



등록특허 10-2055408



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월12일
(11) 등록번호 10-2055408
(24) 등록일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 31/0224 (2013.01)
H01L 31/032 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0088084

(22) 출원일자 2018년07월27일

심사청구일자 2018년07월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR101839819 B1*

Fang et al.: "BiVO₄-rGO with a novel structure on steel fabric used as high performance photocatalysts", SCIENTIFIC REPORTS 7:7979 p1-p7 (2017.08.11)*

Iwase et al.: "Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting", 2010 American Chemical Society p2609-p2611 (201.08.17)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로알아파트)

타예베솔타니

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 7 항

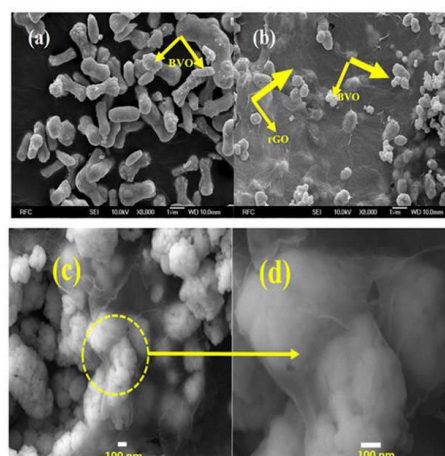
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 포토애노드는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 높은 광전류 밀도 및 향상된 IPCE를 나타낼 수 있고, 최대 1시간 동안 시물레이션된 태양광 조사 하에서 상당한 부식 없이 안정한 광전류를 달성할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 31/035227 (2013.01)

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/186 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345283364

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역대학우수과학자지원사업(1년~5년)

연구과제명 금속 도핑된 비스무스바나듐산화물 광촉매의개발과 광전기적 응용가능성 분석

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기재층; 및

기재층에 환원-그래핀 옥사이드(rGO) 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드로서,
n형 반도체의 형상은 평균 입경이 1~2 μm 인 구형 축적 입자로 구성된 덤벨(dumbbell) 형상이고,
포토애노드는 하기 일반식 1 내지 3을 만족하는 것인, 포토애노드:

[일반식 1]

$$2.4 \leq B_{n+rgo} \leq 2.5$$

B_{n+rgo} 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭 (단위: eV)이다;

[일반식 2]

$$9 \leq \tau_1 \leq 15$$

τ_1 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도시 상수(단위: 초)이다;

[일반식 3]

$$15 \leq IPCE_1 \leq 25$$

$IPCE_1$ 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 nm의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체는, 0.1 내지 15 중량%의 환원-그래핀 옥사이드과, 잔부의 n형 반도체가 결합된 것인 포토애노드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

n형 반도체는 비스무스바나테이트(BiVO_4)인 것인, 포토애노드.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

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

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 포토애노드;

캐소드; 및

상기 포토애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질층을 포함하는 광전소자.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 포토애노드의 제조방법으로서,

환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계를 포함하는 포토애노드의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계 이후에,

40 내지 100℃로 2 내지 10시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함하는 포토애노드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용액 공정에서 루틸(rutile) 이산화 티타늄(TiO_2) 전극을 통해 물 광전 분해(water photoelectrolysis)의 개념이 보고된 이후로 광전자 화학 물분해(photoelectrochemical water splitting; 이하 'PEC 물분해')를 통한 태양 수소 생산이 큰 관심을 받았다.

[0003] 포토애노드(Photoanode)는 이산화 티타늄(TiO_2), 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 및 삼산화 텅스텐(WO_3)과 같은 n형 금속 산화물을 기반으로 하며, 상기 금속 산화물은 광촉매 및 포토애노드에 적용하기 위한 가장 유망한 금속 산화물로 평가되고 있다.

