(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0025059
(43) 공개일자 2023년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C25B 3/26 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0107053
(22) 출원일자 2021년08월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강영수
서울특별시 마포구 서강대길 40, 103동 104호(대흥동, 마포자이2차아파트)
박홍렬
경기도 군포시 고산로677번길 34, 1331동 2503호 (산본동, 개나리아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

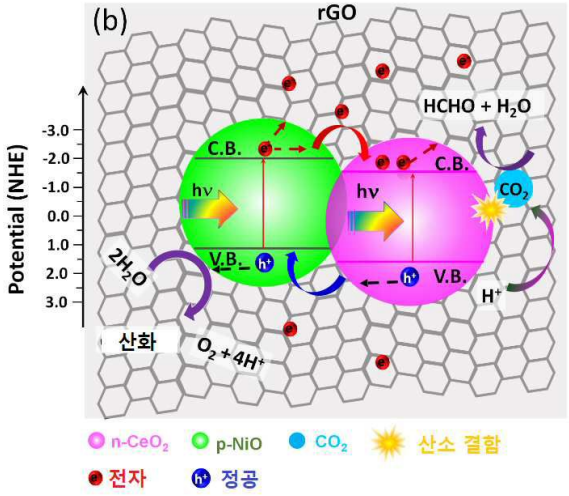
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **NiO/CeO_2 /rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 광촉매 및 이를 이용한 CO_2 의 광촉매적 환원**

(57) 요 약

본원은 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매를 이용한 CO_2의 광촉매적 환원에 관한 것으로서, 상기 광촉매는, 환원된 산화 그래핀(rGO, reduced graphene oxide), p-형 NiO 입자 및 n-형 CeO_2 입자를 포함하는 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 것이고, 상기 p-형 NiO 입자 및 상기 n-형 CeO_2 입자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO) 시트 상에 그래프팅된(grafted) 것이고, 상기 p-형 NiO 입자와 상기 n-형 CeO_2 입자의 계면에 p-n 접합이 형성되어 있다. 상기 광촉매 상에서 가시광 조사 하에서 CO_2의 광촉매적 환원에 의하여 선택적으로 포름알데히드를 solar to fuel 효율 0.9% 이상으로 효율적으로 생성한다.

대 표 도 - 도1b



(52) CPC특허분류
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
B01J 37/34 (2013.01)
C25B 3/26 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2021022839
과제번호 2020R1A3B3079715
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 태양광에 의한 CO2의 액체 연료로의 환원반응: 화학 반응 열역학 및 반응속도론적 제어를 통한 고효율 생성물 선택반응 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 서강대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

CO_2 환원을 위한, 광촉매로서,

상기 광촉매는, 환원된 산화 그래핀(rGO, reduced graphene oxide), p-형 NiO 입자 및 n-형 CeO_2 입자를 포함하는 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 것이고,

상기 p-형 NiO 입자 및 상기 n-형 CeO_2 입자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO) 시트 상에 그래프팅된(grafted) 것인, 광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 p-형 NiO 입자와 상기 n-형 CeO_2 입자의 계면에 p-n 접합이 형성되어 있는 것인, 광촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 CO_2 환원은 가시광 조사(irradiation) 하에서 상기 광촉매 상에서 수행되는 것인, 광촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 n-형 CeO_2 입자가 나노로드 형태를 갖는 것이고, 상기 n-형 CeO_2 입자의 나노로드 표면에 상기 p-형 NiO 입자가 나노디스크 형태로 부착되어 있는 것인, 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매의 총 중량 100 중량부를 기준으로, 상기 p-형 NiO 입자가 15 내지 25 중량부, 상기 n-형 CeO_2 입자가 35내지 45 중량부, 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)가 35 내지 45 중량부로 포함되는 것인, 광촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 n-형 CeO_2 입자의 흡광도가 상기 p-형 NiO 입자의 혼입에 의하여 증가되는 것인, 광촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 p-형 NiO 입자 및 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)의 혼입에 의하여 상기 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체의 밴드 갭 에너지가 적색 편이되어 가시광 스펙트럼 영역으로 이동되는 것인, 광촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매 상에서 가시광 조사 하에 CO_2의 광촉매적 환원에 의하여 포름알데이드를 형성하는 것인, 광촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 가시광 조사 시 상기 광촉매에 포함된 상기 n-형 CeO_2 입자 표면에 산소 결함(vacancy) 부위가 형성되어 상기 CO_2 분자가 상기 산소 결함 부위에 포획되어 활성화되는 것인, 광촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 광촉매에 포함된 상기 p-형 NiO 입자와 상기 n-형 CeO_2 입자의 계면에 의하여 상기 가시광 조사 시 형성되는 광-생성 전자와 정공의 재결합 속도가 감소 되고, 상기 광-생성된 전자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)에 의해 수집되고 상기 n-형 CeO_2 입자 표면의 산소 결함 부위에 포획되어 활성화된 CO_2 분자로 전달되어 상기 CO_2의 광촉매적 환원이 진행되는 것인, 광촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매를 이용한 CO_2의 광촉매적 환원에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 과도한 화석 연료 사용으로 인한 인위적인 CO_2 배출은 지구 대기 중 농도를 전례 없는 수준으로 증가시켰다. 따라서 CO_2 급증으로 인한 기후 변화를 방지하는 방법을 찾는 것은 과학계의 가장 시급한 과제 중 하나이다. 암석에서 CO_2 포집, 폴리프로필렌 카보네이트(PPC)와 같은 CO_2 기반 공중합체 제조, 및 전기화학적 CO_2 환원과 같은 다양한 해결 방안들이 CO_2 포집 및 활용을 위해 제안되었다. 이러한 모든 방법은 높은 열역학적 안정성으로 인해 CO_2를 활성화, 환원 및 연료 생성물로 전환하기 위해 외부 에너지가 필요하다. CO_2 환원을 위한 비용 효율적인 방법에 대한 연구가 계속됨에 따라 저렴한 재생 에너지의 활용은 CO_2 광환원을 통해 보다 저렴한 방법으로 고에너지 화학 물질을 생산하는 실행 가능한 대안이 될 수 있다. 태양광은 지속 가능하고 풍부하며 저렴한 에너지원 중 하나로 CO_2를 환원시켜 연료로 전환하는 데 활용된다. 광전기화학(PEC, photoelectrochemical) 및 광촉매적(PC, photocatalytic) CO_2 환원은 태양광을 사용하여 수행되었다. 태양광을 저렴한 에너지원으로 활용하여 여러 반도체 광촉매에 대해 PEC 및 PC CO_2 환원이 수행되었다. 다른 반도체 광촉매를 사용하면 메탄올, 에탄올 및 포름알데히드와 같은 다른 태양 연료가 생성된다 [J. F. Debrito, A. R. Araujo, K. Rajeshwar, M. V. B. Zanoni, Chem. Eng. J. 264 (2015) 302-309; C. W. Kim, M. J. Kang, S. Ji, Y. S. Kang, ACS Catalysis 8(2) (2018) 968-974; A. U. Pawar, C. W. Kim, M. T. NguyenLe, Y. S. Kang, ACS Sustainable Chem. Eng. 7 (2019) 7431-7455]. 지난 20년 동안 TiO_2, CdS, $CaFe_2O_4$, ZnO 및 TaON과 같은 다양한 반도체가 CO_2 환원을 위한 광촉매로 시험되었다. 그러나 CO_2 환원의 낮은 효율과 열악한 생성물 선택성은 이러한 광촉매의 실제 적용에 대한 주요 장애물로 남아 있었다.

[0003] 최근 여러 연구 그룹에서 CO_2 환원용 광촉매로 이산화세륨(IV)(CeO_2)을 테스트했는데, 이산화세륨(IV)(CeO_2)은 고체 산화물 연료 전지 촉매 및 광촉매로 일반적으로 사용되는 n형 반도체이다. 또한 이산화세륨(IV)(CeO_2)은 높은 활성화 에너지를 지닌 CO_2 분자를 흡착 및 활성화하는 능력이 매우 우수하다. 세리아 표면의 흡착에 의한 CO_2 분자의 활성화는 선형 분자 구조의 변형을 통해 발생하며, 감소된 활성화 에너지로 인해 환원 속도도 가속화된다. 그러나 이것은 N-헤테로고리 화합물 및 아민과 같은 특정 활성화제의 결합 없이는 거의 발생하지 않는다 [A. J. Morris, R. T. McGibbon, A. B. Bocarsly, ChemSusChem. 4 (2011) 191-196]. Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온의 용이한 환원 및 산화 특성으로 인해 태양광 조사(illumination) 하에 CeO_2 표면에 많은 수의 산소 결함이 형성되어 CO_2

분자를 활성화한다. 밀도 함수 이론(DFT, density functional theory) 계산 및 분광 연구에 기반한 이전 보고에 따르면 CeO_2 입자의 산소 결함은 선형 O=C=O 결합 구조를 변형시켜 표면에 흡착된 CO_2 분자를 효과적으로 활성화할 수 있다. 상기 결합 구조는 도 1a와 같이 낮은 활성화 에너지와 적은 환원 반응 에너지로 쉽게 환원될 수 있다.

[0004] CO_2 분자는 CeO_2 표면에서 활성화될 수 있지만 CeO_2 단독 사용은 광촉매적 환원의 높은 효율을 보장하지 않는데, CeO2에서 전하 캐리어의 확산 길이가 짧기 때문에 광 생성 전하 캐리어의 빠른 재결합이 발생하기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 CeO_2 나노입자나 박막을 p형 반도체 광촉매와 혼성화하여 전하 캐리어 재결합을 억제하고 광촉매 표면의 전하 수집 효율을 향상시켰다. 지금까지 여러 반도체와 금속이 전하 재결합을 억제하여 광촉매 활성을 향상시키기 위해 계면 접합 형성을 위한 CeO_2의 가능한 대체물로서 테스트되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매를 이용한 CO_2의 광촉매적 환원에 관한 것이다.

[0007] 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

[0008] 본원의 제 1 측면은, CO_2 환원을 위한, 광촉매로서, 상기 광촉매는, 환원된 산화 그래핀(rGO, reduced graphene oxide), p-형 NiO 입자 및 n-형 CeO_2 입자를 포함하는 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 것이고, 상기 p-형 NiO 입자 및 상기 n-형 CeO_2 입자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO) 시트 상에 그래프팅된(grafted) 것인, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원에서 본 발명자는 p-형 NiO 입자와 n-형 CeO_2 입자를 결합하여 p-n 접합 계면을 형성하여 CeO_2 나노 입자 표면에서 전하 캐리어 재결합 과정을 억제할 수 있다. 전도대(CB)로서 NiO의 원자가 밴드(VB) 에너지 준위는 각각 CeO_2의 에너지 위치보다 높고 낮은 에너지 위치에서 유지된다(도 1b). NiO-CeO_2 계면에서 광생성된(photogenerated) 전자와 정공은 반대 방향으로 자발적으로 확산되어 재결합 가능성을 줄이다. 또한, 상기 복합체에 환원된 산화 그래핀 (rGO)를 도입하여 높은 전기 전도도와 전하 트랩핑(trapping) 거동을 이용하여 하이브리드 복합체 광촉매 표면에서 전자를 쉽게 축적하고 각 중간 단계에서 순차적 다중 전자 이동을 가능하게 했다. 상기 순차적 다중 전자 전달 과정은 CeO_2 표면에서 흡착 및 활성화된 CO2 분자의 광촉매적 환원을 유도하여 421.09 μmol g-1 h-1 속도로 액체 연료로서 포름알데히드를 생성한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은, (a) CeO_2에 의한 유리 CO_2 및 활성화된 CO_2의 에너지 준위 변화, 및 (b) NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 광촉매적 CO_2 환원 과정의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는, 액체 질소 온도에서 측정된 다양한 광촉매의 N_2 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다. 컬러 라인은 흡착 분기에 해당하고 흑색 라인은 탈착 분기에 해당한다.

도 3은, 0.2M Na_2SO_3 정공 제거제를 포함하는 0.2M $NaHCO_3$ 용액에서 CO_2 환원 반응 동안 0.3 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 광촉매에 의한 (a) O_2 생성 및 (b) H_2 생성 결과를 나타낸 것이다. O_2 생성 및 H_2 생성은 6회 재사용 주기 동안 5시간 동안 반응을 모니터링한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 합성된 (a) n-CeO_2 나노로드, (b) p-NiO/CeO_2 복합체, 및 (c) NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체의 TEM 이미지 (각 이미지 상부에 각각의 개략도)를 나타낸 것이다. (a) 및 (b)의 삽입도는 해당 나노구조의 전형적인 HRTEM 이미지이다.

도 5는, CeO_2, NiO/CeO_2, NiO/CeO_2/rGO 광촉매의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. NiO/CeO_2/rGO 촉매를 15시간 광촉매 반응에 사용한 후의 XRD 패턴도 포함되었다(상단 스펙트럼). 사용된 NiO/CeO_2/rGO 촉매의 회절 피크가 넓어지는 것은 촉매가 장기간의 광촉매 반응 동안 결정성을 잃는 것을 나타낸다. 하단 막대는 CeO_2(PDF#42-1002) 및 NiO(PDF#65-2901)의 표준 피크 위치에 해당한다.

도 6은, 새로 준비된 (a-c) CeO_2, (d-g) 0.1 NiO/CeO_2, (h-k) 0.2 NiO/CeO_2, (l-o) 0.3 NiO/CeO_2 및 (p-t) NiO/CeO_2/rGO 샘플의 EDX 원소 매핑 이미지를 나타낸다: 청록색은 산소, 노란색은 세륨, 적색은 니켈, 녹색은 탄소에 해당한다. CeO_2중 니켈 및 CeO_2, 0.1 - 0.3 NiO/CeO_2 샘플 중 탄소는 EDX 분석에 의해 검출되지 않았다.

도 7은, 새로 준비된 CeO_2, 0.1 NiO/CeO_2, 0.2 NiO/CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매에 대하여 EDX로 추정된 원소 조성을 나타낸다.

도 8은, (a) 광 흡수 스펙트럼 및 (b) Kubelka-Munk 플롯을 나타낸다: 새로 준비된 CeO_2(흑색), 0.3 NiO/CeO_2 (적색), NiO/CeO_2/rGO(청색) 및 NiO(주황색). GO의 열수 환원에 의해 제조된 rGO 샘플의 광학 흡수 스펙트럼은 400 - 700 nm 스펙트럼 범위에서 높은 흡광도를 입증하기 위해 (a)에 포함되었다.

도 9는, (a) CeO_2 및 (b) NiO의 UPS 분석을 나타낸다. CeO_2에 대한 추정 E_{VBM}(원자가전자대 최대값, valence band maxima)과 E_{SCE}(2차 컷-오프 에너지, secondary cut-off energy)는 각각 3.88eV와 19.09eV였다. NiO에 대한 예상 EVBM 및 ESCE는 각각 1.09eV 및 16.47eV였다. 원자가전자대 위치를 결정하기 위해 Axis Ultra DLD UPS 시스템을 사용하여 Kratos Analytical X-선 광전자 분광계 내부에서 CeO_2와 NiO의 UV 광전자 스펙트럼(UPS)을 기록했다. UPS 스펙트럼은 초고진공 하에서 5 eV 일정 통과 에너지에서 He I 여기 소스를 사용하여 기록되었다. 진공(E_{vac}) 수준에 대한 원자가전자대 위치는 E_{vac} = -21.21 - (E_{VBM} - E_{SCE}) 관계를 사용하여 계산되었다. 얻어진 E_{vac} 에너지는 E_{vac} + E_{NHE} = - 4.5관계를 사용하여 ENHE로 변환되었다. NHE에 대한 원자가전자대 위치의 최종 표현식은 E_{NHE} = 21.21 - (E_{VBM} - E_{SCE}) - 4.50으로 작성할 수 있다.

