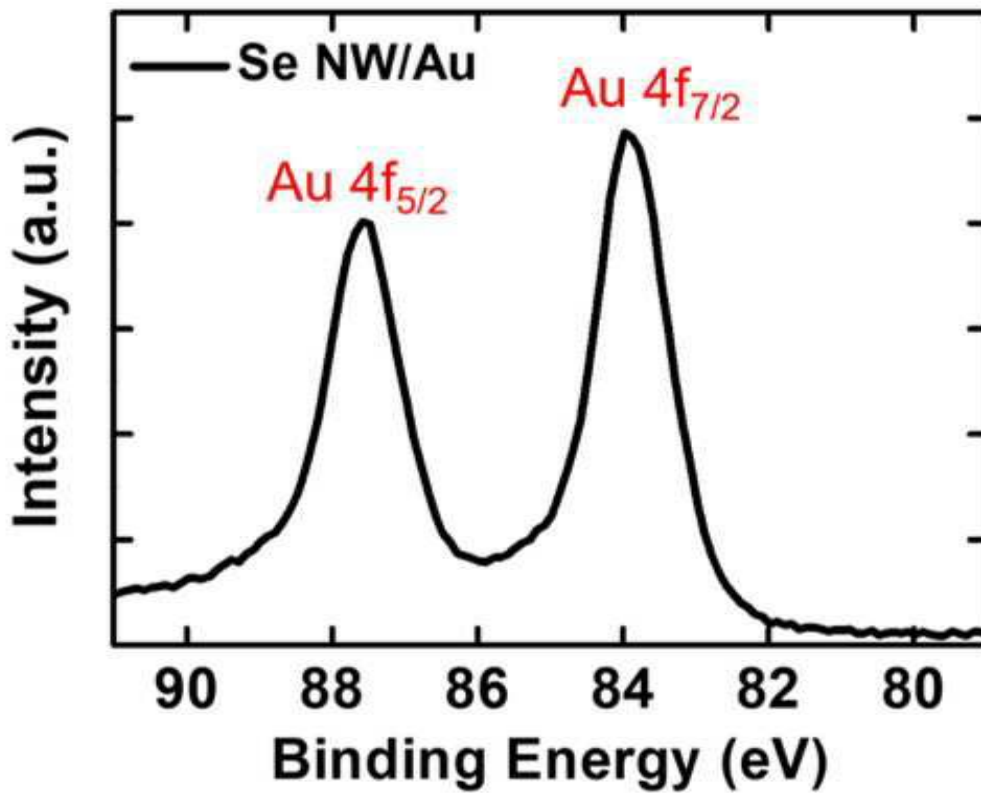
도면5a



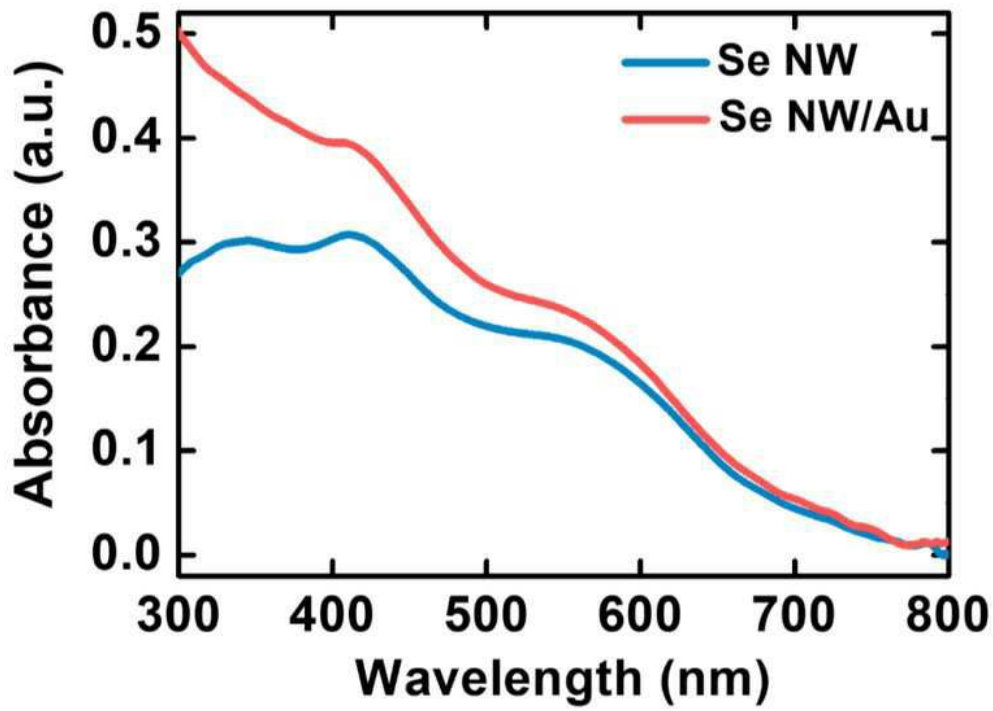
도면5b



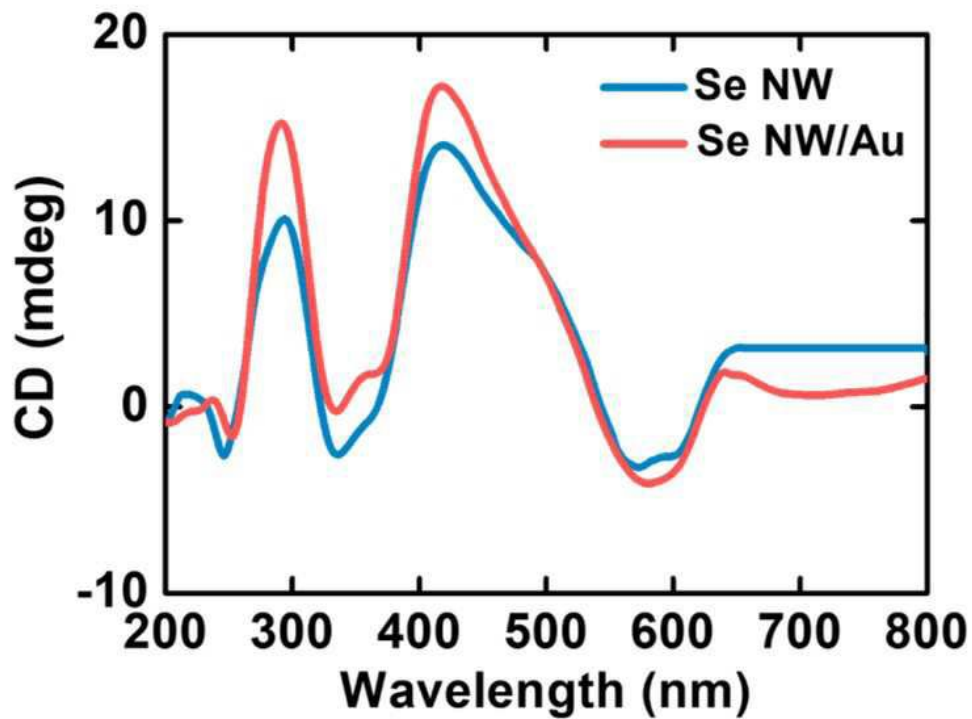
도면5c