[0004] 그러나, 상기 금속 산화물은 유도된 전자-홀(electron-hole) 쌍의 낮은 분리 효율(separation efficiency) 및 밴드갭(band gap) 에너지와 주요 태양 복사 스펙트럼 범위 사이가 불일치되는 문제를 가지고 있어, 상기 금속 산화물의 추가 응용이 제한되고 있다.

[0005] 비스무스 바나테이트(BiVO_4 ; 이하 'BVO')는 2.4 eV의 직접적인 밴드갭을 갖는 중요한 가시광 구동 광촉매로서, BVO는 구조적 이점, 우수한 물리화학적 특성 및 광부식(photocorrosion)에 대한 우수한 화학적 안정성으로 인해 태양 에너지 변환을 위한 효과적인 가시광 구동 광촉매로 알려져 있다.

[0006] 그러나, 양성자 환원 전위(Potential)보다 더 포지티브한 전도대(conduction band) 가장자리 레벨과(0.02 ~ 0.2 V vs. RHE), 느린 전자 전달 특성은 BVO의 추가적인 응용을 제한한다.

[0007] 따라서, 불순물(impurity) 또는 조촉매(cocatalyst) 변형, 물질 로딩(substance loading), 형상 제어(tuning morphology), 도핑 주개 불순물(doping donor impurities) 및 로딩 산소 발생 촉매(oxygen evolution catalyst; OEC)과 같이, BVO의 PEC 물분해 성능을 개선하기 위한 많은 시도가 수년에 걸쳐 이루어져왔다.

[0008] 그 중에서도, 특히 태양 전지, 리튬 이온 전지 또는 광촉매 분야에서 그래핀(Graphene) 기반 물질의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0009] 그래핀은 컨จู게이션된 sp^2 결합을 포함하고 있어, 탄소 네트워크 내에서 전자가 비편재화되기 때문에, 그래핀을 전자 매개체(electron mediator)로 사용할 때, 비편재화된(delocalized) 전자가 풍부해져 광촉매 또는 포토애노드의 광전 변환 효율이 향상된다.

- [0010] 또한, 그래핀은 넓은 표면적, 우수한 구조 및 10^8 S/m 만큼 높은 전기 전도도를 갖기 때문에, n형 금속 산화물과 함께 사용될 경우, n형 금속 산화물에서 광생성된(photogenerated) 전하 캐리어 수송(charge carrier transport)을 현저하게 향상시켜서 광유도된(photoinduced) 전자-홀 쌍의 재결합을 억제할 수 있다.
- [0011] 그러나, 상기 이점에도 불구하고, 그래핀계 물질과 n형 금속 산화물을 함께 적용한 복합체에 대해서는 아직 연구가 미미하므로, 이에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2017-0051575호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 높은 광전류 밀도 및 향상된 IPCE를 갖는 포토애노드를 제공하는 데에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서, 기재층; 및 기재층에 환원-그래핀 옥사이드(rGO) 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드로서, 상기 포토애노드는 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드를 제공한다.

- [0015] [일반식 1]

- [0016] $B_{n+trGO} \leq 2.5$

- [0017] 상기 B_{n+trGO} 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

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

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

- [0020] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계를 포함하되,

- [0021] 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계를 포함하되, 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드는, 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드의 제조방법을 제공한다.

- [0022] [일반식 1]

- [0023] $B_{n+trGO} \leq 2.5$

- [0024] 상기 B_{n+trGO} 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 포토애노드는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함함으로써 전자-홀 재결합을 억제하여 높은 광전류 밀도 및 향상된 IPCE를 나타낼 수 있고, 최대 1시간 동안 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 상당한 부식 없이 안정한 광전류를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026]

도 1은 BVO, GO 현탁액(a) 및 BVO/GO 현탁액에 가시광선을 조사하였을 때 BVO/rGO 현탁액의 색변화(b)를 나타낸 도면이다.

도 2는 FTO 기판 상에 코팅된 BVO 박막(a) 및 BVO/rGO 박막을 나타낸 도면이다.