도 10은, (a) NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매에서 p-NiO(청색) 및 n-CeO_2(적색)의 에너지 밴드 정렬. (b) CeO_2(검정색), 0.3 NiO/CeO_2(적색) 및 NiO/CeO_2/rGO(청색) 하이브리드 복합체 광촉매의 시간-분해 PL 감쇠 곡선을 나타낸다. 연속선은 이중-지수 적합 곡선(double-exponential fitted curve)이다. 표 2에서 볼 수 있듯이, 세 가지 촉매에 대한 τ_1 및 τ_2, 및 이에 따른 τ_{ave} 값이 상이하다. 배경 감쇠(background) 사이의 오프셋은 여기가 중단된 지 몇 분 후에 사라진다. (c) (1) 화학량론적 CeO_2의 구조, (2) 생성된 $CeO_{2-\delta}$의 산소 결함, (3) CeO_2의 산소 결함 부위에 포획된 CO_2 분자의 구조. 상부 케이스 구조는 정면도이고 하부 케이스 구조는 평면도이다.

도 11은, 광촉매 반응에 사용하기 전 NiO/CeO_2/rGO 광촉매(새로 준비됨)의 XPS 분석 결과를 나타낸다. 분해된 코어 레벨 (a) Ce 3d & Ni 2p, (b) C1s, (c) O1s 방출(emission)이 표시된다. (a)에서 Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 산화 상태 모두에서 Ce의 존재가 관찰된다. (b)에서는 Ni^0 및 Ni^{2+}와 관련된 구성 요소가 나타났다. (c)에서 C-C 및 C=C 방출이 우세하며 산소가 결합된 C 피크의 기여도가 적다. 산소가 결합된 C 피크는 (c)에 제시된 O1s 방출에서 볼 수 있듯이 rGO로부터 나타났다.

도 12는, 광촉매 반응에 15시간 사용 후 NiO/CeO_2/rGO 광촉매의 XPS 분석 결과를 나타낸다. 분해된 코어 레벨 (a) Ce 3d & Ni 2p, (b) C1s, (c) O1s 방출이 표시된다. (a)에서 Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 산화 상태 모두에서 Ce의 존재가 관찰된다. (b)에서는 Ni^0 및 Ni^{2+}와 관련된 성분들이 나타났다. Ni^0 성분의 상대 강도(Ni^{2+} 성분에 대한)는 사용하지 않은 샘플의 상대 강도와 비교하여 감소했다(도 11). (c)에서 C-C 및 C=C 방출이 우세하며 산소 결합 C 피

크의 기여도가 적다. 산소 결합 C 피크는 (c)에 제시된 O1s 방출에서 볼 수 있듯이 rGO에서 나타났다.

도 13은, (a) CeO_2, NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매에 대한 EIS Nyquist 플롯. (b) CeO_2 및 0.3 NiO/CeO_2 광촉매에 대한 Mott-Schottky 플롯을 나타낸다. 전기화학적 측정은 0.6V(vs. Ag/AgCl) 바이어스 전위에서 수행되었다. 모든 측정은 액체 나피온으로 준비된 이것들의 페이스트를 사용하여 FTO 코팅된 유리 기판 위에 증착된 촉매 필름에서 수행되었다.

도 14는, 태양광 조사가 있는 경우와 없는 경우의 NiO/CeO_2/rGO 광촉매(a)의 인-시츄 XANES 플롯; (b) 태양광 조사가 없는 경우 및 (c) 태양광 조사가 있는 경우의 디콘볼루티드XANES 플롯; (d) 다양한 조건에서 NiO/CeO_2/rGO 광촉매의 인-시츄 EXAFS 플롯을 나타낸다. 흑색 궤적은 CO_2 버블링이 없는 light-off 상태에 해당하고, 적색 궤적은 CO_2 버블링이 없는 light on 상태에 해당하고, 청색 궤적은 CO_2 버블링이 있는 light on 상태에 해당한다. light-off 및 CO_2 버블링이 없는 조건의 위상 보정된 R(Ce-O)은 2.36 Å, CO_2 버블링 없는 light on 조건에서 위상 보정된 R(Ce-O)은 2.42 Å, CO_2 버블링 조건이 있는 light on 조건에서 위상 보정된 R(Ce-O)은 2.45 Å이다.

도 15는, 0.1M DMPO 용액에서 합성된 CeO_2의 CO_2 환원 반응 전(a) 과 후(b)의 in-situ EPR 스펙트럼을 나타낸다. 적색은 디콘볼루션된(deconvoluted) EPR 스펙트럼을 보여준다. (c) 0.2 M $NaHCO_3$ 및 0.2 M Na_2SO_3 혼합 용액 50 mL중 CeO_2 (흑색), 0.3 NiO/CeO_2(적색), 0.3 NiO/rGO(녹색), CeO_2/rGO(자홍색) 및 rGO/NiO/CeO_2(청색) 광촉매 에 대한 CO_2 환원 반응 동안 생성된 포름알데히드의 GC 측정량; 각 촉매 0.05g을 광촉매적 CO_2 환원에 사용하였다. (c)의 데이터 포인트 오차 막대는 광촉매의 재사용 6주기(각각 5시간) 동안 생산 수율의 변화에 해당한다. 촉매 NiO/rGO 및 CeO_2/rGO는 매우 적은 양의 포름알데히드를 생성한다. 두 촉매의 CO_2 환원 수율은 (c)의 삽입도로 확대된 스케일로 제시되었다. (d) NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매에 대한 CO_2 환원 반응 동안 기록된 in-situ ATR-IR 스펙트럼.

도 16은, DMPO에서 질소의 짝을 이루지 않은 전자와 수소 핵의 전자가 경험하는 자기장의 개략도를 나타낸다. (a) DMPO:$OH^{\bullet}$ 라디칼 및 (b) DMPO:$CO_2^{\bullet-}$ 라디칼의 EPR 스펙트럼의 초미세 분할(hyperfine splitting)과 그 예상 EPR 스펙트럼이 개략적으로 표시된다.

도 17은, 서로 다른 반응 단계에서 양성자-결합 전자 전달 과정을 통한 CeO_2 표면 및 CO_2 환원의 산소 결함 부위에서 CO_2 분자의 광활성화와 관련된 반응 메커니즘 및 경로를 나타낸다. 빈 사각형은 1단계에서 생성된 광-유도 산소 결핍에 해당한다. CO_2 포집은 2단계에서 산소 결함에 인접한 산소 부위에서 발생한다. 3단계에서 흡착된 CO_2 분자는 O를 결함 부위와 공유하여 활성화된다. 4단계에서 결함 부위에 있는 Ce와 O 원자 사이의 전자 공유가 발생한다. 5단계에서는 활성화된 CO_2 분자가 양성자를 포획하여 포름메이트로 변환된다. 6단계에서 rGO로부터의 전자 전달을 통해 포름산염 라디칼의 형성이 일어난다. 7단계에서 포름산 라디칼의 산소에 양성자(물 산화로 생성됨)가 부착된다. 마지막으로 8 및 9단계에서 전자 및 양성자 전달 과정을 통해 포름알데히드가 생성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서

전체에서 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0015] 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 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0018] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0020] 본원의 제 1 측면은, CO_2 환원을 위한, 광촉매로서, 상기 광촉매는, 환원된 산화 그래핀(rGO, reduced graphene oxide), p-형 NiO 입자 및 n-형 CeO_2 입자를 포함하는 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체를 포함하는 것이고, 상기 p-형 NiO 입자 및 상기 n-형 CeO_2 입자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO) 시트 상에 그래프팅된(grafted) 것인, 광촉매를 제공한다.

[0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 p-형 NiO 입자와 상기 n-형 CeO_2 입자의 계면에 p-n 접합이 형성되어 있는 것이다.

[0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 CO_2 환원은 가시광 조사(irradiation) 하에서 상기 광촉매 상에서 수행되는 것이다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n-형 CeO_2 입자가 나노로드 형태를 갖는 것이고, 상기 n-형 CeO_2 입자의 나노로드 표면에 상기 p-형 NiO 입자가 나노디스크 형태로 부착되어 있는 것이다. 비제한적 예로서, 상기 n-형 CeO_2 입자의 나노로드는 약 10 nm 내지 약 500 nm 크기를 갖고, 상기 p-형 NiO 입자의 나노디스크는 약 10 nm 내지 약 200 nm 크기를 갖는다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매의 총 중량 100 중량부를 기준으로, 상기 p-형 NiO 입자가 약 15 내지 약 25 중량부, 상기 n-형 CeO_2 입자가 약 35 내지 약 45 중량부, 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)가 약 35 내지 약 45 중량부로 포함되는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n-형 CeO_2 입자의 흡광도가 상기 p-형 NiO 입자의 혼입에 의하여 증가되는 것이다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 p-형 NiO 입자 및 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)의 혼입에 의하여 상기 NiO/CeO_2/rGO 이종구조 나노복합체의 밴드 갭 에너지가 적색 편이되어 가시광 스펙트럼 영역으로 이동되는 것이다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매 상에서 가시광 조사 하에 CO_2의 광촉매적 환원에 의하여 포름알데이드를 형성하는 것이다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가시광 조사 시 상기 광촉매에 포함된 상기 n-형 CeO_2 입자 표면에 산소 결함(vacancy) 부위가 형성되어 상기 CO_2 분자가 상기 산소 결함 부위에 포획되어 활성화되는 것이다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매에 포함된 상기 p-형 NiO 입자와 상기 n-형 CeO_2 입자의 계면에 의하여 상기 가시광 조사 시 형성되는 광-생성 전자와 정공의 재결합 속도가 감소 되고, 상기 광-생성된 전자는 상기 환원된 산화 그래핀(rGO)에 의해 수집되고 상기 n-형 CeO_2 입자 표면의 산소 결함 부위에 포획되어 활성화된 CO_2 분자로 전달되어 상기 CO_2의 광촉매적 환원이 진행되는 것이다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 CeO_2 광촉매의 광-유도 산소 결함(vacancy)의 형성은 세리아 표면에서 Ce-O 결합 길이의 변화를 가져옴을 X-선 흡수 니어 엣지 구조(XANES, X-ray absorption near edge structure) 분광 분석법 및 X-선 흡수 미세 구조(EXAFS, X-ray absorption fine structure) 분광 분석법으로 인-시츄 (*in-situ*) 모니터링했다. 인-시츄 전자 상자성(paramagnetic) 공명 분광법 및 감쇠 전반사-적외선(ATR-IR, attenuated total reflection-infrared) 분광법을 사용하여 CO_2 음이온 라디칼($CO_2^{\bullet -}$)의 형성 및 이것의 후속 양성자화 추적, CO_2가 포름알데히드 형성으로 환원되는 메커니즘 및 반응 경로가 설명되었다.

[0031] CeO_2 표면의 고유 산소 결함(oxygen vacancy)은 열역학적으로 안정한 CO_2 분자를 활성화하여 반응 속도를 높이고 환원 에너지를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 세리아(ceria)-기반 광촉매 표면에서의 전하 재결합은, 유용한 탄화수소를 생성하기 위해 CO_2 분자의 완전한 환원에 필요한 다중 전자 전달 과정을 억제한다.

[0032] 이에, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전하 재결합을 억제하고 다중 전자 이동 과정을 촉진하기 위해 p-형 NiO와 환원된 산화 그래핀(rGO, reduced graphene oxide)이 CeO_2와 혼성화되어 rGO가 그래프트된 NiO-CeO_2 광촉매를 형성했으며, 이 광촉매는 CO_2를 포름알데히드로 421.09 $\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$의 속도로 전환할 수 있다; 순수 CeO_2보다 약 4배 더 높다. 특히, 본원의 일 구현예의 광촉매 반응에 의하여 solar to fuel 효율이 0.9% 정도의 가장 높은 효율을 보고한 것이다.

[0034] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0036] **[실시예]**

[0038] **물질들**

[0039] 세륨(III) 질산염·6수화물($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H2O$, 99.5%) 및 중탄산나트륨($NaHCO_3$, ≥ 99.7%)은 Alfa Aesar에서 구입했다. 질산니켈·6수화물 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 97.0% 이상), 과망간산칼륨($KMnO_4$, 99.0% 이상), 아황산나트륨(Na_2SO_3, 98.0% 이상), 질산나트륨($NaNO_3$, 99.0% 이상), 흑연 플레이크는Sigma-Aldrich에서 구입했다. 황산(H_2SO_4, 98%), 과산화수소(H_2O_2, 35%), 염산(HCl), 수산화나트륨(NaOH)은 삼천화학에서 얻었다. D_2O_{21} 20 wt% Nafion® 용액은 미국 Fuel cell Store Inc.에서 구입했다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 구입한 그대로 사용되었다. 탈이온수(DI)는 Milli-Q IQ 7000 정수 시스템에서 얻었다.

[0040] **CeO_2 나노로드의 합성**

[0041] CeO_2 나노로드는 Xu 등 이 보고한 과정[Q. Xu, W. Lei, X. Li, X. Qi, J. Yu, G. Liu, J. Wang, P. Zhang, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 9702-9708]에 따라 약간의 수정을 가하여 열수 합성에 의해 수득하였다. 전형적인 합성 과정에서 0.1M $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 수용액 25 mL를 격렬하게 교반하면서 12 M NaOH 용액 25 mL에 적가하였다. 30분 후, 얻어진 회색의 균일한 현탁액을 테프론 라이닝된 스테인리스 오토클레이브에 옮기고 100℃에서 24시간 동안 열수 반응을 위해 전기 오븐에 넣었다. 수집된 입자를 탈이온수와 에탄올로 연속적으로 여러 번 세척하고 80° C에서 밤새 건조시켰다. 얻어진 분말 샘플은 Ar 분위기에서 4시간 동안 350° C의 머플 퍼니스에서 어닐링되었다.

[0042] **GO 시트의 합성**

[0043] GO 시트는 Hummers의 방법의 수정된 버전을 사용하여 제조되었다 [J. W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339-1339]. 간단히 말해서, 100 mL의 H_2SO_4를 15분 동안 빙욕에서 냉각시켰다. 그런 다음, 볼 밀링된 흑연 2.0 g 및 $NaNO_3$ 2.0 g을 첨가하였다. 그 혼합물을 45분 동안 계속 교반한 다음, $KMnO_4$ 18.0 g을 추가 10분 동안 계속 교반하면서 상기 혼합물에 첨가하였다. 그 후, 상기 빙욕은 35℃의 수조로

교체되었다. 2시간 동안 반응 혼합물을 교반한 후, 400 mL의 따뜻한 탈이온수(DI)를 여기에 첨가하였다. 30분 후, 과잉의 $KMnO_4$를 제거하기 위해 상기 용액이 버블링을 멈출 때까지 H_2O_2 용액을 콜로이드 상기 혼합물에 적가하였다. 상기 혼합물을 10 v/v% HCl 용액 및 탈이온수로 세척하여 GO 시트를 수집하고 세척하였다. DI 물로 후속 세척도 수행했다. 이러한 방식으로 수득한 침전된 GO 샘플을 진공 하에 40℃에서 밤새 건조시켰다.