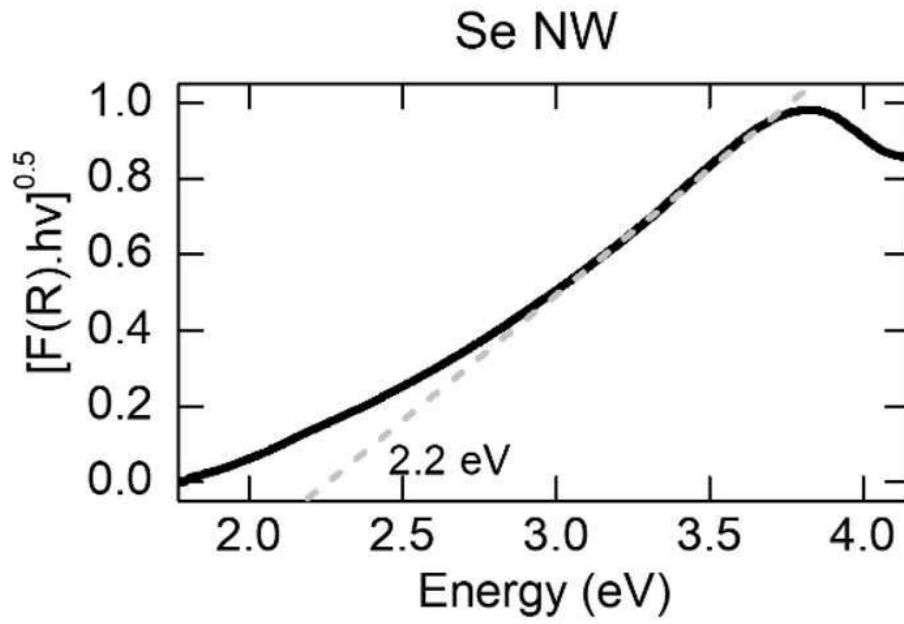
도면6



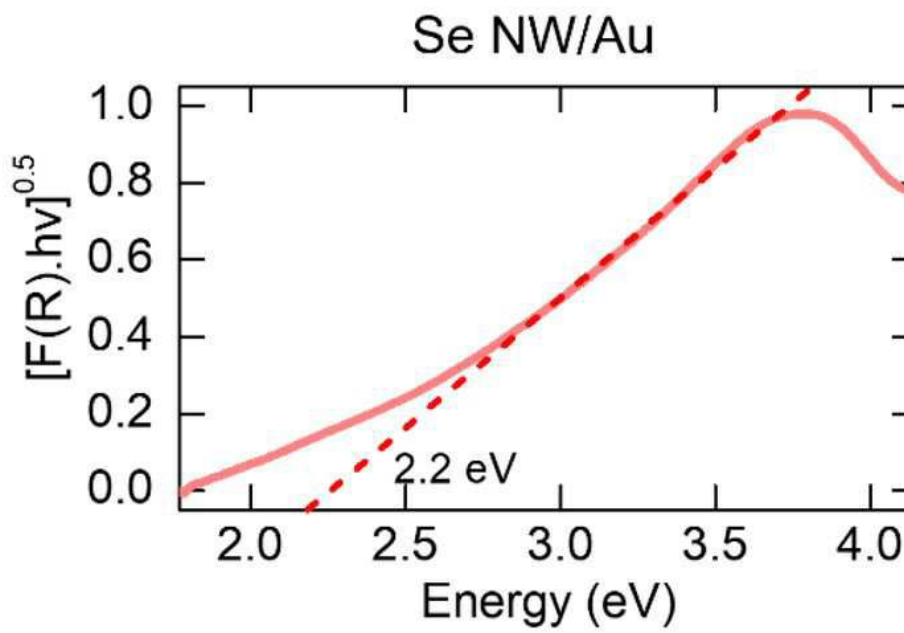
도면7



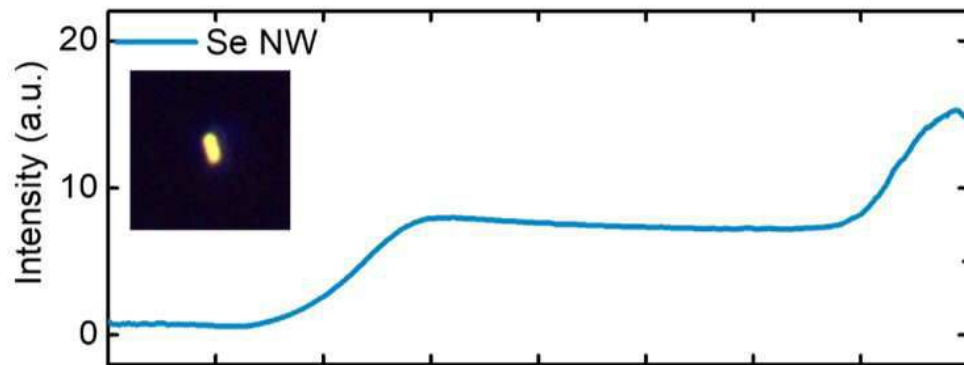
도면8a



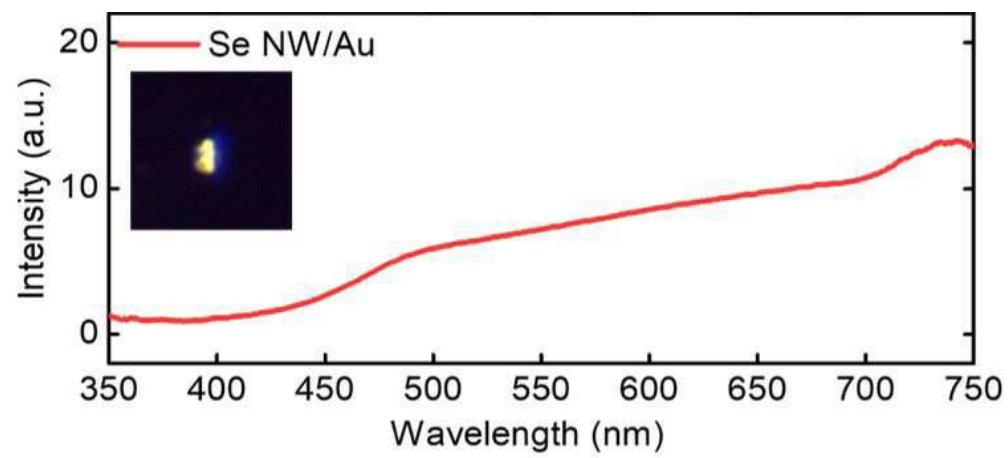