도 3은 BVO의 주사전자현미경(scanning electrochemical microscopy; 이하 'SEM') 이미지(a), BVO/rGO 나노복합체의 SEM 이미지(b), BVO/rGO-5%의 SEM 이미지(c) 및 BVO/rGO-5%의 확대된 SEM 이미지(d)를 나타낸 도면이다.

도 4는 BVO(a) 및 BVO/rGO-5%(b)의 투과전자현미경(transmission electron microscope; 이하 'TEM') 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 순수한 BVO, BVO/GO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10%의 X선 회절(X-ray diffraction; 이하 'XRD') 패턴(도 5a), 순수한 BVO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10%의 자외선-가시광선 확산 반사 스펙트럼(UV-vis diffuse reflectance spectra; 이하 'UV-vis DRS') (삽도: BVO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10%의 추정된 밴드갭)(도 5b), 순수한 BVO, BVO/GO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10%의 라만 스펙트럼(도 5c), 및 BVO/GO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10%의 C 1s 핵심 수준(core-level) X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; 이하 'XPS') 스펙트럼(도 5d)을 나타낸 도면이다.

도 6은 AM 1.5G 조명 하에서 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 물분해에 대한 PEC 특성을 나타낸 것으로서, 전류-전압(J-V) 곡선(도 6a), 과도 광전류 반응(transient photocurrent respons)(도 6b), 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4 , pH 6.5)에서 +1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 약 1시간 동안 광전류 밀도를 연속적으로 모니터링하여 나타낸 장기간 안정성 평가 결과(도 6c), 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4 , pH 6.5)에서 +1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 300 내지 600 nm의 파장 범위 내에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(Incident Photon to Charge Carrier Efficiency; 이하 'IPCE') 스펙트럼(도 6d)을 나타낸 도면이다.

도 7은 BVO와 BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10% 박막의 전하 캐리어 특성과 광전류 변환을 나타낸 것으로서, BVO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10% 박막의 과도 광전류 반응(삽도: BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드, BVO/rGO-10% 포토애노드의 과도시 상수 특성)(도 7a), 0.1 M 황산나트륨(Na_2SO_4) 수용액 내에서 1 kHz 주파수를 인가하였을 때 측정된 BVO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 모트-쇼트키(Mott-Schottky; 이하 'MS') 플롯(도 7b), 및 조명 하에서 0.1 Hz 내지 10 kHz의 범위 내의 주파수를 인가하였을 때 측정된 BVO, BVO/rGO-5% 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; 이하 'EIS') 스펙트럼(도 7c)을 나타낸 도면이다.

도 8은 가시광선 조사 하에서, 다양한 시간 동안 BVO 및 BVO/rGO 광촉매를 이용하여 수용액에 존재하는 메틸렌 블루(methylene blue; 이하 'MB')(도 8a, 도 8b) 및 테트라사이클린(tetracycline; 이하 'TC')(도 8c, 도 8d)의 광촉매 활성을 UV-vis 흡수 스펙트럼으로 나타낸 도면이다.

도 9는 가시광선 조사 하에서 BVO/rGO 나노복합체의 rGO에 의해 촉진되는 광촉매 분해 과정을 나타낸 도면이다.

도 10은 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 BVO/rGO 포토애노드 내의 rGO에 의해 촉진되는 PEC 물분해 과정을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0028]

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

[0029]

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

어야 한다.

[0030] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0031] **포토애노드**

[0032] 본 발명은 일실시예에서, 기재층; 및 기재층에 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하는 포토애노드를 제공한다.

[0033] 기재층은 포토애노드에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 불소가 도핑된 이산화 주석(FTO)일 수 있다.

[0034] 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체는, 0.1 내지 15 중량%의 환원-그래핀 옥사이드과, 잔부의 n형 반도체가 결합된 것일 수 있고, 구체적으로 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체는, 1 내지 15 중량%, 3 내지 12 중량%, 3 내지 8 중량%, 3 내지 6 중량%, 5 내지 10 중량%, 5 내지 15 중량%, 8 내지 15 중량% 또는 8 내지 12 중량%의 환원-그래핀 옥사이드과, 잔부의 n형 반도체가 결합된 것일 수 있다.