[0044] **NiO/CeO_2 복합체와 NiO 입자의 합성**

[0045] NiO/CeO_2 하이브리드 복합제는 간단한 열수 방법으로 제조된 후 퍼니스에서 어닐링하여 제조되었다. 10 mol% NiO/CeO_2 를 수득하기 위해, 먼저 0.09M $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 0.01M $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체 용액을 탈이온수에 적절한 양의 전구체를 용해시켜 제조하였다. 두 전구체 용액을 1:1 v/v 비율로 혼합했다. 25 mL의 혼합된 전구체 용액을 30분 동안 격렬하게 교반하면서 25 mL의 12 M NaOH 용액에 적가하였다. 형성된 콜로이드 용액을 테플론 라이닝된 오토클레이브에 옮기고 전기 오븐에 넣고 100℃에서 24시간 동안 가열하였다. 물과 에탄올로 여러 번 세척한 후 얻은 샘플을 80℃에서 밤새 건조하고 350℃의 튜브 퍼니스에서 4시간 동안 어닐링했다. 20 mol% 및 30 mol% NiO를 포함하는 NiO/CeO_2 나노복합체의 제조를 위해 초기 금속 이온 전구체 용액에서 전구체의 농도를 변경하여 상기와 유사한 절차를 따랐다. 마지막으로 순수한 NiO 입자는 0.1M $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 전구체 용액을 사용하여 다른 샘플에 사용된 동일한 절차에 따라 제조되었다. 10, 20, 30 및 0.0 mol%의 NiO를 포함하는 샘플은 0.1 NiO/CeO_2, 0.2 NiO/CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO로 지정되었다.

[0046] **NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체의 합성**

[0047] 조밀한 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합 구조를 제조하기 위해, 간단한 열수 공정이 적용되었다. 먼저, 25 mL의 GO 용액(0.5 mg/mL)에 341.09 mg의 $Ce(NO_3)_3$와 137.03 mg의 $Ni(NO_3)_2$를 첨가하여 혼합 전구체 용액을 제조하여 두개의 상기 금속 전구체의 최종 농도를 0.07 M 및 0.03 M 로 유지하였다. 이 용액을 격렬하게 교반하면서 25 mL 12 M NaOH 용액에 적가하였다. 30분 동안 교반한 후, 이 콜로이드 용액을 테플론 라이닝된 오토클레이브에 옮기고 100℃에서 24시간 동안 가열하였다. 그 수득된 입자를 원심분리에 의해 세척하고 80℃에서 밤새 건조시켰다. 이어서, 상기 입자를 Ar 분위기에서 350℃에서 4시간 동안 어닐링하였다.

[0048] **물질 특성분석**

[0049] 샘플의 X-선 분말 회절(XRD) 분석은 준비된 분말 샘플의 결정 구조를 결정하기 위해 Rigaku D/MAX-2500/pc 회절계에서 수행되었다. KBSI 대덕센터의 Kratos AXIS Ultra spectrometer는 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 UV 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, UPS) 분석을 위해 사용되었으며, 통합 반구가 포함된 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광광도계가 확산 반사 모드에서 샘플의 광학적 흡수 스펙트럼의 기록을 위해 사용되었다. 15 kV 가속 전압에서 작동하는 Jeol 7500F 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 샘플의 형태를 관찰했다. 200 kV에서 작동하는 Jeol JEM 2100F 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 광촉매의 각 면의 구조와 격자 패턴을 분석하였다. Quantachrome (Anton Paar Acquires, Quantachrome Instruments) 흡착계 (sorptometer) (도 2)에서 N_2 흡착-탈착(액체 질소 온도에서) 및 CO_2 흡착(실온에서) 등온선을 통해 상기 제조된 광촉매의 질감 거동(textural behavior)과 CO_2 흡착 거동을 분석했다. 10 kV에서 작동하는 JEOL JSM-7800F 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 불소- 도핑된 산화주석(FTO) 유리 기판 위에 증착된 촉매 필름의 형태를 분석했다(도 3).

[0050] **전기화학적 및 광전기화학적 시험**

[0051] 상기 수득된 광촉매를 BioLogic VSP 다채널 포텐시오스타트(potentiostat)를 사용하여 광전기화학적으로 분석하였다. 광원은 시뮬레이션된 태양광(AM 1.5G, 100mW cm^{-2})을 생성하기 위해 300W 제논 램프가 구비된 Asahi Solar Simulator(HAL-320)였다. 전극은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 제조된 상기 광촉매 15mg을 1 wt% 나피온-에탄올 용액 600 μL에 분산시켜 페이스트를 만들었다. 상기 페이스트를 15분 동안 초음파 처리하여 균질한 분산액을 얻었다. 그런 다음, 150 μL의 상기 페이스트를 잘 세척된 FTO(Fluorine-Doped Tin Oxide) 유리 기판의 2 x 3cm의 면적에 드롭 캐스트했다. 상기 광촉매가 코팅된 기판은 주변 온도에서 공기 중에서 건조되었고 전기 및 광전기화학적 연구를 위한 작업 전극으로서 사용되었다.

[0052] 최상의 광촉매 활성을 위한 NiO/CeO_2의 최적 비율과 그에 대한 rGO 부착의 영향을 확인하기 위해, 전기화학적

임피던스 분광법(EIS) 플롯은 CeO_2, 0.1, 0.2 및 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 전극에 대해 얻었다. p-n 계면 접합의 형성을 확인하기 위해 순수 CeO_2 및 0.3 NiO/CeO_2 복합물에 대한 Mott-Schottky 플롯을 얻었다. 제작된 작업 전극은 0.2 M $NaHCO_3$와 0.2 M Na_2SO_3를 포함하는 혼합 전해질 용액을 사용하여 3.0 M Ag/AgCl을 기준 전극으로, Pt 호일을 상대 전극으로 사용하는 3전극 시스템에서 시험했다.

[0053] **시간-분해 광발광(TRPL, Time-resolved photoluminescence) 측정**

[0054] 시간-분해 광발광(TRPL) 데이터는 한국기초과학연구원(KBSI) 대구 센터의 지원을 받아 수집되었다. TRPL 데이터를 기록하기 위해 역전형 공초점 현미경(inverted-type scanning confocal microscope)(Picoquant Micro Time-200)을 사용하였다. 240 ps 펄스 지속 시간과 10 MHz 반복 주파수의 375 nm 단일 모드 펄스 다이오드 레이저를 여기광으로 사용했다. 여기 레이저의 평균 전력은 1 μW 미만이었다. 샘플로부터의 PL 방출은 중성 밀도 필터를 통과한 후 다이크로익 미러 (dichroic mirror)(AHF Z375RDC), 롱패스 필터 (long-pass filter) (AHF HQ405lp) 및 단일-광자 애벌랜치 다이오드(DPAD)를 이용하여 수집되었다. 400 nm에서의 방출과 그 감쇠가 기록되었다. 측정된 TRPL 데이터는 SymPhoTime 프로그램을 사용하여 처리되었다. 각 샘플에서 전하 캐리어의 수명은 각 광촉매의 강도-가중치 수명을 평균화하여 추정되었다. 데이터는 400 nm 파장에서 수집되었다.

[0055] **인-시츄(in-situ) X-선 흡수 미세 구조(XAFS) 분광 분석**

[0056] 태양광 조사 및 CO_2 환원 동안 표면 원자 구조의 변화를 조사하기 위해, 포항 가속기 연구소(PAL)에 있는 빔라인 10C(와이드 XAFS)에서 싱크로트론 방사선을 사용하여 X-선 흡수 니오 엣지 스펙트럼(XANES) 및 확장 X-선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼을 얻었다. NiO/CeO_2/rGO 복합 입자를 필름화하고 분석을 위해 0.2M $NaHCO_3$ 및 0.2M Na_2SO_3 전해질에 담그었다. 분석은 3가지 다른 조건에서 수행되었다: i) CO_2 퍼징 없이 1-태양광 조사(one-sun illumination), ii) CO_2 퍼징 하에서 광조사 없는 경우, iii) CO_2 퍼징 및 광조사 하의 경우. 광원은 Asahi Solar Simulator(HAL-320)의 300W 제논 램프를 사용했다. 얻은 원시 데이터를 IFEFFIT 알고리즘을 사용하여 계산 결과에 맞춰 EXAFS 방사 분포 스펙트럼을 산출했다.

[0057] **인-시츄 EPR 분광분석**

[0058] 인-시츄 EPR 측정은 9.64GHz 마이크로파 주파수, 100 kHz 변조 주파수 및 0.94mW 마이크로파 전력을 사용하는 Bruker EMX/Plus 분광계에서 저온(5K)에서 수행되었다. 이를 위해 5mL의 탈이온수에 0.1M 5,5-디메틸-1-피롤린 N-옥사이드 (5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO) 및 0.01g의 CeO_2 나노입자를 사용하여 광화학적 CO_2 환원 반응을 수행했다. DMPO는 CO_2 광환원 과정에서 중간 라디칼을 포착하는 데 사용되었다. 초기에 어두운 조건(광 조사 없이)에서 CO_2 가스를 준비된 용액에서 30분 동안 퍼지한 다음 약 100 μL 의 분취량을 EPR 측정 튜브에 수집하고 액체 질소에 보존했다. 그 후, CO_2 가스를 30분 동안 태양광 조사(1 Sun) 하에 반응 용액에서 연속적으로 퍼징하였다. 이 기간 후, 또 다른 100μL 분취량을 EPR 튜브에 수집하고 액체 질소에 보관했다. EPR 측정은 5K에서 수집된 샘플에 대해 수행되었다.

[0059] **CO_2 환원 프로세스 및 생성물 특성분석**

[0060] Asahi Solar Simulator(HAL-320)의 300W 제논 램프는 광촉매 CO_2 환원 실험에서 광원으로 사용되었다. 실험 중 AM 1.5G 필터를 솔라 시뮬레이터에 추가하고 광도를 100mW cm^{-2}로 조정하였다. 약 0.05g의 각 샘플을 50mL의 0.2M $NaHCO_3$ 및 0.2M Na_2SO_3 용액에 넣었다. 초음파 처리에 의해 광촉매를 분산시킨 후, 용액을 CO_2 기체로 30분 동안 퍼징하여 CO_2 포화 전해질을 수득하였다. CO_2 환원 공정은 20 sccm의 속도로 용액 내에서 CO_2 가스 버블링 하에서 수행되었다. CO_2 환원 생성물을 가스 크로마토그래피(GC, Agilent 7800B, DB-624 컬럼)로 분석했다. 전해질에 사용되는 Na_2SO_3 용액은 정공 희생제(hole sacrificial agent)로서 작용한다. CO_2 환원 반응이 광생성 전자에 의해 시작됨을 확인하기 위해 암 조건(광 조사 없이)과 지속적인 CO_2 흐름 하에서 동일한 실험을 반복했다. GC에서 분석된 반응 분취량은 CO_2 환원 생성물에 해당하는 생성물의 신호를 나타내지 않았다.

[0061] 광촉매의 재사용성 테스트를 위해 원심분리에 의해 매 사이클(5시간) 후에 반응 혼합물에서 분리하고 탈이온수로 여러 번 세척하고 80℃에서 4시간 동안 건조시켰다. 재사용성 테스트는 6주기 동안 수행되었다. 재사용성 테

스트 전에 회수된 광촉매를 350℃에서 4시간 동안 공기 어닐링했다.

[0062] **메커니즘 연구를 위한 인-시츄 ATR-IR 분석**

[0063] CO_2 환원 과정에서 나타나는 특정 탄소 피크를 얻기 위해 DTGS(중수소화-트리글리신 설페이트, deuterated-triglycine sulfate) 검출기를 사용하여 Thermo Fischer Scientific 분광기의 Nicolet iS50에서 인-시츄 푸리에 변환(FT)-IR 분석을 수행했다. 이 목적에 사용된 광학 결정은 Pike Technologies에서 생산한 다중 바운스 ZnSe 수평 감쇠 전반사(HATR, horizontal attenuated total reflection) 결정이었다. 인-시츄 반응은 AM 1.5G 필터가 장착된 Asahi 솔라 시뮬레이터 소스의 1 태양 조사 하에 CO_2 포화 0.2 M $NaHCO_3$ 및 0.2 M Na_2SO_3 용액을 포함하는 자체 제작된 테플론 반응기에서 수행되었다. ATR-IR 스펙트럼은 1시간 동안 신호를 수집하여 기록했다.

[0064] **가스 크로마토그래피(GC) 분석**

[0065] CO_2 환원 생성물의 분석은 Teledyne Stratum Purge & Trap 시스템이 부착된 Agilent 가스 크로마토그래프(GC, Agilent 7800B, DB-624 컬럼)에서 수행되었다. 모든 CO_2 환원 반응 후, 생성된 전해질 용액(분석물) 10mL를 GC의 Purge & Trap 시스템으로 옮겼다. 흡착제 트랩에 수집된 액체 분석물은 프릿 살포 용기를 통해 균일하게 분할된 버블링과 함께 불활성 가스 흐름(질소, 99.999%)에 의해 기화되었다. 이 시스템은 밸브 오븐 온도 150℃, 이송 라인 온도 150℃, 샘플 장착 온도 90℃, 퍼지 준비 온도 35℃, 콘덴서 준비 온도 40℃, 콘덴서 퍼지 온도 20℃, 11분의 표준 설정 측정 조건들을 사용하였다.

[0066] **결과 및 논의**

[0067] NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매는 상기한 바와 같이 열수(hydrothermal) 공정으로 제조되었다. 상기 하이브리드 복합체는 NiO 나노입자와 인터페이스된 결정면을 갖는 CeO_2 나노로드를 포함한다. 또한, 상기 나노로드는 rGO 층으로 커버되었다(도 4 참조). 상기 광촉매는 포름알데히드를 선택적으로 생성하기 위한 CO_2 환원 성능이 향상되었으며, 명목량 (nominal quantity)의 수소 가스가 방출되는 것으로 나타났다. TRPL(time-resolved photoluminescence) 분광법과 *in-situ* 가스 크로마토그래피(GC)를 통해 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 향상된 CO_2 환원 능력이 NiO-CeO_2 계면에서 감소된 전하 재결합 및 rGO의 향상된 (상기 광촉매에서 활성화된 CO_2 분자로의) 순차적 다중 전자 전달능력과 관련이 있음을 확인할 수 있었다. NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 CeO_2 표면에 흡착된 CO_2 분자는 1-배위(monodentate) CO_2로 활성화되어 포름산 중간체를 통해 포름알데히드로 환원된다.

[0068] 제조된 CeO_2, NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 나노구조체의 결정도 및 구조적 거동을 분말 X-선 회절(XRD)(도 4) 분광법으로 연구했다. 도 5에서 볼 수 있듯이 CeO_2 촉매의 XRD 패턴에서 나타나는 주요 회절 피크는 형석(fluorite)-유형 CeO_2 (PDF#43-1002) 격자에 해당한다. 한편, NiO/CeO_2 나노구조체와 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 XRD 패턴은 CeO_2와 관련된 강한 회절 밴드와 함께 NiO의 더 약한 회절 밴드를 나타냈다. NiO에 해당하는 회절 밴드의 강도는 하이브리드 복합체 촉매에서 NiO 함량의 변화에 따라 크게 변하지 않았다. 마지막으로, NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 광촉매(30 mol% NiO로 제조됨)의 XRD 패턴은 0.3 NiO/CeO_2 나노구조와 유사한 특징을 나타내었으며, 이는 rGO의 비정질 특성과 더 낮은 함량과 잘 일치한다. 하이브리드 복합체에서 연장된 광촉매 반응(도 4)이 하이브리드 복합체의 결정도를 감소시키지만, 이것의 결정성은 350℃에서 4시간 동안 공기 어닐링을 통해 회복될 수 있다. CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 나노구조의 상세한 미세구조 조사를 위해 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지(도 4)가 기록되었다. 도시된 바와 같이, 제조된 CeO_2 나노로드는 {100} 결정면의 노출된 면을 가지고 있다. 순수 CeO_2 나노로드와 달리, NiO/CeO_2 나노구조의 CeO_2 나노로드 표면은 NiO 나노디스크에 의한 커버리지로 인해 뭉툭하게 보이다. 알칼리 반응 혼합물에 Ni^{2+} 이온 전구체를 첨가하면 $Ni(OH)_2$ 씨드가 생성되어 CeO_2 씨드와 부착된다. 열수 처리 및 후속 Ar 어닐링 동안, $Ni(OH)_2$ 입자는 CeO_2 나노로드에 부착된 NiO 입자로 변형되었다. 도 2a의 삽입도로서 제공된 HRTEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 격자 무늬는 형석-유형 CeO_2의 {100} 격자 평면에 해당하는 평균 d-간격이 2.75 Å인 CeO_2 나노로드의 결정면에 평행하게 배열된다.