도면8b



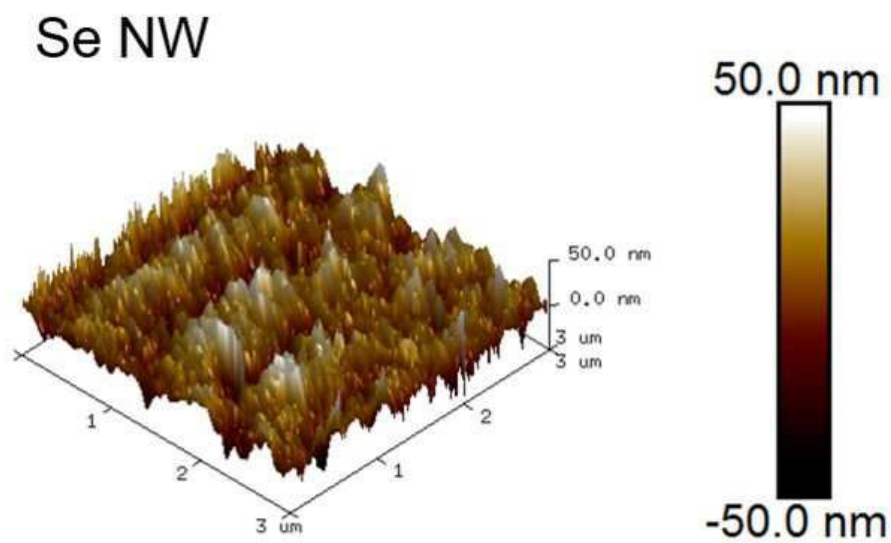
도면9a



도면9b

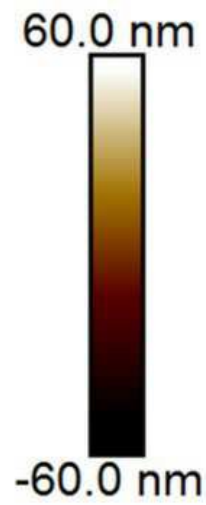
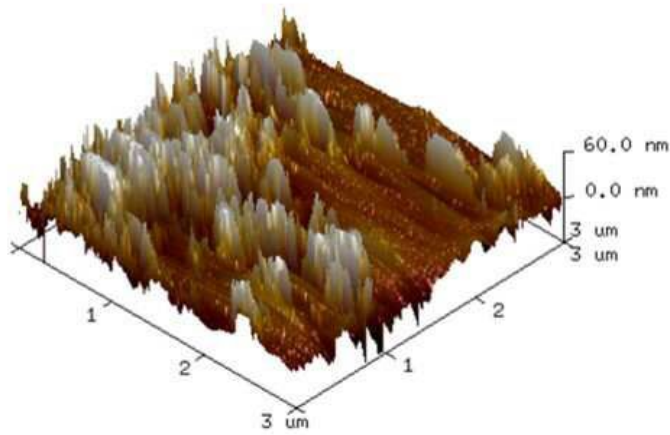