[0035] 환원-그래핀 옥사이드의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니나, 시트(Sheet) 형태일 수 있다.

[0036] n형 반도체의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니나, 평균 입경이 1 ~ 2 μm 인 구형 축적 입자로 구성된 덤벨(dumbbell) 형상일 수 있다.

[0037] n형 반도체는 포토애노드에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 비스무스바나테이트(BiVO_4)일 수 있다.

[0038] 포토애노드는 하기 일반식 1을 만족한다.

[0039] [일반식 1]

[0040] $B_{\text{nrrGO}} \leq 2.5$

[0041] 상기 B_{nrrGO} 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.

[0042] 일반식 1에서, B_{nrrGO} 는 2.4 내지 2.5, 2.42 내지 2.5, 2.44 내지 2.5 또는 2.44 내지 2.48의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0043] 포토애노드는 하기 일반식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0044] $\tau_1 \leq 15$

[0045] τ_1 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도시 상수(단위: 초)이다.

[0046] 일반식 2에서, τ_1 는 9 내지 15, 9 내지 14, 9 내지 13, 9 내지 12 또는 10 내지 12의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0047] 포토애노드는 하기 일반식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0048] [일반식 3]

[0049] $\text{IPCE}_1 \leq 25$

[0050] IPCE_1 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 nm의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.

[0051] 일반식 3에서, IPCE_1 는 15 내지 25, 15 내지 21, 15 내지 19, 17 내지 25 또는 17 내지 21의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.

[0052] **PEC 셀**

[0053] 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토애노드를 포함하는 PEC 셀을 제공한다.

- [0054] PEC 셀의 구조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0055] PEC 셀의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.
- [0056] **광전소자**
- [0057] 본 발명은 일실시예에서, 상기 포토 애노드; 캐소드; 및 상기 포토애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질층을 포함하는 광전소자를 제공한다.
- [0058] 광전소자의 조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0059] 광전소자의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.
- [0060] **포토애노드의 제조방법**
- [0061] 본 발명은 일실시예에서, 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계를 포함하되, 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드는, 하기 일반식 1을 만족하는 것인, 포토애노드의 제조방법을 제공한다.
- [0062] [일반식 1]
- [0063] $B_{n+rg0} \leq 2.5$
- [0064] 상기 B_{n+rg0} 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함하였을 때의 포토애노드에 대한 밴드갭(단위: eV)이다.
- [0065] 일반식 1에서, B_{n+rg0} 는 2.4 내지 2.5, 2.42 내지 2.5, 2.44 내지 2.5 또는 2.44 내지 2.48의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.
- [0066] 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드는 하기 일반식 2를 만족하는 것일 수 있다.
- [0067] [일반식 2]
- [0068] $\tau_1 \leq 15$
- [0069] τ_1 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 0.1 V(vs. Ag/AgCl)의 전류를 인가하였을 때의 과도시 상수(단위: 초)이다.
- [0070] 일반식 2에서, τ_1 는 9 내지 15, 9 내지 14, 9 내지 13, 9 내지 12 또는 10 내지 12의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.
- [0071] 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드는 하기 일반식 3을 만족하는 것일 수 있다.
- [0072] [일반식 3]
- [0073] $IPCE_1 \leq 25$
- [0074] $IPCE_1$ 는 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 포토애노드에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위(Potential)를 인가하였을 때, 300 nm의 파장에서 측정된 입사 광자의 전류 변환 효율(단위: %)이다.
- [0075] 일반식 3에서, $IPCE_1$ 는 15 내지 25, 15 내지 21, 15 내지 19, 17 내지 25 또는 17 내지 21의 범위 내의 수를 만족할 수 있다.
- [0076] 환원-그래핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체를 포함한 현탁액을 기재층에 증착시키는 단계 이후에, 40 내지 100℃로 2 내지 10시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있고, 열처리를 통해 환원-그래

핀 옥사이드 및 n형 반도체가 결합된 나노복합체의 강한 접착력을 확보할 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0078] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0079] **제조예 1. 그래핀 옥사이드(Graphene oxide; 이하 'GO') 합성**

[0080] 개선된 초음파 Hummers 방법을 사용하여, 그래파이트(graphite)로부터 그래핀을 합성하였다.