NiO/CeO_2 나노구조의 경우(도 2b), 얇은 육각형 모양의 결정질 NiO 플레이트가 CeO_2 나노로드에 부착된 상태로 남아 있다. 격자 무늬에서 추정된 평균 면간 간격(2.46 Å)은 NiO의 (111) 격자 평면에 해당한다. 광촉매 반응에 장기간(15시간) 사용된 후에도 하이브리드 복합체 광촉매의 미세 구조에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. $NiO/CeO_2/rGO$ 하이브리드 복합체 의 형성과 관련된 단계는 도 2에 개략적으로 설명되어 있다.

[0069] EDX(Energy Dispersive X-ray) 분석을 투과전자현미경 내에서 수행하여 원소의 원자비와 샘플 내 분포를 확인했다(도 6 및 도 7). NiO/CeO_2 나노구조는 단지 Ni, Ce 및 O 원자만을 나타내지만, $NiO/CeO_2/rGO$ 하이브리드 복합체는 Ni, Ce, O 및 C를 구성요소로 나타내어 NiO/CeO_2 나노구조의 rGO 커버리지(coverage)를 나타낸다. 제조된 나노구조의 정량적 원소 분석 결과(도 7)는 해당 반응 혼합물에서 각 원소(전구체)의 명목(nominal) 농도와 일치한다.

[0070] NiO, CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 $NiO/CeO_2/rGO$ 나노구조의 광학 밴드갭 에너지 값은 확산 반사 모드에서 기록된 UV-Vis 흡수 스펙트럼(도 8)의 Kubelka-Munk 플롯에서 추정되었다. 상기 도면에서 알 수 있는 바와 같이, CeO_2 나노구조의 흡수 효율은 NiO 나노입자의 혼입으로 인해 증가한다(도 8a). 관찰된 NiO/CeO_2 샘플의 더 높은 흡광도는 어닐링(350° C, 4시간) 중 불완전한 산화로 인해 산화되지 않은 Ni 원자(즉, NiO)의 일부를 포함하는 NiO 입자의 검은색과 관련될 수 있다. 그러나 샘플에 NiO 종의 존재는 NiO 입자를 포함하는 NiO 종의 광 흡수 능력이 완전히 산화된 NiO 입자의 광 흡수 능력보다 상당히 높은 것으로 나타났기 때문에 광촉매 적용을 위한 축복일 수 있다. 도 8에서 알 수 있듯이, NiO/CeO_2 나노구조의 제조에 사용된 것과 동일한 방법을 사용하여 제조된 NiO 샘플에 대해 추정된 밴드 갭 에너지는 약 3.42 eV로, 화학량론적 NiO 의 밴드 갭 에너지(4.30eV)보다 낮다. 같은 이유로 상기 이종접합 나노구조체의 계면 전위 장벽(barrier)이 작다(도 4a). 더 높은 계면 전위가 NiO-CeO_2 계면에서 광생성 전하 캐리어의 재결합 속도를 줄이는 데 도움이 되는 반면, 금속 Ni의 존재는 더 많은 광자를 흡수하여 더 많은 수의 전자-정공 쌍을 생성하는 데 도움이 된다. NiO/CeO_2 나노구조의 흡수 계수는 rGO 그래프팅으로 인해 추가로 증가했다(도 8). 상기 하이브리드 복합체 광촉매의 밴드 갭 에너지는 NiO와 rGO의 통합으로 인해 적색 편이를 나타내게 되어 가시광 스펙트럼 영역으로 효과적으로 이동했다. 밴드 갭 에너지의 관찰된 감소는 계면에서 p-n 접합을 형성하기 위한 CeO_2 입자와 NiO 입자의 결합 및 이종 접합 나노구조에 rGO의 통합과 관련될 수 있다. 도 8a에서 볼 수 있듯이, GO의 유사한 열수 환원에 의해 제조된 rGO 단독은 UV-Vis(400~700 nm) 스펙트럼 범위에서 강한 흡광도를 가지며, 이는 더 긴 파장을 향한 하이브리드 복합체 광촉매($NiO/CeO_2/rGO$) 의 흡수 스펙트럼의 순(net) 이동을 유발한다. CeO_2, NiO, NiO/CeO_2 및 0.3 $NiO/CeO_2/rGO$ 나노구조에 대한 추정 밴드갭 에너지(E_g) 값은 각각 3.30, 3.42, 3.07 및 2.81eV로 결정되었다.

[0071] 상기 광촉매의 원자가전자대 (VB, valence band) 위치를 추정하기 위해, 자외선 광전자 분광법(UPS)으로 분석했다(도 9). 순수 CeO_2와 NiO의 원자가 밴드 최대 에너지(Valence band maximum energy, EVBM) 값은 각각 3.88 eV와 1.09 eV로 결정되었다. 상기 나노구조의 추정된 2차 컷-오프(cut-off) 에너지(E_{SCE})는 각각 19.09 및 16.47 eV였다. NHE 에너지 준위(E_{NHE})에 대한 원자가전자대 위치는 방정식(1)을 사용하여 계산할 수 있다:

[0072] $$E_{NHE} = -21.21 - (E_{VBM} - E_{SCE}) + 4.50 \qquad (eV\ vs.NHE) \quad (1)$$

[0073] CeO_2 및 NiO의 추정된 VB 에너지는 각각 1.50 및 1.33 eV(vs. NHE)였다. 상기 광촉매의 전도대 전위는 광학 밴드갭 에너지와 원자가전자대 에너지 값으로부터 계산되었다. CeO_2 및 NiO의 전도대 에너지는 각각 -1.80 및 -2.09 eV(vs. NHE)로 결정되었다. NiO/CeO_2 하이브리드 광촉매에 대한 임시 에너지 밴드 다이어그램이 도 10a에 나와 있다. 밴드-정렬 헤테로구조에서 NiO의 전도대에서 rGO로의 전자의 캐스케이드(cascade) 흐름은 도 1에 설명된 방식으로 쉽게 나타낼 수 있다. 태양광 조사 하에서 CeO_2의 VB에서 생성된 정공은 NiO의 VB로 자발적으로 이동한다. CeO_2의 전도대 위치와 NiO의 최대 원자가전자대 위치의 차이가 각각 CO_2와 H_2O의 환원 및 산화 전위보다 높기 때문에 광-발생된(photo-generated) 전자와 정공은 태양광 조사 하에서 촉매의 표면에서 동시에 산화 및 환원 반응을 수행하기에 충분한 에너지를 가지고 있다. 한편, rGO 표면에 축적된 전자는 CO_2를 포름알데히드로 환원시키기에 충분한 에너지를 갖는다(환원전위 = -0.48V vs NHE).

[0074] $NiO/CeO_2/rGO$ 광촉매의 XPS 분석 결과는 도 11에 나와 있다. 도 11a에서 볼 수 있듯이, 세륨은 샘플에서 Ce^{4+} 및 Ce^{3+} 산화 상태로 남아 있다. 다른 한편으로, NiO 입자의 니켈은 주로 Ni^{2+} 상태로 남아 있는 반면, 소량의 부분은 NiO 상태에 남아 Ni 2p 코어 레벨 영역에서 약 852.7 eV의 성분 밴드를 생성한다(도 11b). Ni 2p 성분의 피크 면적 비율로부터 추정된 상기 광촉매의 금속 니켈(NiO) 분율은 CO_2 환원 반응 15시간 전과 후에 각각 약 43.0 및 40.3%였다(도 12b 및 표 1).

[0076] **[표 1]**

[0077] XPS는 CO_2 환원 반응 전과15시간의 CO_2 환원 반응 후에 $NiO/CeO_2/rGO$ 광촉매 중 Ni^0 및 Ni^{2+} 분율을 추정했다.

[0078]

샘플	Ni 2p 코어-레벨 방출의 성분 밴드들의 하부 면적		
	Ni^{2+}	Ni^0	Ni^{2+}/Ni^0
제조된$NiO/CeO_2/rGO$	2440.21	1852.64	1.32
사용된$NiO/CeO_2/rGO$	1073.25	727.39	1.48

[0080] 도 11c에 표시된 C 1s 코어-레벨 방출은 NiO/CeO_2 나노구조를 커버한 rGO의 환원 정도를 보여준다. 다른 산소 결합 탄소 피크와 비교하여 C=C 및 C-C 성분의 더 높은 강도는 GO의 적절한 환원을 나타낸다. 도 11d에 표시된 O 1s 코어-레벨 방출은 두 가지 성분을 명확하게 보여준다. 528.4 eV에서 나타나는 주성분은 Ce^{4+} 결합 산소 원자에 해당하고 531.2 eV에서 약한 성분은 Ce^{3+} 결합 산소 원자에 해당한다. 샘플에서 Ce^{3+} 결합 산소 신호의 모양은 CeO_2 표면에 산소 결함이 있음을 분명히 나타낸다. 또한 529.1, 530.3, 532.2, 533.2 eV 부근에서 방출 피크가 나타났다. 529.1 eV에서 나타난 방출 피크는 NiO에서 유래한 Ni^{2+} 결합 산소 원자와 연관될 수 있지만, 530.3 eV, 532.2 eV 및 533.2 eV에서 나타나는 피크는 각각 OC=O, C=O 및 CO에 해당하며 모두 rGO 에서 유래한 것이다.

[0081] EIS Nyquist 플롯(도 13a)에서 볼 수 있듯이, 상기 광촉매의 임피던스는 CeO_2 > NiO/CeO_2 > $NiO/CeO_2/rGO$ 순으로 감소하며, 이는 rGO 그래프팅으로 인한 전하 수집 효율의 증가를 나타낸다. $NiO-CeO_2$ 계면에서 p-n 접합의 형성을 확인하기 위해 CeO_2 및 0.3 NiO/CeO_2 나노구조에 대한 Mott-Schottky 플롯을 작성하여 이들의 기울기를 비교했다 (도 13b). CeO_2 나노입자의 Mott-Schottky 플롯은 n형 반도체의 특성을 나타내어 바이어스 전위에 따라 전류를 증가시킨다. 반면, 0.3 NiO/CeO_2 샘플의 Mott-Schottky 플롯에서 전류는 -0.1 V(vs. Ag/AgCl) 바이어스 전위까지 증가하다가 감소하였다. 상기 플롯은 p-n 접합의 전형적인 Mott-Schottky 플롯과 유사하며, $NiO-CeO_2$ 계면에서 p-n 접합의 형성을 명확하게 보여준다.

[0082] CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 $NiO/CeO_2/rGO$ 나노구조의 전형적인 시간-분해 광발광 (TRPL, time-resolved photoluminescence) 감쇠 곡선은 도 10b에 나와 있다. 실험적으로 얻은 곡선은 이중 -지수 방정식에 핏팅될 수 있다:

[0083] $$\mathbf{I(t) = A_1\, e^{-(\frac{t}{\tau_1})} + A_2 e^{-(\frac{t}{\tau_2})}} \quad (2)$$

[0084] 여기서 t는 펄스 레이저 여기 후 경과 시간, I(t)는 주어진 시간 t에서의 방출 강도, A_1 및 A_2는 사전 지수 인자, τ_1은 빠른 감쇠 수명, τ_2는 느린 감쇠 수명이다. 상기 광촉매에서 전하 캐리어 τ_{ave}의 평균 수명은 다음 관계식을 사용하여 계산되었다 (방정식 3):

[0085] $$\tau_{ave} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (3).$$

[0086] TRPL 감쇠 곡선의 피팅 매개변수는 표 2에 요약되어 있다.

[0088] [표 2]

[0089] CeO_2, 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매의 TRPL 피팅 곡선에 대한 동역학적 매개변수

	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	τ_{ave}(ns)
CeO_2	0.4912	8.11	1.379	1.84	5.67
0.3 NiO/CeO_2	0.8700	8.20	2.520	1.71	5.80
NiO/CeO_2/rGO	0.1429	4.00	1.650	0.3435	2.16

[0090]

[0092] 이로부터 알 수 있는 바와 같이, CeO_2의 τ_{ave} 값은 NiO와의 결합(즉, NiO-CeO_2 접합의 형성)으로 인해 5.57 ns에서 5.80 ns로 증가했다. 상기 복합체에서 캐리어 수명의 이러한 증가는 p-n 접합 계면에서 공간 전하 유도 전기장의 발달로 인해 NiO-CeO_2 계면에서 더 나은 전하 분리를 보여준다. 상기 접합 계면에서 생성된 전기장은 전자가 한 물질에서 다른 전도대 에너지 값으로 이동하는 데 도움이 된다. 이러한 효과의 결과로서, 상기 복합체 광촉매 계면에서 전하 캐리어 재결합이 억제되어 CO_2 환원을 위한 CeO_2/rGO 의 광촉매 활성이 향상된다. 0.3 NiO/CeO_2 나노구조를 rGO 시트로 커버링함으로써 (즉, NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 나노구조에서), 형광 강도의 감소와 함께 캐리어 수명의 현저한 감소가 관찰되었다. 계산된 동역학적 매개변수를 기반으로 광촉매에 대한 추정 τ_{ave} 값은 2.16 ns였다. 여기된 전자의 수명이 현저하게 감소하는 것은 NiO-CeO_2 나노구조 표면에 rGO 시트가 부착되어 있기 때문일 수 있다. rGO는 전하 보유 용량이 높은 잘 알려진 전자 제거제이다. CeO_2로부터 여기된 전자를 추출하기 때문에, NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 촉매에서 PL 강도와 유효 캐리어 수명이 모두 크게 감소했다. 더욱이, 표면에 전자 축적으로 인해 rGO는 액체 탄화수소 연료를 형성하기 위한 CO_2 환원을 위한 순차적 다중-전자 이동제로서 작용한다. rGO 시트에 축적된 전자는 CeO_2 표면의 활성화된 CO_2 분자로 전달되어 환원 반응을 개시할 수 있다. NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 구조에서 광-여기된 전자의 흐름 방향은, 도 10a에 표시된 스킴에서 나타낸 바와 같이, 전도대 정렬에 의해 결정된다.

[0093] 화학량론적 CeO_2에서 Ce^{4+}에서 Ce^{3+}로의 광환원은 PL 스펙트럼 분석을 사용하여 Fujishiro의 그룹[S. Mochizuki, F. Fujishiro, Phys. Status Solidi (b) 246(10) (2009) 2320-2328]에 의해 조사되었지만, 태양광 조사로 인한 CeO_2 표면의 산소 결함 형성에 대한 직접적인 증거를 제공하지 못했다. 따라서 본 발명자들은, 태양광 조사에 의한 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매 의 표면 원자 구조의 변화를 식별하기 위해 "light on-off" 조건에서 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 인-시츄 XANES 분석을 수행했다. 도 14a에 제시된 인-시츄 XANES 분석 결과로부터, 암 조건 하에서(즉, 조사 광이 없는 경우) NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 XANES 스펙트럼은 5730 및 5737 eV에 위치한 두 개의 흡수 밴드에 의해 지배된다는 것을 알 수 있으며, 이는 Ce^{4+}의 전형적인 니어-엣지 흡수 밴드에 해당한다. 5726 eV 부근에서 나타나는 작은 숄더 피크는 Ce^{3+} 이온의 니어-엣지 흡수 밴드에 해당한다. 이러한 결과는 샘플에서 대부분의 Ce 원자가 Ce^{4+} 산화 상태에 있음을 분명히 보여준다. 순수(표시되지 않음) CeO_2 입자에서 검출된 미량의 Ce^{3+}는 아마도 합성에 사용된 미반응 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 전구체에서 유래했을 것이다. 상기 광촉매에 1태양광 (1 sun solar light) 을 조사하면 숄더 상기 밴드에 대한 이중선(doublet) 밴드의 상대적 강도가 감소하였다. 태양광 조사로 인한 상기 숄

더 밴드의 향상된 상대 강도는 도 14b 및 14c에 표시된 샘플의 밴드 디콘볼루션 스펙트럼에서 명확하다. 그 결과는 CeO_2 표면에서 Ce^{4+}를 Ce^{3+}로 환원시키는 태양광의 능력을 분명히 보여준다.