도면10a



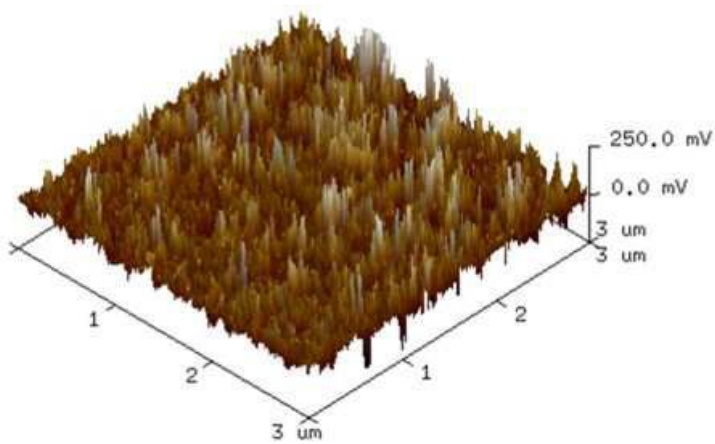
도면10b

Se NW/Au



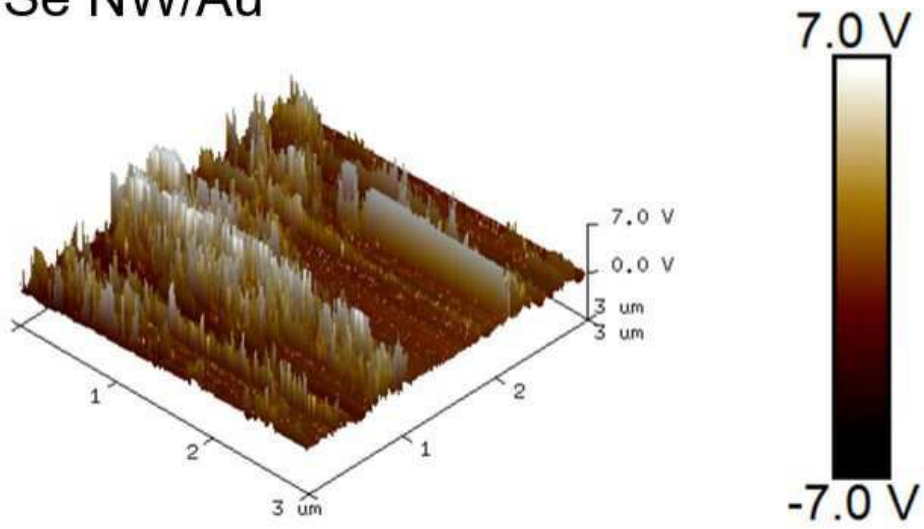
도면10c

Se NW