[0081] 1 g의 그래파이트와 6 g의 과망간산칼륨(KMnO₄)을 120 ml의 진한 황산(H₂SO₄) 및 13.3 ml의 인산(H₃PO₄)과 혼합하고, 1분 동안 교반하였다.

[0082] 상기 교반된 현탁액을 초음파 욕조(ultrasonic bath)에 넣고, 30℃에서 45분 동안 초음파를 조사하여 암갈색(dark brown) 현탁액을 얻었다(도 1(a) 참조).

[0083] 그 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 잔류한 과망간산염을 용해성 망간 이온으로 환원시키기 위해, 30% 과산화수소(H₂O₂) 1 ml를 포함한 냉동된 탈이온수 133 ml를 암갈색 현탁액에 서서히 첨가하였다.

[0084] 이어서, 현탁액의 색상이 암갈색에서 황갈색(yellowish brown)으로 변하였다.

[0085] 다음, 황갈색 현탁액을 여과하고 1:10 HCl 수용액(250 ml)으로 세척하여 금속 이온을 제거하였다.

[0086] 마지막으로, 생성된 고체를 대기 중에서 24시간 동안 건조시켜 GO를 수득하였다.

[0087] **제조예 2. BVO 합성**

[0088] 0.005 mol의 암모늄메타바나데이트(NH₄VO₃)와 0.005 mol의 질산비스무스·5수화물(Bi(NO₃)₃·5H₂O)를 뜨거운 물과 에틸렌글라이콜(Ethylene glycol; 이하 EG)의 혼합용매(35 ml)에 각각 용해시켰다.

[0089] 20분 동안 암모늄메타바나데이트 용액과 질산비스무스·5수화물 용액을 개별적으로 교반한 후, 질산비스무스·5수화물 용액을 추가로 10분 동안 격렬히 교반하면서 암모늄메타바나데이트 용액에 서서히 첨가한 다음, 30℃에서 25분 동안 초음파를 조사하였다(도 1(a) 참조).

[0090] 침전된 노란색의 반응물을 순수한 에탄올과 증류수로 3회 세척한 후, 80℃에서 밤새 건조시켜 비스무스 바나데이트(BiVO₄; 이하 'BVO') 입자를 얻었다.

[0091] **제조예 3. BVO/GO 나노복합체 제조**

[0092] 제조예 1에 따른 GO를 25 ml의 에탄올에 분산시킨 후, 15분 동안 초음파 처리하여 GO를 박리하고, GO가 균일하게 분산된 갈색의 GO 현탁액을 형성하였다.

[0093] 제조예 2에 따른 질산비스무스·5수화물 및 암모늄메타바나데이트가 혼합된 혼합용액(용매: EG/H₂O)에 상기 GO 현탁액을 적정한 다음, 욕조에서 20분 동안 초음파 처리하였다(도 1(b) 참조).

[0094] 초음파 처리하여 얻어진 침전물을 에탄올 및 물로 세척하고, 70℃에서 14시간 동안 건조시켜 BVO/GO 나노복합체를 얻었다.

[0095] **제조예 4. BVO/rGO-5% 나노복합체 제조**

[0096] 제조예 1에 따른 GO를 25 ml의 에탄올에 분산시킨 후 15분 동안 초음파 처리하여 GO를 박리하고, GO가 균일하게 분산된 갈색의 GO 현탁액(GO 함량: 0.015 g)에 제조예 2에 따른 BVO(0.3 g)를 첨가하였다.