[0094] 광촉매적 CO_2 환원 과정에서 $NiO/CeO_2/rGO$ 하이브리드 복합체 광촉매 표면에서 원자 결합 순서의 변화를 결정하기 위해, 하기 세 가지 다른 조건에서 Ce 원자 주변의 결합 구조에 대한 인-시츄 EXAFS 분석을 수행했다: (1) 광 off, CO_2 없음, (2) 광 on, CO_2 없음, (3) 광 on, CO_2 퍼징. $NiO/CeO_2/rGO$에 대한 푸리에 변환된 Ce-L3 엣지 EXAFS 스펙트럼의 해당 플롯이 도 14d에 나와 있다. 조건 (1)에 대해 얻은 결과는 표적 Ce 원자와 이웃하는 O 원자 사이의 가장 짧은 결합 거리가 2.36 Å임을 나타내었다. 이 값은 화학량론적 CeO_2에 대한 EXAFS 추정 보고 값(2.34 Å)보다 약간 크다 [T. Ohashi, S. Yamazaki, T. Tokunaga, Y. Arita, T. Matsui, T. Harami, K. Kobayashi, Solid State Ion. 113-115 (1998) 559-564]. 관찰된 Ce-O 결합의 신장(elongation)은 본원에서 제조된 CeO_2 입자 표면에 미량의 Ce^{3+}가 존재하기 때문일 수 있다. 조건 (2)에서, 즉 CO_2 퍼징 없이 $NiO/CeO_2/rGO$ 하이브리드 광촉매에 태양광을 조사했을 때, Ce 원자와 인접한 O 원자 사이의 결합 거리는 2.42 Å까지 증가하였다. 앞서 논의한 바와 같이, 태양광 조사는 CeO_2 표면의 Ce^{4+} 이온을 Ce^{3+} 이온으로 환원시켜 산소 결함을 형성할 수 있다. 상기 산소 결함의 발생으로 인해 CeO_2 표면은 Ce^{3+}와 Ce^{4+}의 이온 반경의 차이에 의해 유도된 구조적 왜곡을 겪는다. Ce^{4+}의 이온 반경이 1.00 Å이고 Ce^{3+}의 이온 반경이 1.14 Å이므로 Ce-O 결합 길이에서 관찰된 0.08 Å 증가는 예상된 0.07 Å 값에 매우 가깝다. 사실, CeO_2 표면에서 Ce^{4+} 이온이 Ce^{3+}로 환원되기 때문에 Ce-O 결합 길이의 증가는 EXAFS 연구에 의해 더 일찍 감지되었다.

[0095] DFT 계산을 기반으로 McKenzie 등[E. Shoko, M. F. Smith, R. H. McKenzie, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 223201-19]은 CeO_2 표면에서 Ce^{4+}가 Ce^{3+}로 환원되는 산소 결함 부위에서 전자 축적의 발생을 보고했다. 산소 결함에 의해 유도된 구조적 변형을 안정화시키기 위해, CeO_2 표면에서 결정 구조적 재배열이 일어난다. CeO_2의 표면에서 발생하는 구조적 변화는 도 10c에 개략적으로 나와 있다. 원자 O_v를 방출하여 산소 결함이 형성되면 O1 원자는 Ce1 및 Ce2 원자에 약간 더 가까이 이동하고 Ce3 원자에서 멀어진다. 결과적으로 Ce1(및 Ce2)-O1 결합의 길이가 증가한다. 특히 세리아 {110} 표면에 대한 이론적 계산은 문헌에 보고되지 않았지만 EXAFS 피팅 결과는 세리아 표면에서 산소 결함 형성에 대한 Ce-O 결합 길이의 증가를 분명히 보여주었다. 이러한 산소 결함이 비화학량론적 세리아 입자의 표면에서 CO_2 포집(capturing) 부위로서 작용하는 동안 포집된 CO_2 분자는 구부러진(bent) 구조(도 10c, 열 3)를 갖게 되어 안정적인 선형 형태보다 더 높은 에너지 상태로 활성화된다. 한편, rGO층에 축적된 과잉 전자는 흡착된 CO_2 분자로 순차적으로 전달되어 CO_2 음이온 라디칼($CO_2^{\bullet-}$)로 변화한다. 이 과정에서 Ce와 O 원자(Ce1-O 또는 Ce_2-O) 사이의 거리도 증가한다. 이것은, 인-시츄 EXAFS 분석을 통해 조건 (3), 즉 태양광의 존재 및 CO_2 버블링 하에서 하이브리드 촉매에 대해 얻은 가장 큰 경험적 평균 Ce-O 거리(2.45 Å)의 이유일 수 있다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 평균 Ce-O 거리 값(2.45 Å)은 조건 (2), 즉 CO_2 버블링이 없는 태양광 조사 하에서 추정된 것보다 약 0.03 Å 더 크다.

[0096] CeO_2 표면의 CO_2 환원 반응 과정과 그 중간 단계를 모니터링하기 위해, CO_2 광환원 동안 생성된 라디칼을 5-5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide(DMPO)에 트랩핑하여 모니터링했다. 포획된 중간 라디칼은 저온에서 전자 상자성 공명(EPR, electron paramagnetic resonance) 분광법으로 모니터링되었다. 도 15a에서 알 수 있듯이, 광 조사 전에 수집된 샘플에 기록된 EPR 스펙트럼은 특징이 없으며, 이는 EPR 시스템의 검출 한계 미만의$OH^{\bullet}$ 라디칼의 존재를 나타낸다. 그러나 30분의 광환원 반응 후에 수집된 샘플은 g 값이 2.0052이고 커플링 상수가 약 22 G인 4개의 피크를 포함하는 분할된 EPR 스펙트럼(도 15b)을 나타내었으며, 이는 CO_2의 광환원 동안 중간 $CO_2^{\bullet-}$ 음이온 라디칼의 형성을 명확하게 나타낸다. 반응 혼합물에 빛을 비추기 전에 수집된 샘플의 EPR 스펙트럼에는 $DMPO:OH^{\bullet}$ 가 포함되어 있었는데, 이는 짝을 이루지 않은 전자와 질소 및 수소의 상호 작용으로 인해 4개의 피크를 나타냈다. 질소의 단일 핵 스핀(즉, I = 1)으로 인해 EPR 측정 중에 적용된 외부 자기장 아래에서 삼중선(triplet)을 나타내야 한다. 도 16a에서 볼 수 있듯이 이러한 각 구성 요소는 근처에 있는 수소(I = 1/2)로 인

해 이중선으로 더 분할된다. 그러나 질소와 수소 핵은 유사한 초미세 분할(hyperfine splitting) 상수(α_N = α_H =14.9 G)를 갖고 혼합된 결합 EPR 신호를 생성하기 때문에 두 개의 중앙 피크가 중첩되어 강도 비율이 1:2인 4개의 피크만 나타난다. 2:1. $CO_2^{\bullet -}$ 음이온 라디칼이 DMPO에 의해 포집되면 질소와 수소의 초미세 분할 상수가 α_N = 15.6G 및 α_H = 19G로 변경되어 도 16b와 같이 스펙트럼에서 6개의 명확한 피크를 생성한다. 그러나 샘플에 DMPO:$CO_2^{\bullet -}$ 및 DMPO:$OH^{\bullet}$ 라디칼이 모두 존재하면 피크가 넓어져 장기간의 광촉매 반응 후 반응 혼합물에서 수집된 샘플의 EPR 신호에 4개의 피크만 나타날 수 있다. 실제로, 샘플에서 이러한 피크 확장 및 분할된 피크의 감소는 용매에서 $CO_2^{\bullet -}$ 라디칼의 제한된 이동성과 관련되어 있지만 촉매 표면에서는 최대 이동성을 갖는다. 상기 수득된 결과는 CeO_2 표면에서 CO_2의 광촉매적 환원 동안 $CO_2^{\bullet -}$ 라디칼의 생성을 명확하게 나타낸다.

[0097] 상기 광촉매의 CO_2 환원 효율을 비교하기 위해 자체에서 제조된 유리 반응기에서 CO_2 환원 반응을 수행하였다. 아황산나트륨은 정공에 의한 환원 생성물의 열화를 방지하고 광촉매 표면의 물 산화율을 환원시키기 위해 정공 제거제로서 사용되었다. 액체 샘플을 분석하기 위해 Teledyne Tekmar Stratum Purge & Trap 시스템이 부착된 Agilent 가스 크로마토그래프(GC)에서 제품의 정량 분석을 수행했다. 액체 CO_2 환원 반응 생성물의 GC 분석은 수소 및 산소의 미미한 신호와 함께 우세한 포름알데히드 신호를 나타내었다(도 3). CeO_2, 3.0 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매에 대해 서로 다른 조사 시간에서 생성된 포름알데히드의 양이 도 15c에 나와 있다. 도시된 바와 같이, CeO_2의 CO_2 환원 효율은 상기 3가지 광촉매 중 최저이다. CeO_2에 의한 포름알데히드 생성 속도는 124.09 μmol $g^{-1}h^{-1}$에 불과했다. 순수한(본래) CeO_2와 비교하여 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매는 훨씬 더 높은 비율로 포름알데히드를 생성했다: 각각 305.98 및 421.09 μmol g^{-1} h^{-1}. 반면에 NiO/rGO 및 CeO_2/rGO에 의한 CO_2 광환원율은 무시할 수 있을 정도였다(도 15c의 삽입도). 0.3 NiO/CeO_2 및 NiO/CeO_2/rGO 광촉매에 의한 더 높은 포름알데히드 생성 속도는 NiO 및 rGO의 역할과 관련될 수 있다. NiO는 전하 캐리어 재결합을 억제할 수 있는 정공 이동제로서 널리 사용된다. NiO-CeO_2 계면에서 p-n 접합이 형성되기 때문에 전하 캐리어 재결합을 억제하여 CO_2 환원에 이용 가능한 전자의 수를 증가시켰다. 또한, rGO는 전자 추출제(extractor) 및 순차적 전자 이동제로서 작용하여 앞서 논의한 바와 같이(TRPL 결과 섹션에서) CeO_2로부터 전자를 추출하고 CO_2 분자로 전달한다. 실제로, 다중 전자는 rGO 층을 통해 CeO_2 표면에서 그 표면에 부착된 CO_2 분자로 순차적으로 전달되어 환원 과정을 촉진할 수 있다. 세리아 표면에서 빛에 의해 유도된 산소 결함 형성, CO_2 분자의 흡착 및 활성화, 다중 전자 이동 및 포름알데히드를 생성하기 위한 CO_2 분자의 선택적 환원의 전체 과정은 도 18에 개략적으로 설명되어 있다. NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매에 의해 자극된 CO_2-to-포름알데히드 환원 반응의 태양광-연료 변환 효율(η_STF)은 식 (4)를 사용하여 계산되었다:

[0098]
$$\eta_{STF}(\%) = \left[\frac{\text{생성된 포름알데히드의 output 에너지}}{\text{조사된 태양광의 에너지}}\right]_{AM\ 1.5G} \times 100$$

[0099]
$$= \left[\frac{\Delta H_C^{\circ}(HCHO) \times mol\ (HCHO)}{(1-T) \times P_{incident} \times Area \times time}\right]_{AM\ 1.5G} \times 100 \qquad (4)$$

[0100] 여기서, $\Delta H_C^{\circ}(HCHO)$ 는 포름알데히드의 연소 에너지(561.1kJ/mol), T는 CO_2 환원 반응기에서 수집된 분취물의 광학 투과율, $P_{incident}$는 조명 강도이다. NiO/CeO_2/rGO 분산 전해질의 광투과율은 약 0.002이었고 조사 강도는 6.25 cm^2의 조명면적에 대하여 1-태양광 조사(100 mW/cm^2)였다. NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매에 의해 1시간 동안 태양광 조사에 의해 생성된 포름알데히드의 양은 촉매 0.05 g에 대해 31.054 μmol로, 이는 포름알데히드 421.09 μmol/광촉매 g/h에 해당한다. 식 (5)에 이들 값을 대입하면, 상기 반응에 대해 추정된 η_{STF} 값은 0.775%였다. 표 3에서 볼 수 있듯이, 사용된 대부분의 세리아계 광촉매는 메탄올을 특정 액체 탄화수소 연

료로서 생산하는 반면, 상기 하이브리드 복합체 촉매는 단일 액체 연료로서 포름알데히드를 생산한다.

[0102] **[표 3]**

[0103] 세리아-기반 하이브리드 복합체 광촉매와 그것의 CO_2 환원성능

광촉매	광원 제품	생성물	수율	
$CeO_2/ZnIn_2S_4$	300 W 제논 램프	메탄올(CH_3OH)	0.542(μmol g^{-1} h^{-1})	참고문헌 [1]
g-C_3N_4@CeO_2	300 W 제논 램프	메탄(CH_4), CH_3OH, 일산화탄소(CO)	CH_4 (3.5 μmol g^{-1}), CH_3OH (5.2 μmol g^{1}), CO (16.8 μmol g^{-1})	참고문헌 [2]
Cu_2O/CeO_2	300 W 제논 램프	CO	~0.140 (μmol g^{-1} h^{1})	참고문헌 [3]
Cu(II)/ING/CeO_2 (CeO_2 loaded N-doped graphene and Cu(II))	250 W 제논 램프	CH_3OH	385.8 (μmol g^{-1} h^{-1})	참고문헌 [4]
CeO_2/TiO_2	500 W 제논 램프	CO, CH_4	CO (~10 μmol $g^{-1}h^{1}$), CH_4 (~4 μmol $g^{-1}h^{-1}$)	참고문헌 [5]
Cu/CeO_{2-x}	300 W 제논 램프	CO	1.65 (μmol $g^{-1}h^{-1}$)	참고문헌 [6]
CeO_2-TiO_2	500 W 제논 램프	CH_3OH	~3.1 (μmol $g^{-1}h^{-1}$)	참고문헌 [7]
Cr doped CeO_2	500 W 제논 램프	CO	~2.1 (μmol $g^{-1}h^{-1}$)	참고문헌 [8]
NiO/CeO_2/rGO	**300 W 제논 램프**	**포름알데히드 (HCHO)**	**421.09 (μmol g^{-1} h^{1})**	**본원 발명**

[0104]

[0105] 상기 표 3의 참고문헌:

[0106] [1] C. Yang, Q. Li, Y. Xia, K. Lv, M. Li, Appl Surf Sci. 464 (2019) 388-395

[0107] [2] M. Liang, T. Borjigin, Y. Zhang, B. Liu, H. Liu, H. Guo, Appl. Catal. B-Environ. 243 (2019) 566-575;

[0108] [3] Y. Pu, Y. Luo, X. Wei, J. Sun, L. Li, W. Zou, L. Dong, Appl. Catal. B-Environ. 254 (2019) 580-586;

[0109] [4] S. S. Zhou, S. Q. Liu, Photochem. Photobiol. Sci. 16 (2017) 1563;

[0110] [5] J. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Yue, C. Wang, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) [2] 7967;

[0111] [6] M. Wang, M. Shen, X. Jin, J. Tian, M. Li, Y. Zhou, L. Zhang, Y. Li, J. Shi, ACS Catal. 9(5) (2019) 4573-4581;

[0112] [7] H. Abdullah, M. R. Khan, M. Pudukudy, Z. Yaakob, N. A. Ismail, J. Rare. Earth 33(11) (2015) 1155;

[0113] [8] Y. Wang, X. Bai, F. Wang, S. Kang, C. Yin, X. Li, J. Hazard. Mater. 372 (2019) 69-76.