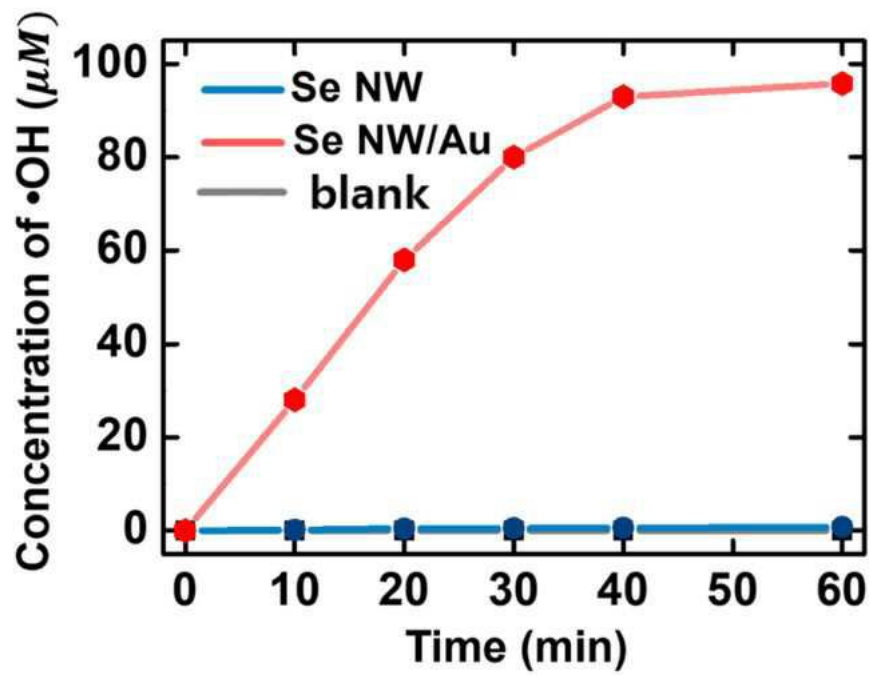
도면10d

Se NW/Au

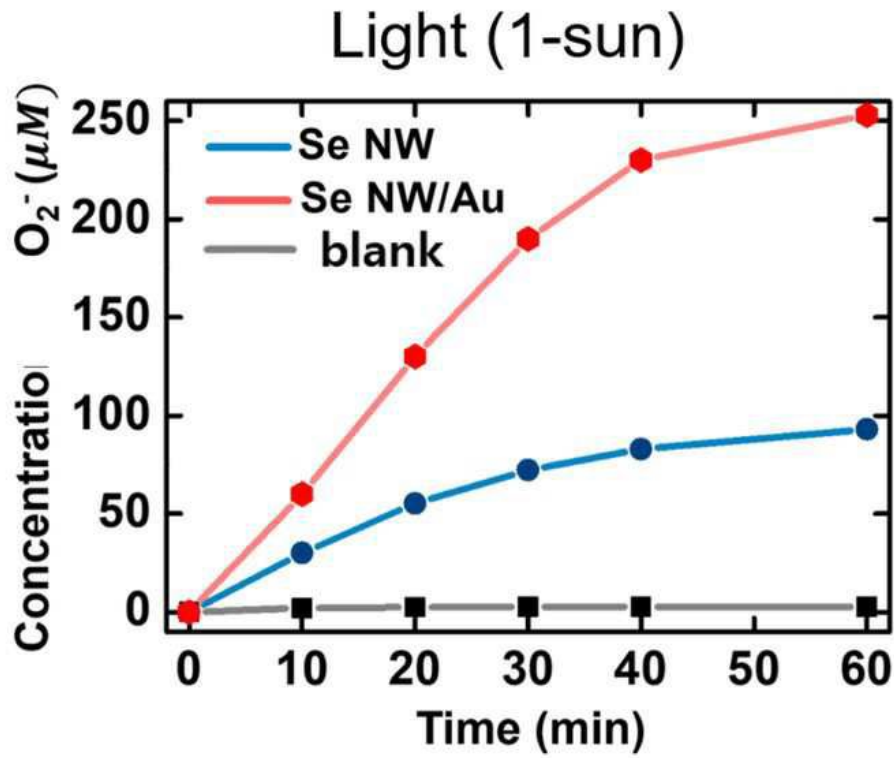


도면11a

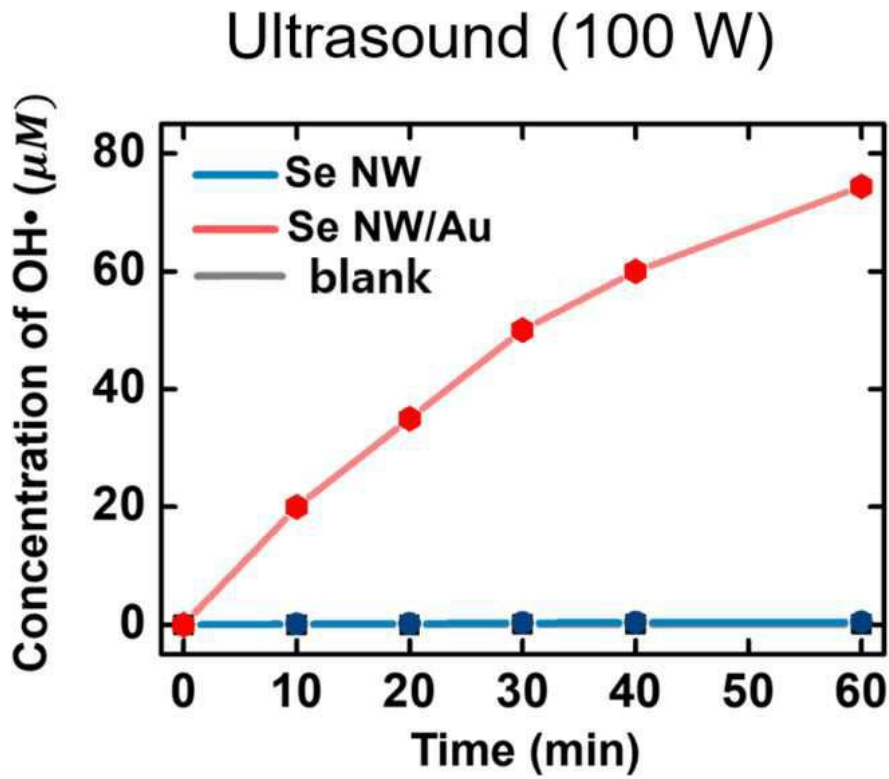
Light (1-sun)