[0097] 초음파 조(ultrasonic bath)에서 35℃로 30분 동안 초음파 처리하여 균일한 현탁액을 얻었다.

[0098] 그 다음, 밀봉 상태 하에서 60분 동안 250 W Xe 램프(Oriel, 420 nm cut-off filter)를 사용하여 BVO/GO 현탁액에 조사하였다.

[0099] BVO/GO 현탁액에 가시광선을 조사했을 때, BVO에 의한 GO 시트의 환원으로 인해 탄소 구조 내에서 π 네트워크가 성공적으로 복원되었기 때문에 BVO/GO 현탁액의 색깔이 황색에서 짙은 녹색으로 바뀌었다(도 1(b) 참조).

[0100] 정공(Positive holes)은 H⁺를 생산하기 위해 물에 의해 소비되었고, 생산된 전자는 rGO로 전환하기 위해 GO에

주입되었다.

- [0101] 원심 분리한 후, 진한 녹색 침전물을 에탄올과 탈이온수로 3회 세척하고, 70 °C의 오븐에서 14시간 동안 건조시켜 약 5 중량%의 rGO와, 95 중량%의 BVO를 포함하는 BVO/rGO 나노복합체를 합성하였다(이하 'BVO/rGO-5% 나노복합체').
- [0102] **제조예 5. BVO/rGO-10% 나노복합체 합성**
- [0103] GO 현탁액(GO 함량: 0.03 g)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 4과 동일한 조건으로 나노복합체를 합성하였고, 나노복합체는 약 10 중량%의 rGO와, 90 중량%의 BVO를 포함하였다(이하 'BVO/rGO-10% 나노복합체').
- [0104] **비교예 1. BVO를 포함하는 포토애노드(이하 'BVO 포토애노드')**
- [0105] 불소가 도핑된 이산화 주석(Fluorine-doped tin dioxide; 이하 'FTO', 크기: 2.54 cm × 2.54 cm, 두께: 2.2 mm, 순도> 99.6 %)을 물과 알코올에서 20분 동안 초음파 처리하여 세척하고 작동 전극으로 사용하였다.
- [0106] 상기 제조예 2에 따른 BVO 분말을 에탄올 용액에서 초음파 처리하여 1 mg/cm³ 농도의 현탁액을 얻었고, 현탁액을 마이크로 주사기를 사용하여 FTO 기판 상에 드롭-캐스트(drop-cast) 하였다.
- [0107] 이후, 질소 흐름 하에서 에탄올을 빠르게 증발시켜 BVO 분말을 FTO 기판 표면에 균일하게 증착시켰다.
- [0108] 질소 건조 후, BVO 분말이 증착된 FTO 기판을 60°C로 6시간 동안 가열하고, 냉각시켰다.
- [0109] 이후, 물로 3번 세척한 후 60°C에서 24시간 동안 건조하여 BVO 포토애노드를 제작하였다(도 2 참조).
- [0110] **비교예 2. BVO/GO 나노복합체를 포함하는 포토애노드(이하 'BVO/GO 포토애노드')**
- [0111] 상기 제조예 3에 따른 BVO/GO 나노복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 조건으로 BVO/GO 포토애노드를 제작하였다.
- [0112] **실시예 1. BVO/rGO-5% 나노복합체를 포함하는 포토애노드(이하 'BVO/rGO-5% 포토애노드')**
- [0113] 상기 제조예 4에 따른 BVO/rGO-5% 나노복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 조건으로 BVO/rGO-5% 포토애노드를 제작하였다(도 2 참조).
- [0114] **실시예 2. BVO/rGO-10% 나노복합체를 포함하는 포토애노드(이하 'BVO/rGO-10% 포토애노드')**
- [0115] 상기 제조예 5에 따른 BVO/rGO-10% 나노복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 조건으로 BVO/rGO-10% 포토애노드를 제작하였다(도 2 참조).
- [0116] **실험예 1. SEM 및 TEM 분석**
- [0117] 비교예 1에 따른 BVO 포토애노드와, 실시예 1에 따른 BVO/rGO-5% 포토애노드 표면의 SEM, TEM 및 AFM 분석을 수행하였다(도 3 참조).
- [0118] 순수한 BVO 입자는, 평균 입경이 1 ~ 2 μm인 구형 축적 입자로 구성된 덤벨(dumbbell) 형상을 가지고 있으며(도 3(a) 참조), GO가 BVO 구조에 도입되었을 때, BVO 나노입자의 수많은 응집된 구체(spheres)가 얇고 주름진 rGO의 표면에 균질하고 단단히 고정되어 있음을 확인하였다(도 3(b) 및 (c) 참조).
- [0119] BVO/rGO 나노복합체 내의 BVO는 나노입자들 사이에 연결 역할을 수행하며, 이러한 나노입자들은 rGO 매트릭스 내에 완전히 고정되어 있어, 전하 분리를 가속화할 수 있다.
- [0120] rGO와 BVO 사이의 높은 친화력은 rGO 시트에 의한 BVO 표면의 완전한 커버리지로 표시된다(도 3(d) 참조).
- [0121] BVO/rGO-5% 포토애노드에서 그래핀의 얇은 커버리지를 밝히기 위해, BVO 및 BVO/rGO-5%에 대한 TEM 분석을 추가적으로 수행하였다(도 4 참조).
- [0122] BVO 포토애노드의 TEM 이미지를 나타낸 것으로서, 대략 50 ~ 80 nm의 평균 직경을 갖는 BVO 나노입자를 포함하고 있다(도 4(a) 참조).
- [0123] BVO/rGO-5% 포토애노드의 TEM 이미지를 나타낸 것으로서, 나노입자들을 단단히 연결하는 BVO 표면 상의 그래핀 시트를 명확하게 나타내고 있고(도 4(b) 참조), 효율적인 전하 상호 작용을 촉진하는 다 채널 환경을 제공할 수 있다.