[0115] 한편, 상기 하이브리드 복합체 촉매에 의한 CO_2 환원 및 포름알데히드 생성 효율은 유사한 실험 조건에서 CeO_2 기반 복합체 광촉매[참고문헌 1 내지 8]에 대해 보고된 생성물보다 높다. 또한, 상기 하이브리드 복합체 광촉매는 높은 광화학적 안정성을 나타냈다(도 15c). 5사이클(각 5시간)의 재사용 후 상기 하이브리드 광촉매의 CO_2 환원 효율은 약 5%만 감소했다. 표 4에 제공된 데이터에서 알 수 있듯이, rGO를 포함하면 광촉매의 비표면적이

크게 향상되지만 CO_2 흡착 용량은 거의 영향을 받지 않는다. 사실, rGO-그래프팅은 CeO_2의 활성 CO_2 포집 부위의 일부를 차단하여(표 4), CO_2 환원 용량을 감소시킨다(도 15c). 얻어진 포름알데히드가 rGO와 같은 다른 공급원이 아닌 CO_2 환원의 산물인지 확인하기 위해 모든 광촉매에 대해 CO_2 버블링 없이 광촉매 반응을 수행했다. 그러나 포름알데히드 생성은 CO_2 버블링이 없는 상태에서 감지할 수 없었다.

[0116] **[표 4]**

[0117] 제조된 광촉매의 구조적 매개변수 및 CO_2 흡착 거동

[0118]

샘플	추정 BET a_s (m^2/g)	동공 부피 V_p (cc/g)	동공 반경 r_a (Å)	1 bar 에서 흡착된 CO_2 (cm^3/g)
CeO_2	67.73	0.20	16.93	13.41
CeO_2/rGO	82.61	0.25	16.96	9.44
NiO/CeO_2	57.48	0.17	16.90	12.30
NiO/rGO	75.30	0.25	16.92	11.18
NiO/CeO_2/rGO	96.76	0.27	16.99	13.10

[0120] 활성화를 포함하여 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매 표면의 CO_2 환원 메커니즘을 연구하기 위해, 다중-바운스(multi-bounce) ZnSe 수평 감쇠 전반사를 이용하여 Nicolet iS50 분광계(Thermo Fischer Scientific)에 인-시츄 ATR-IR 스펙트럼을 기록했다. NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 얇은 층으로 코팅된 감쇠 전반사(HATR) 결정. 도 15d에서 볼 수 있듯이 모든 ATR-IR 투과 스펙트럼(다른 반응 시간에 기록됨)은 CO_2의 시그니처 흡수 밴드인 2345 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수 신호를 나타낸다. 반응 시간에 따른 이 신호 강도의 점진적인 증가는 반응 중 CO_2 소비를 나타낸다. 점차적으로 강도가 증가하는 또 다른 흡수 밴드는 1060 cm^{-1} 부근에서 감지될 수 있으며, 이는 문헌에서 탄산염 종(CO_3^{2-})으로 지정되었다 [J. C. Lavalley, Catal. Today 27 (1996) 377-401; M. Leσn, E. Díaz, S. Bennici, A.Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3663-3671].

[0121] 한편, 1393 cm^{-1} 부근에서 흡수 피크가 나타난다. 그 강도는 다른 반응 중간체의 형성을 나타낸다. 이 피크는 HCOO(포르메이트)에 지정되었다. 인-시츄 ATR-IR 분석에서 얻은 결과는 인-시츄 XAFS 분석을 통해 얻은 결과와 일치한다. 광촉매 과정에서 반응 용액에 용해된 CO_2 분자는 CeO_2의 산소 결함 부위에 흡착되어 활성화되어 미확인 CO_2가 되었다. 이러한 활성화된 CO_2 분자가 환원되는 동안 HCOO가 중간체로서 형성되었다. 인-시츄 XAFS 및 ATR-IR 분광기에 의해 검출된 중간체를 기반으로 태양광 조사 하에서 CO_2의 완전한 환원을 위한 가능한 경로가 도 18에 제시되어 있다. 이 다단계 프로세스의 초기 단계는 광-유도 CeO_2 표면에 결함 형성이다. 제2단계에서 CO_2 분자는 CeO_2 표면의 산소 결함에 흡착된다. 그 흡착된 CO_2 분자는 음전하를 갖는 공명 구조를 가지고 있다. 즉, ATR-IR 스펙트럼에서 1060 cm^{-1} 흡수 밴드를 통해 감지된 미확인 CO_2 종이다. 제3단계에서 음이온성 산소는 산소 결함 부위에 결합하여 그 결함을 보상한다. 산소로 채워진 결함은 양전하를 띠게 된다. 그러나 두 개의 인접한 Ce^{3+} 이온은 Ce^{4+}로 산화되어 두 개의 전자를 제공한다. C-O 결합의 전자는 결함 부위에서 산소로 이동한다(제4단계). Libuda의 보고서에 따르면, CeO_2 표면의 산소 결함은 CO_2가 있는 상태에서 자발적으로 산화될 수 있으므로 제안된 메커니즘은 합리적이다. 그 후, 양성자는 탄소 음이온에 부착되어 ATR-IR(1393 cm^{-1}에서 피크)에 의해 감지된 바와 같이 포름산염이 형성된다(제5단계). 하나의 전자가 공급되면 포름산 라디칼이 형성될 수 있고(제 6 단계), 양성자가 음이온성 산소에 부착될 수 있다(단계 7). 해리 반응은 하나의 전자와 하나의 양성자의 결합을 통해 일어나며(단계 8 및 9), 최종적으로 포름알데히드를 생성한다. 그 후, 화학량론적 CeO_2는 외부

광 조사에 의해 환원되어 촉매 활성을 회복할 수 있다. 따라서 제조된 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 나노구조의 높은 CO_2 환원 능력은 결합된 시너즈 효과, 즉 CeO_2 표면에서 광-유도 산소 결함 형성, NiO-CeO_2 계면에서 전하 재결합 억제 및 상기 하이브리드 광촉매의 rGO 표면 상에 전자 축적과 관련될 수 있다.

[0122] NiO-CeO_2 계면에서 p-n 접합의 형성이 도 13c에 제시된 샘플의 Mott-Schottky 플롯에서 매우 명확하지만, NiO와 CeO_2의 통합으로 인한 평균 캐리어 수명(τ_{ave}) 의 증가가 높지 않은데(~ 5%만), 아마도 두 재료의 밴드 갭 에너지 차이가 작기 때문일 수 있다(CeO_2의 경우 3.30 eV, NiO의 경우 3.41 eV). 반면에 rGO 그래프팅으로 인한 평균 수명의 변화(감소)는 상당하다(> 60%). 이는 rGO의 전하 추출 및 전하 유지 특성이 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매의 향상된 촉매 성능에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

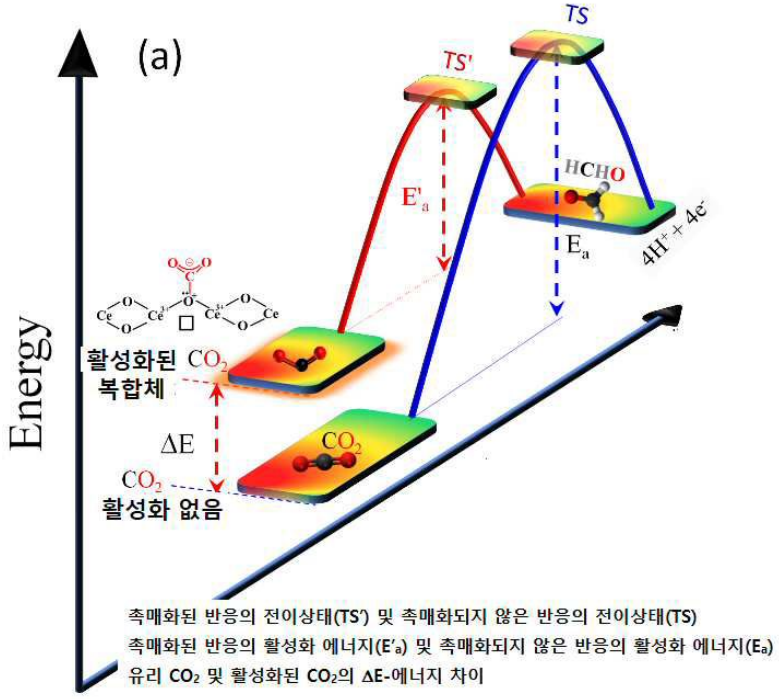
[0123] 요약하면, 본 발명자는 가시광 조사 하에서 선택적으로 포름알데히드를 생성하기 위해 NiO/CeO_2/rGO 하이브리드 복합체 광촉매에 의한 효율적인 CO_2 환원 과정을 보여준다. 포름알데히드(421.09 μmol $g^{-1}h^{-1}$)를 생성하는 광촉매의 높은 CO_2 환원 능력(순수 CeO_2보다 ~4배 높음)은 상기 이종 구조의 표면에서 rGO 시트의 전자 소거(scavenging) 거동과 함께 NiO-CeO_2 계면에서 p-n 접합의 형성과 관련될 수 있다. NiO-CeO_2 계면에서 p-n 접합이 형성되면 광-생성 전하 캐리어의 재결합 속도가 감소하여 평균 수명이 향상된다. 광-생성된 전자는 rGO에 의해 수집되고 CeO_2 표면의 산소 결함 부위에서 포획된 활성화된 CO_2 분자로 전달된다. 태양광 조사로 인한 CeO_2 표면의 산소 결함 형성은 인-시츄 XANEX 분광법으로 모니터링할 수 있다. 산소 결함의 형성으로 인한 CeO_2 표면의 구조적 변화는 in-situ XAFS 분석을 통해 모니터링할 수 있었다. CO_2 환원의 중간 생성물인 $CO_2^{\bullet -}$ 라디칼 및 포름산염의 생성은 각각 인-시츄 EPR 및 인-시츄 ATR-IR 분광법으로 모니터링할 수 있다. 얻어진 결과를 바탕으로 본 발명자들은 이 복잡한 과정을 이해하는 데 도움이 될 뿐만 아니라 CO_2의 광촉매적 환원을 위한 새롭고 효율적인 촉매를 설계하는 데 도움이 될 수 있는 다단계 CO_2 환원 공정에 대한 단계별 설명을 제시했다.

[0125] 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 수 있다.

[0126] 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.

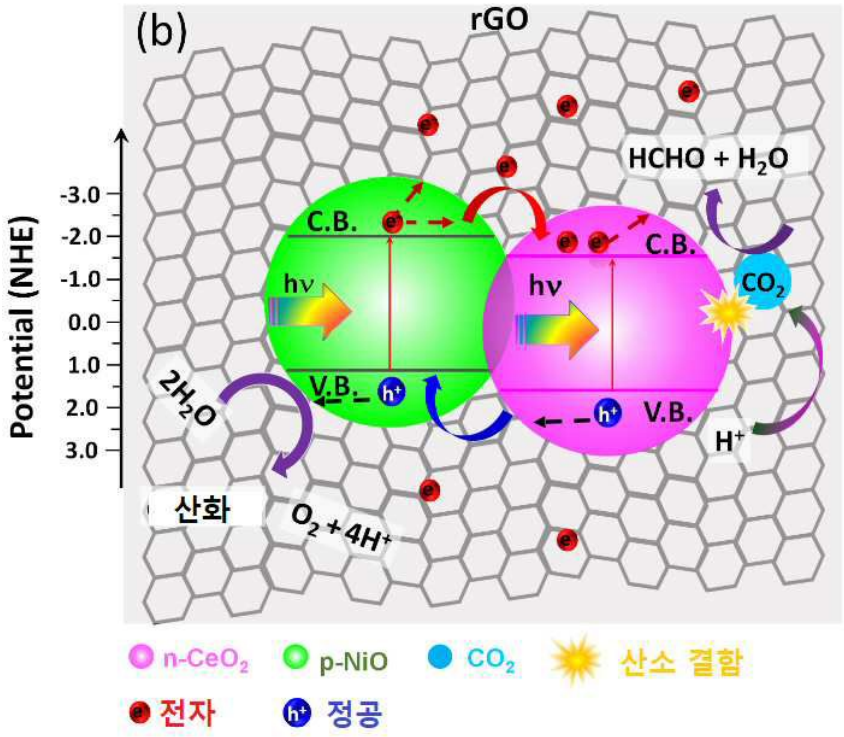
도면

도면1a

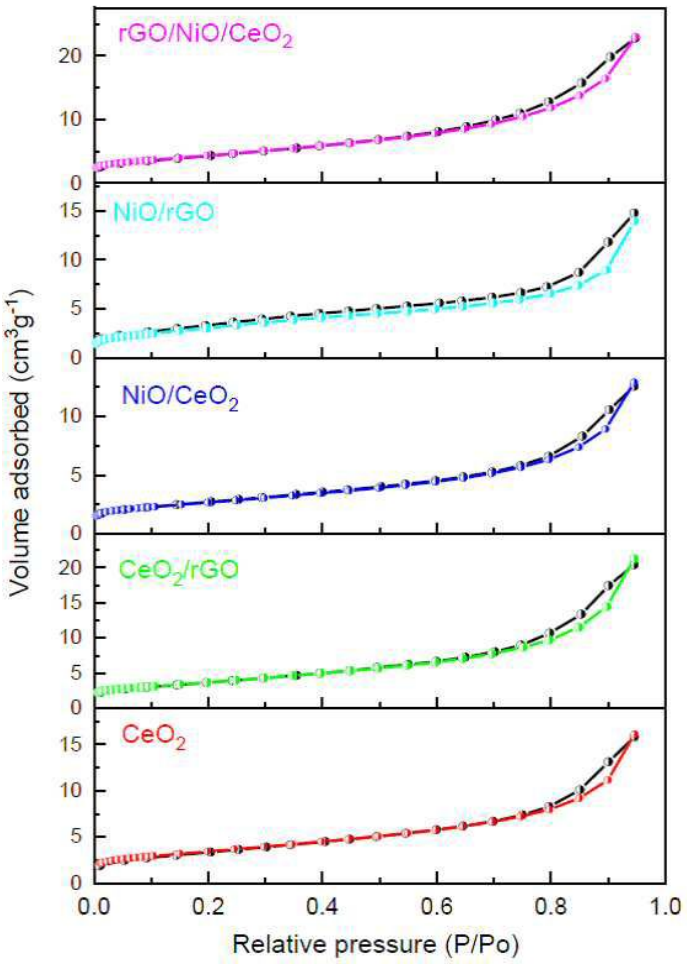


촉매화된 반응의 전이상태(TS') 및 촉매화되지 않은 반응의 전이상태(TS)
촉매화된 반응의 활성화 에너지(E'_a) 및 촉매화되지 않은 반응의 활성화 에너지(E_a)
유리 CO_2 및 활성화된 CO_2의 ΔE-에너지 차이