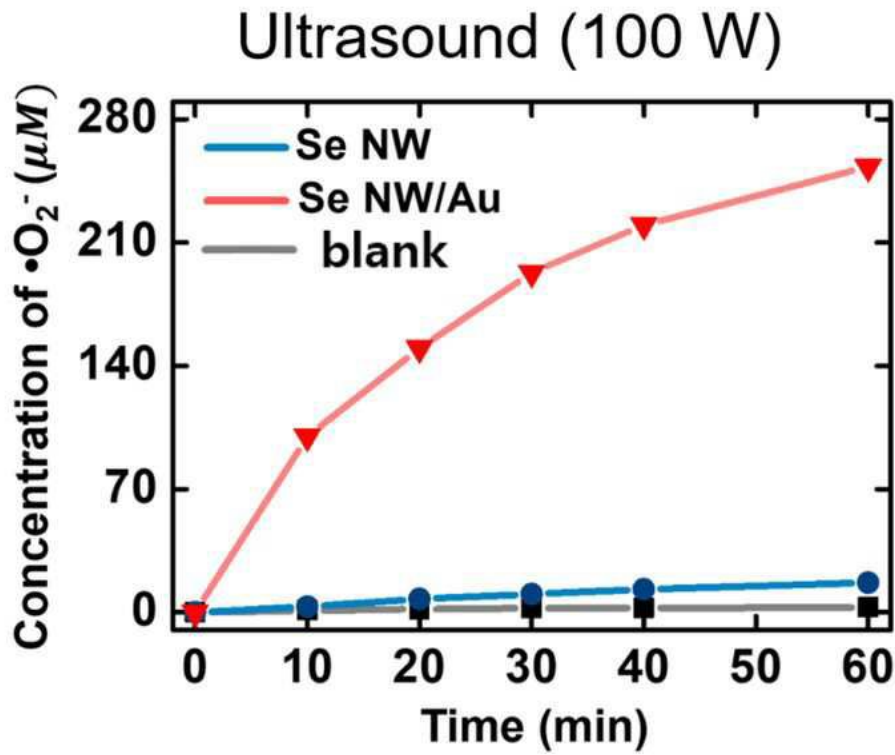
도면11b



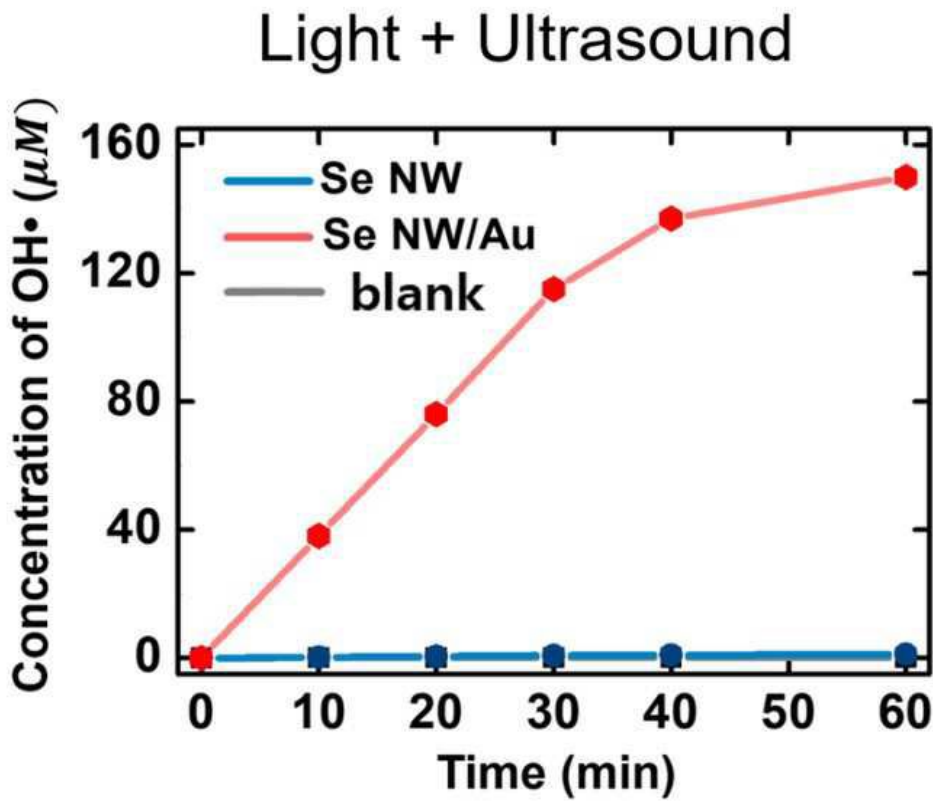
도면11c



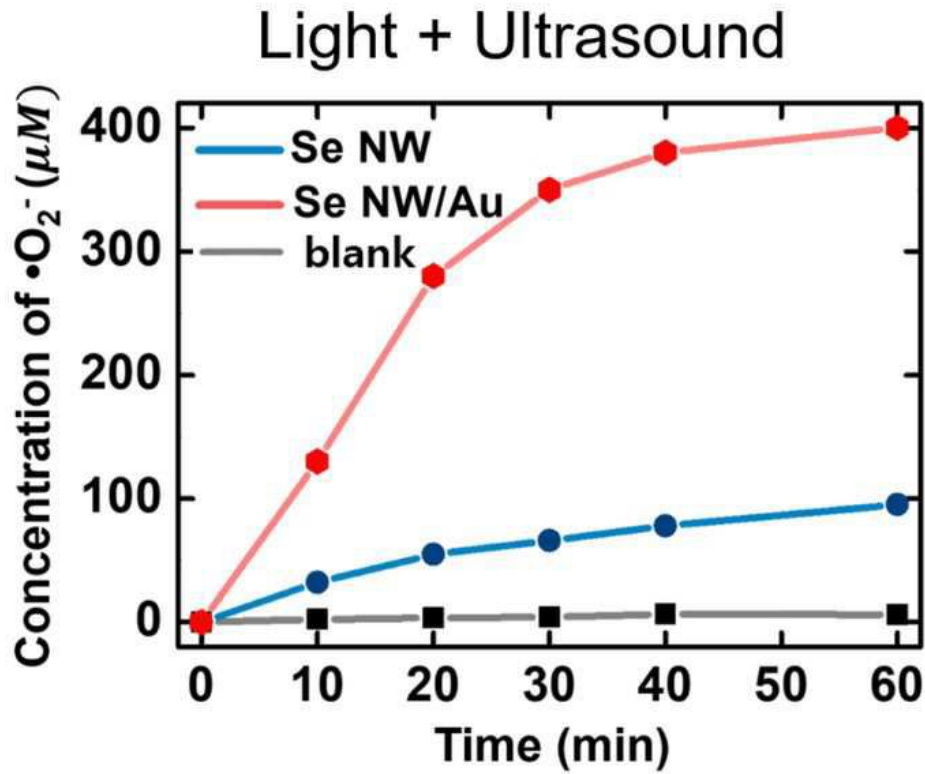
도면11d



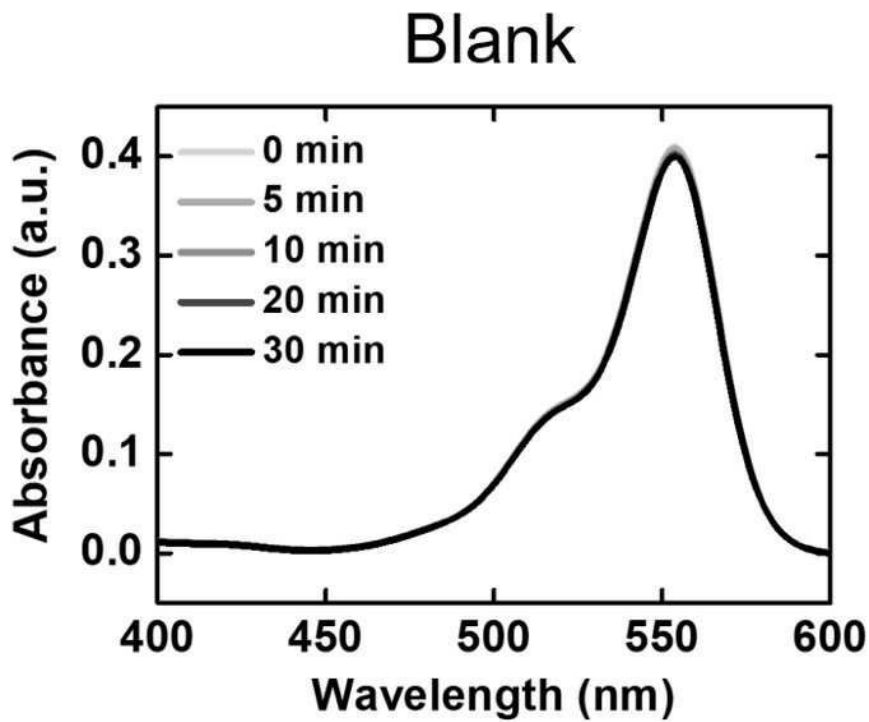