[0124] **실험예 2. XRD, UV-DRS, Raman 및 XPS 분석**

[0125] 순수한 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 XRD 분석을 수행하였다(도 5a 참조).

[0126] 도면을 참조하면 순수한 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드에서 단사 결정(monoclinic crystal) 구조를 갖는 고결정 BVO의 피크가 나타났다(JCPDS 14-0688).

[0127] 또한, BVO/GO 포토애노드는 11.4° 부근에서 GO의 특성 회절 피크(0 0 1)를 보였다(도 5a 참조).

[0128] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드에서는 GO의 특성 회절 피크(0 0 1)가 사라지고, 25° 부근에서 rGO에 해당하는 새로운 회절 피크(0 0 2)가 나타났다(도 5a 참조).

[0129] 이것은 가시광선 조사에 의한 GO의 광축매 환원을 통해 GO가 rGO로 환원되었음을 의미한다.

[0130] BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 UV-Vis DRS 분석을 수행하였다(도 5b 참조).

[0131] 도면을 참조하면, 약 464 nm에서 급격한 흡수단(absorption edge)을 갖는 BVO 포토애노드는 가시광선 영역에서 강한 흡수를 가지며, 그의 밴드갭은 DRS 데이터로부터 예측하였을 때 약 2.53 eV로 추정된다(도 5b 삽도 참조).

[0132] BVO에 rGO를 도입한 후, rGO의 배경 가시광선 흡수로 인해, BVO/rGO 포토애노드의 가시광선 영역에서 흡수 강도가 상당히 개선되었다.

[0133] 그 결과, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 밴드갭은 각각 2.48 eV 및 2.44 eV로 측정되었고, 순수한 BVO 포토애노드(2.53 eV) 보다 밴드갭이 감소하였다(도 5b 삽도 참조).