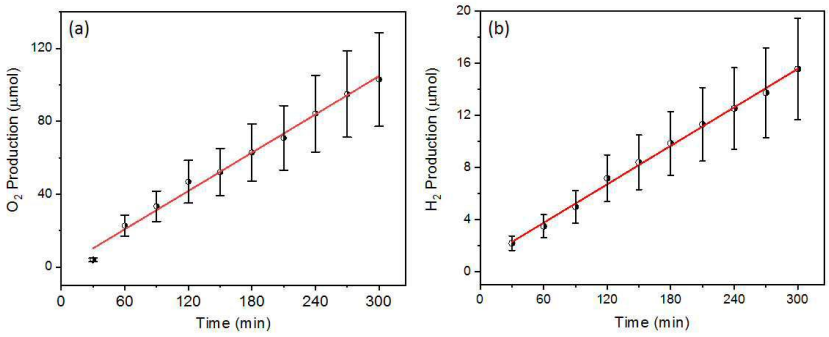
도면1b



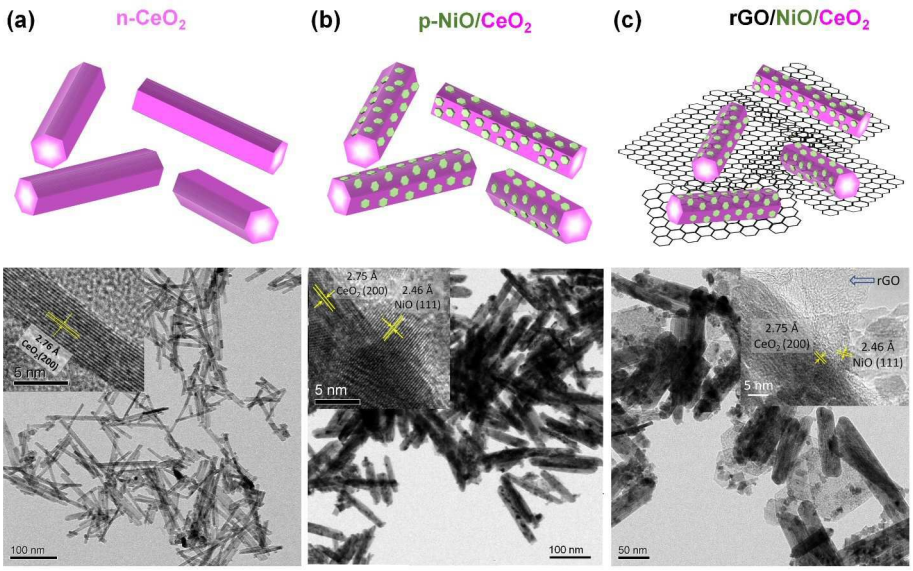
도면2


rGO/NiO/CeO2
NiO/rGO
NiO/CeO2
CeO2/rGO
CeO2
Volume adsorbed (cm3g-1)
Relative pressure (P/Po)

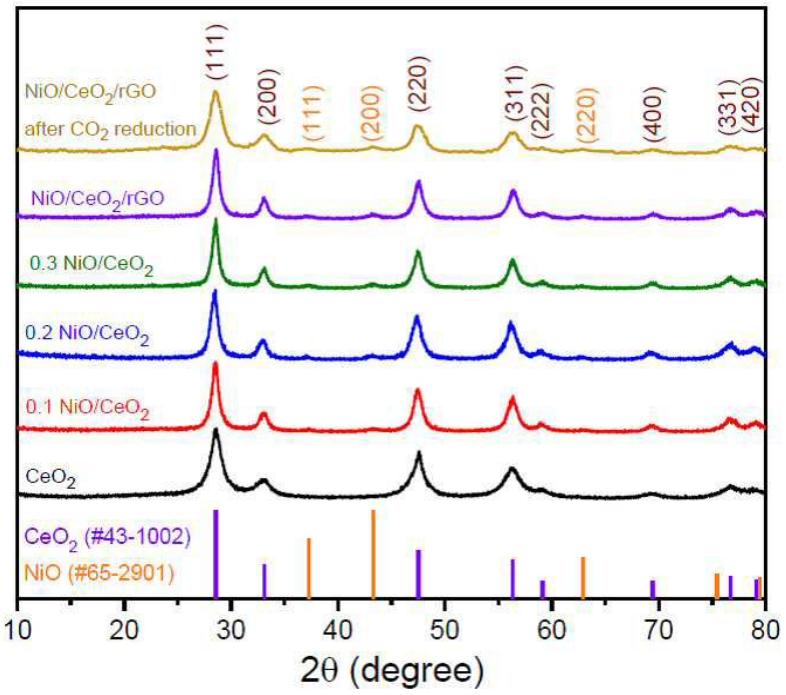
도면3


(a)
O2 Production (μmol)
Time (min)
(b)
H2 Production (μmol)
Time (min)

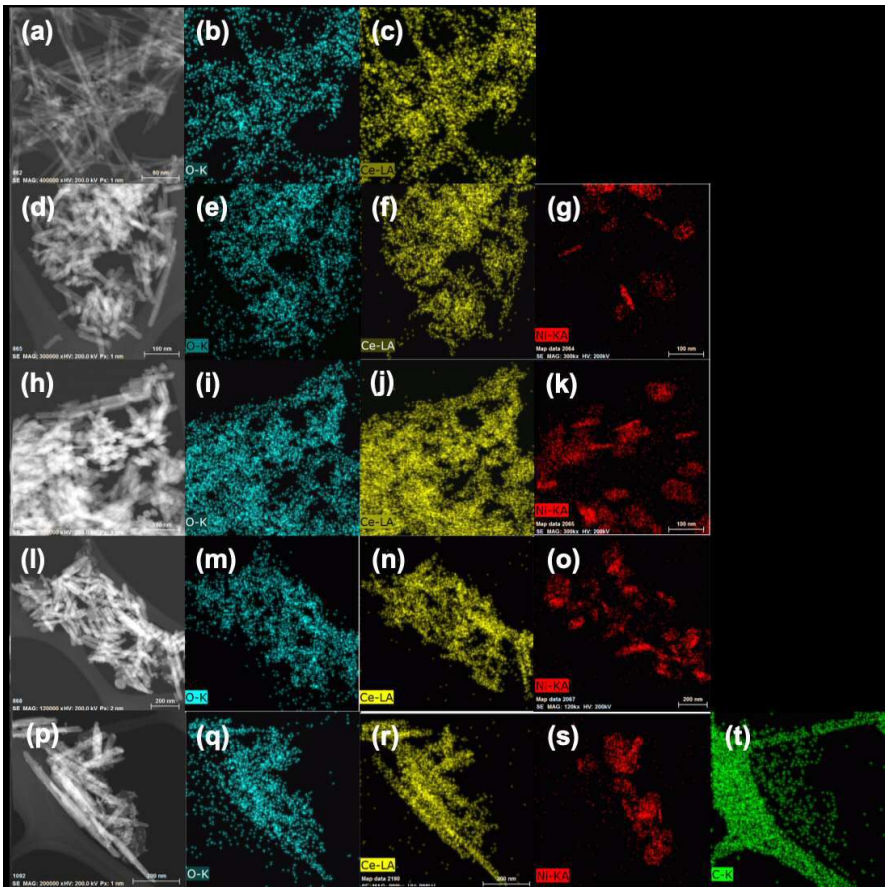
도면4


(a) n-CeO2
(b) p-NiO/CeO2
(c) rGO/NiO/CeO2
2.75 Å CeO2 (200)
2.46 Å NiO (111)
5 nm
100 nm
rGO
50 nm

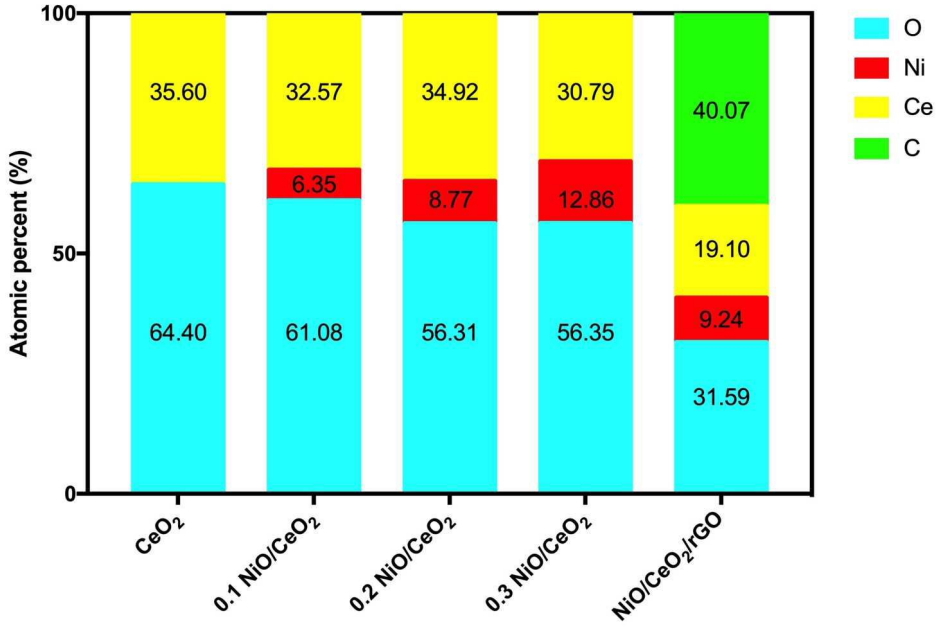
도면5


NiO/CeO2/rGO after CO2 reduction
NiO/CeO2/rGO
0.3 NiO/CeO2
0.2 NiO/CeO2
0.1 NiO/CeO2
CeO2
CeO2 (#43-1002)
NiO (#65-2901)
(111)
(200)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(220)
(400)
(331)
(420)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

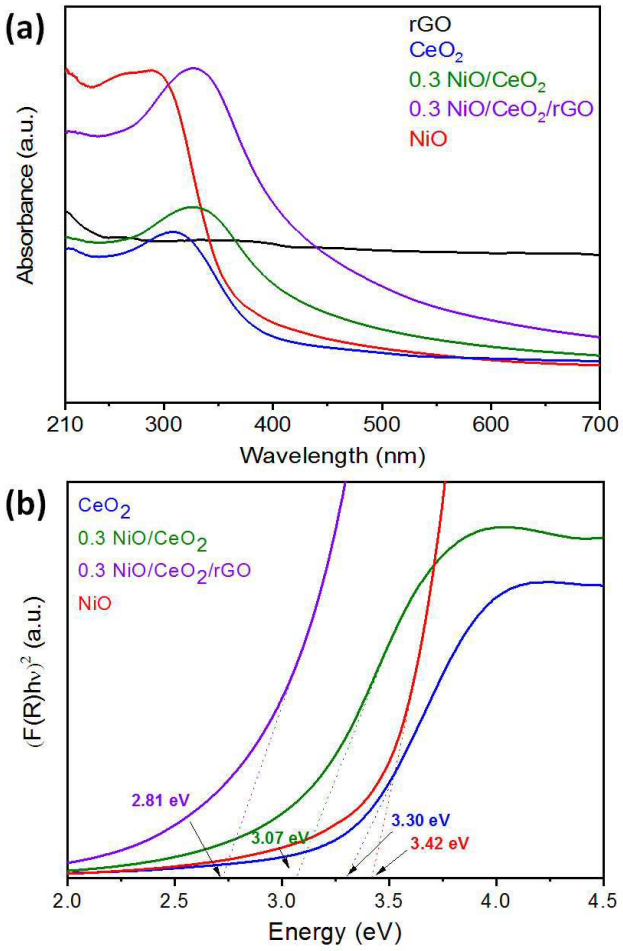
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
(m)
(n)
(o)
(p)
(q)
(r)
(s)
(t)
O-K
Ce-LA
Ni-KA
C-K

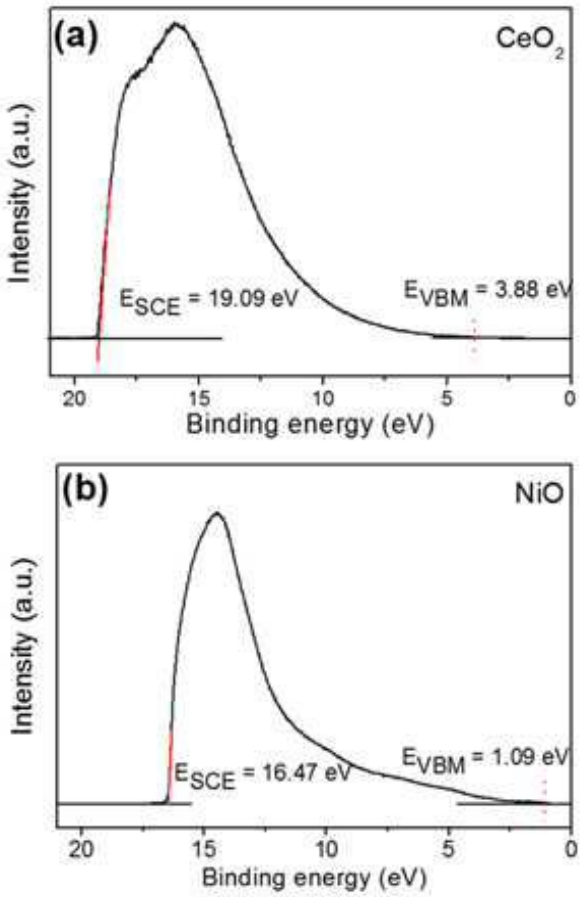
도면7


100
50
0
Atomic percent (%)
35.60
32.57
34.92
30.79
40.07
6.35
8.77
12.86
19.10
9.24
64.40
61.08
56.31
56.35
31.59
O
Ni
Ce
C
CeO2
0.1 NiO/CeO2
0.2 NiO/CeO2
0.3 NiO/CeO2
NiO/CeO2/rGO

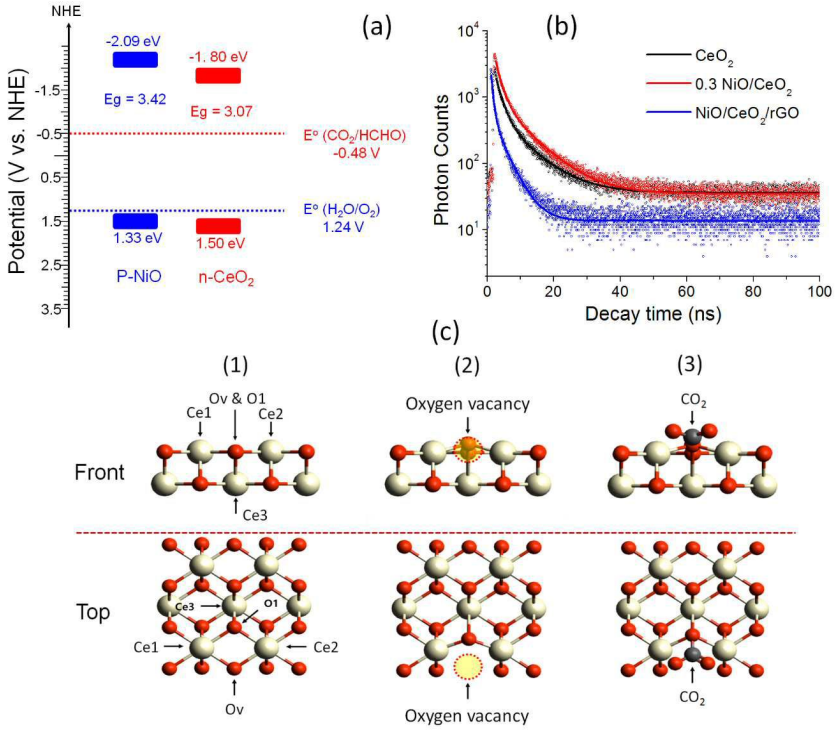
도면8


(a)
rGO
CeO2
0.3 NiO/CeO2
0.3 NiO/CeO2/rGO
NiO
Absorbance (a.u.)
210
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)
(b)
CeO2
0.3 NiO/CeO2
0.3 NiO/CeO2/rGO
NiO
(F(R)hν)2 (a.u.)
2.81 eV
3.07 eV
3.30 eV
3.42 eV
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
Energy (eV)