도면11e



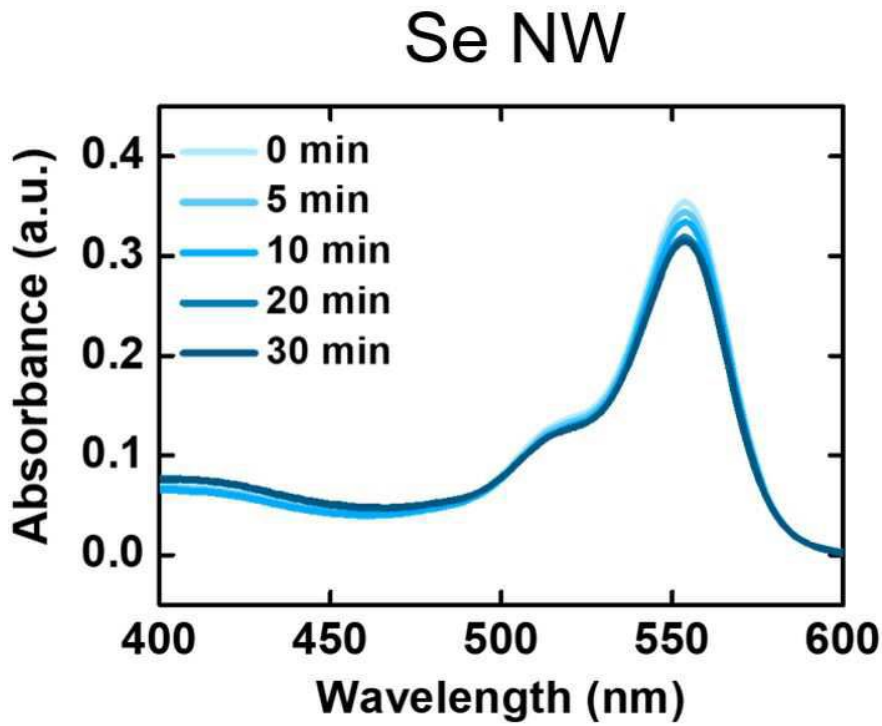
도면11f



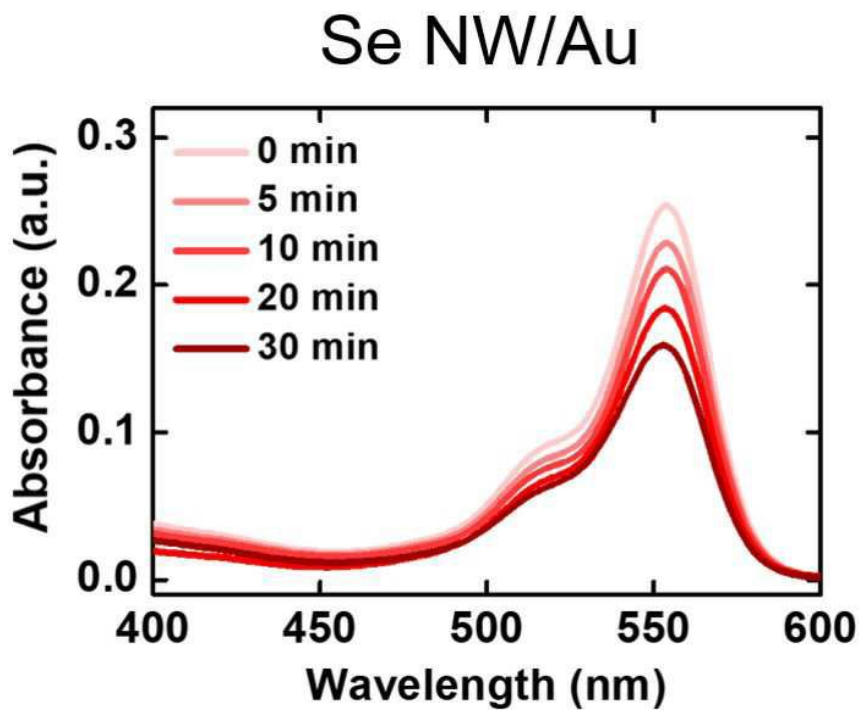
도면12a



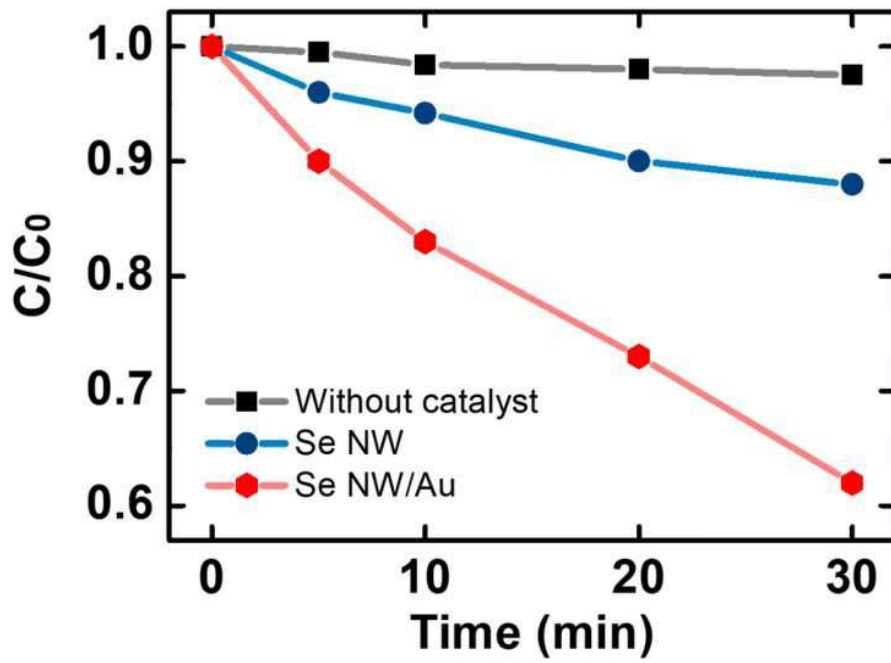
도면12b