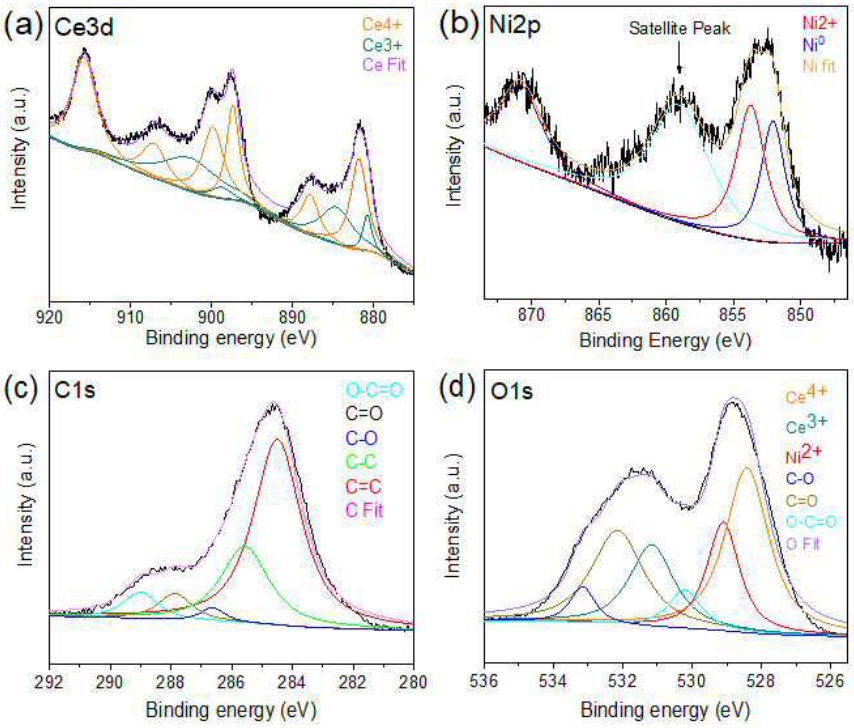
도면9


(a)
CeO2
Intensity (a.u.)
ESCE = 19.09 eV
EVBM = 3.88 eV
20
15
10
5
0
Binding energy (eV)
(b)
NiO
Intensity (a.u.)
ESCE = 16.47 eV
EVBM = 1.09 eV
20
15
10
5
0
Binding energy (eV)

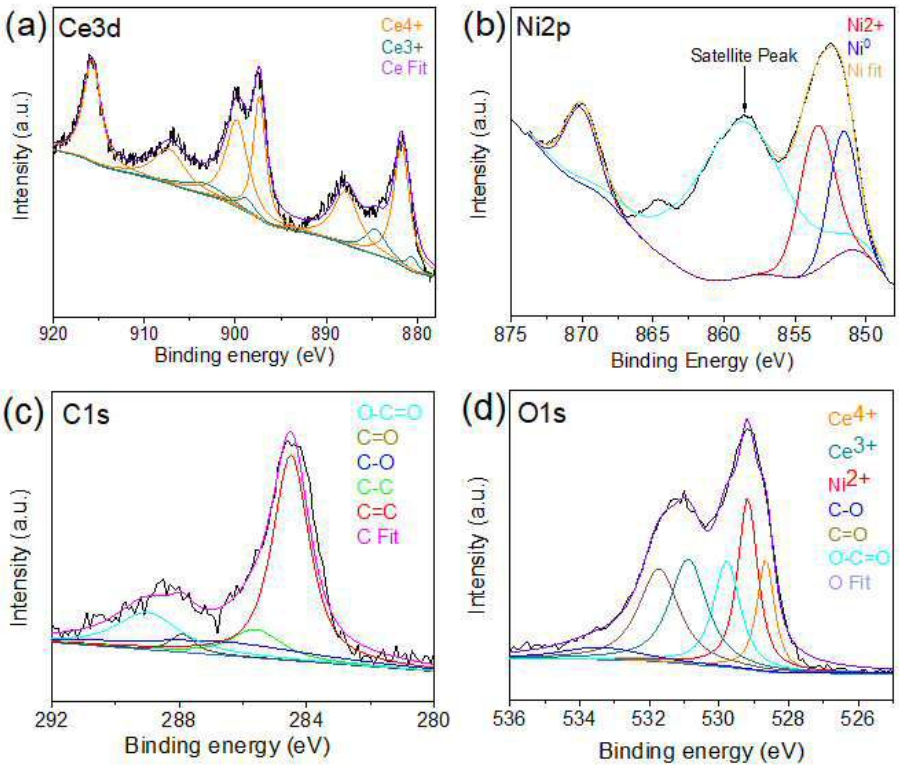
도면10


NHE
(a)
-2.09 eV
-1. 80 eV
Eg = 3.42
Eg = 3.07
E° (CO2/HCHO)
-0.48 V
E° (H2O/O2)
1.24 V
1.33 eV
1.50 eV
P-NiO
n-CeO2
Potential (V vs. NHE)
-1.5
-0.5
0.5
1.5
2.5
3.5
(b)
CeO2
0.3 NiO/CeO2
NiO/CeO2/rGO
Photon Counts
Decay time (ns)
0
20
40
60
80
100
(c)
(1)
(2)
(3)
Ov & O1
Ce1
Ce2
Ce3
Oxygen vacancy
CO2
Front
Top
O1
Ov
Oxygen vacancy
CO2

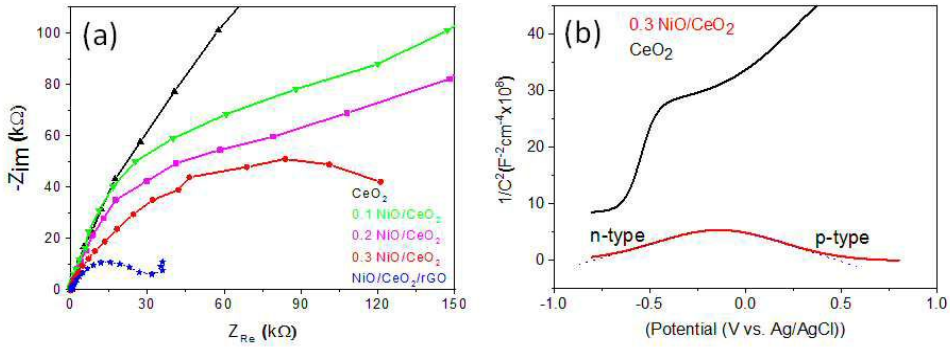
도면11


(a) Ce3d
Ce4+
Ce3+
Ce Fit
Intensity (a.u.)
920 910 900 890 880
Binding energy (eV)
(b) Ni2p
Satellite Peak
Ni2+
Ni0
Ni fit
Intensity (a.u.)
870 865 860 855 850
Binding Energy (eV)
(c) C1s
O-C=O
C=O
C-O
C-C
C=C
C Fit
Intensity (a.u.)
292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)
(d) O1s
Ce4+
Ce3+
Ni2+
C-O
C=O
O-C=O
O Fit
Intensity (a.u.)
536 534 532 530 528 526
Binding energy (eV)

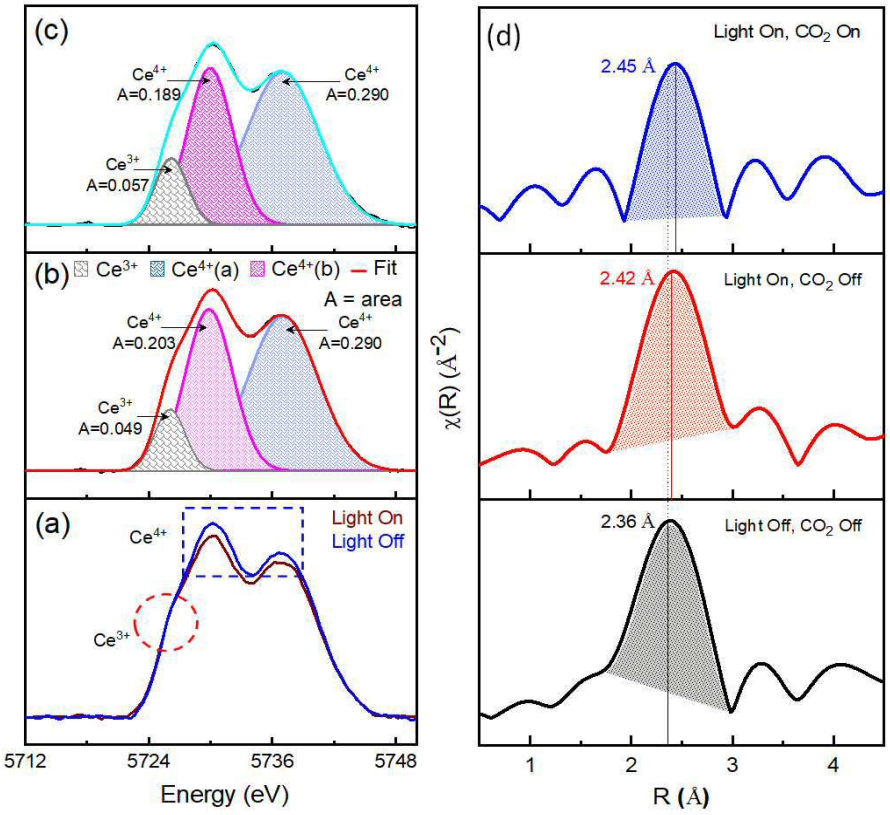
도면12


(a) Ce3d
Ce4+
Ce3+
Ce Fit
Intensity (a.u.)
920 910 900 890 880
Binding energy (eV)
(b) Ni2p
Satellite Peak
Ni2+
Ni0
Ni fit
Intensity (a.u.)
875 870 865 860 855 850
Binding Energy (eV)
(c) C1s
O-C=O
C=O
C-O
C-C
C=C
C Fit
Intensity (a.u.)
292 288 284 280
Binding energy (eV)
(d) O1s
Ce4+
Ce3+
Ni2+
C-O
C=O
O-C=O
O Fit
Intensity (a.u.)
536 534 532 530 528 526
Binding energy (eV)

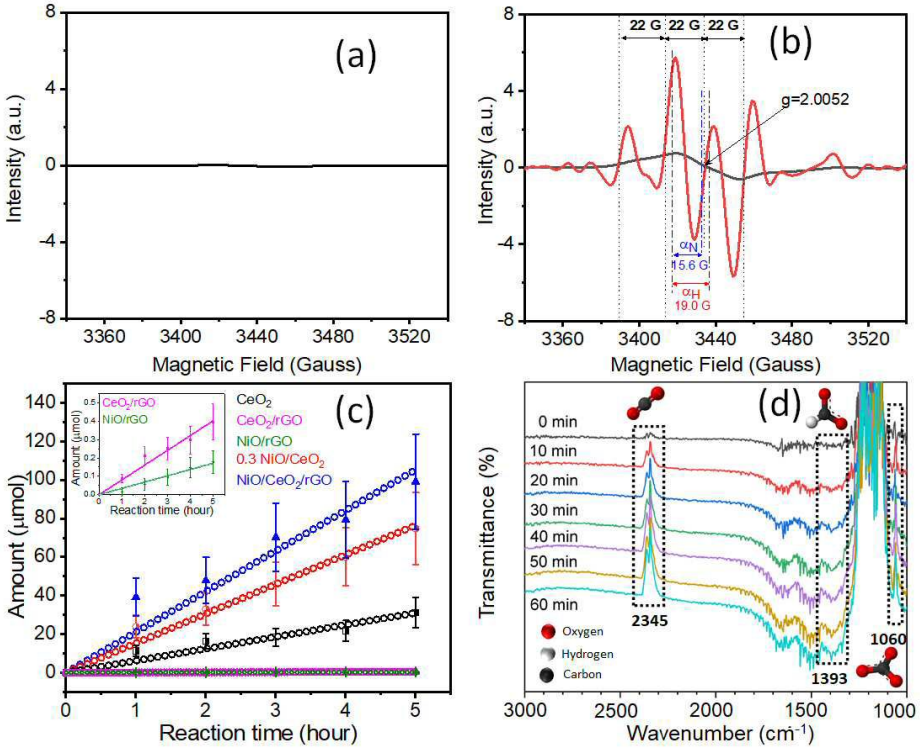
도면13


(a)
-Z|m (kΩ)
Z_Re (kΩ)
CeO2
0.1 NiO/CeO2
0.2 NiO/CeO2
0.3 NiO/CeO2
NiO/CeO2/rGO
(b)
0.3 NiO/CeO2
CeO2
1/C2(F-2cm-4x10e8)
n-type
p-type
(Potential (V vs. Ag/AgCl))

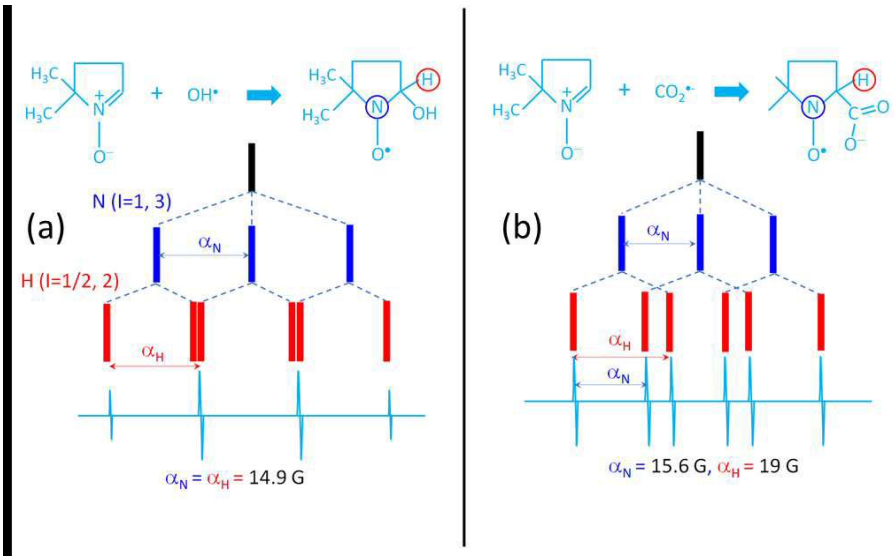
도면14


(c)
Ce4+ A=0.189
Ce4+ A=0.290
Ce3+ A=0.057
(b) Ce3+ Ce4+(a) Ce4+(b) Fit
A = area
Ce4+ A=0.203
Ce4+ A=0.290
Ce3+ A=0.049
(a)
Ce4+
Ce3+
Light On
Light Off
5712
5724
5736
5748
Energy (eV)
χ(R) (Å-2)
(d)
Light On, CO2 On
2.45 Å
2.42 Å
Light On, CO2 Off
2.36 Å
Light Off, CO2 Off
1
2
3
4
R (Å)

도면15


(a)
Intensity (a.u.)
Magnetic Field (Gauss)
(b)
22 G 22 G 22 G
g=2.0052
αN 15.6 G
αH 19.0 G
Intensity (a.u.)
Magnetic Field (Gauss)
(c)
CeO2
CeO2/rGO
NiO/rGO
0.3 NiO/CeO2
NiO/CeO2/rGO
Amount (μmol)
Reaction time (hour)
(d)
0 min
10 min
20 min
30 min
40 min
50 min
60 min
Oxygen
Hydrogen
Carbon
2345
1393
1060
Transmittance (%)
Wavenumber (cm-1)

도면16


(a)
N (I=1, 3)
H (I=1/2, 2)
αN
αH
αN = αH = 14.9 G
(b)
αN
αH
αN
αN = 15.6 G, αH = 19 G

도면17