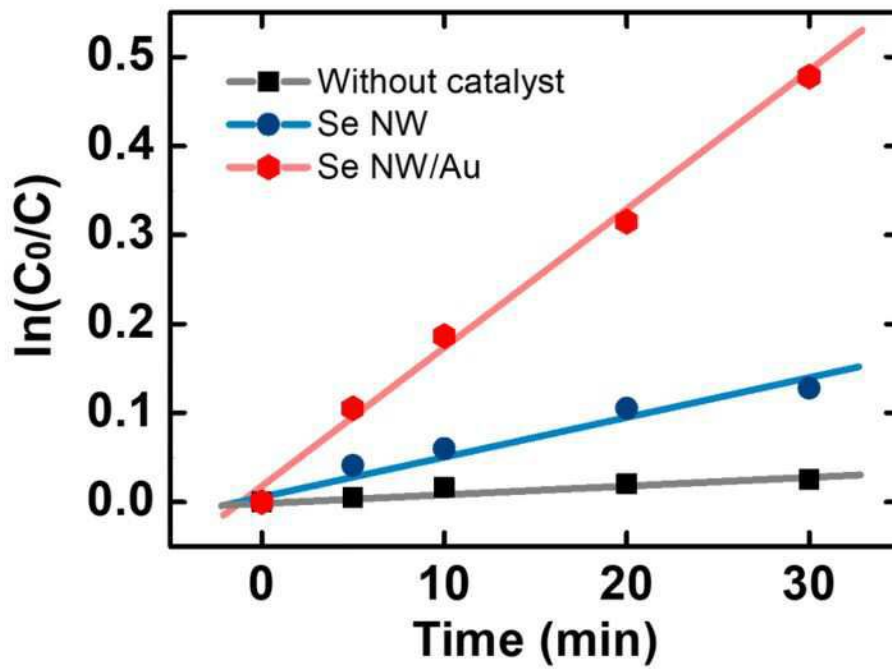
도면12c



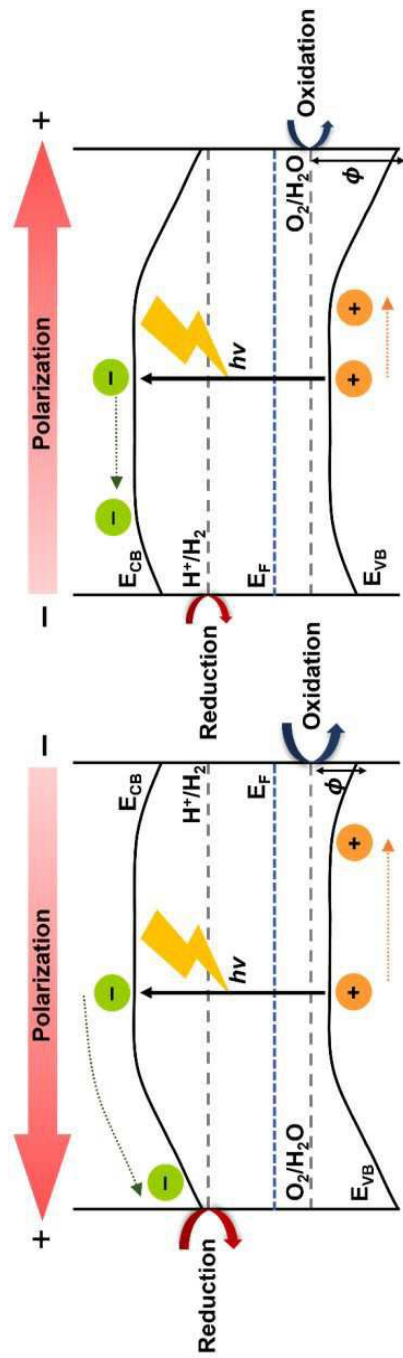
도면13a



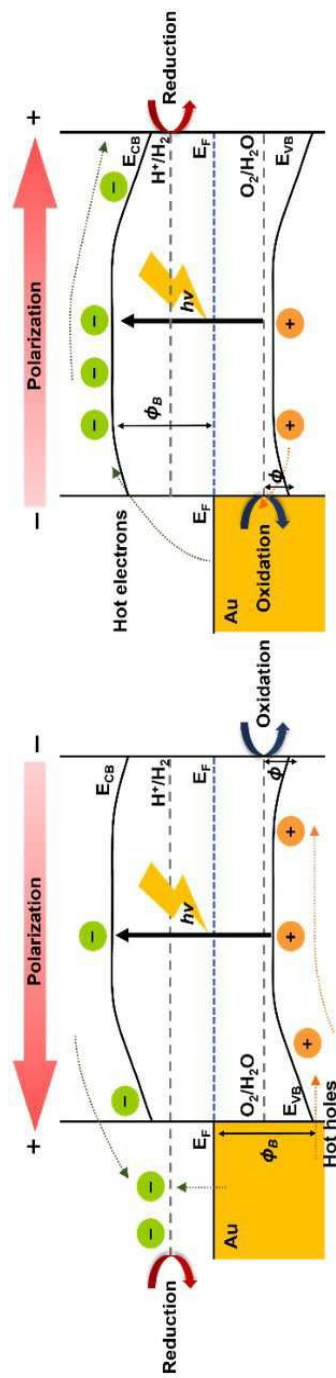
도면13b



도면14



도면15



도면16

FDTD calculation