[0134] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 눈에 띄지 않는 밴드갭 좁힘(band gap narrowing) 현상은 BVO와 rGO 간의 Bi-C 공유 결합 형성과 관련이 있다.

[0135] 따라서, BVO/rGO 포토애노드에서의 가시광 흡수의 향상은 가시광 조사 하에서 BVO 보다 많은 전자-홀 쌍의 생성에 기인할 수 있다.

[0136] BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 라만 스펙트럼(Raman spectra) 분석을 수행하였다(도 5c 참조).

[0137] 도면을 참조하면, 209, 327, 366 및 829 cm^{-1} 부근의 라만 밴드(Raman band)는 BVO의 전형적인 진동 밴드(vibrational band)이다.

[0138] GO의 라만 피크는 D 밴드와 G 밴드가 각각 1351 cm^{-1} 및 1587 cm^{-1} 이며, 이는 sp^2 결합 탄소의 결합과 면상 진동(in-plane vibration)에 각각 해당한다.

[0139] BVO/rGO 포토애노드에서 그래핀의 D 밴드와 G 밴드 피크는 전형적인 위치에서 약간 벗어났다. 일반적인 D/G 강도 비율의 변화는 BVO와 rGO 간의 접촉으로 인한 표면 변형의 변화로 인해 발생할 수 있다.

[0140] D/G 비율은 sp^2 도메인의 평균 크기에 반비례하며, BVO/GO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 D/G 비율은 각각 0.91, 0.98 및 1.04이며, 이를 통해 BVO 나노입자가 GO 시트에 부착되어 있음을 알 수 있고, GO 시트는 rGO 시트로 환원되었음을 알 수 있다.

[0141] 가시광선 광축매 환원 전 후의 BVO/GO 포토애노드의 XPS 분석을 수행하였다(도 5d 참조).

[0142] 도면을 참조하면, BVO/GO는 C-C(약 284.6 eV), C-H(약 285.6 eV), C-OH(약 286.4 eV) 및 C=O-OH(약 288.6 eV)를 갖는 C 1s의 특징적인 피크를 나타내고 있고, C-OH(약 286.4 eV) 및 C=O-H(약 288.6 eV)의 피크는 잔류 산소화된 그룹에 기인한 것이다.

[0143] C-OH($\sim 286.4\text{ eV}$) 및 C=O-H($\sim 288.6\text{ eV}$)의 피크 강도는 BVO/rGO-5% 포토애노드에서 현저하게 감소하였고, BVO/GOO-10% 포토애노드에서 광유도된 전자가 여기된 BVO에서 GO로 효과적으로 전달됨에 따라 피크 강도가 거의 사라졌다.

[0144] **실험예 3. 광전류 밀도 분석**

[0145] AM 1.5G 조명 하에서, BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 PEC 특성을 조사

하였다.

- [0146] 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조명 하에서 0 V에서 +1.2 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 포토애노드의 파쇄광(chopped light) 광 전류 응답을 평가하였다(도 6a 참조).
- [0147] 도면을 참조하면, 암(dark) 상태에서의 광전류 밀도는 무시할 수 있으며, 시뮬레이션된 태양광 조명 하에서, 순수한 드롭-캐스팅된 BVO 포토애노드는 1.2 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 $111.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 매우 낮은 광전류 밀도를 나타냈고, 이는 문헌 값과 일치하였다.
- [0148] 그러나, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드는 1.2 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하더라도 광전류 밀도는 포화되지 않았고, 광전류 밀도는 순수한 BVO 포토애노드에 비해 크게 향상되었다.
- [0149] 구체적으로, 1.2 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 BVO/rGO-10% 포토애노드는 BVO/rGO-5 %($377.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 및 순수한 BVO($111.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)보다 1.46배 및 4.96배 더 큰 가장 높은 광전류 밀도($554.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 나타내었다.
- [0150] BVO/rGO-10% 포토애노드는 BVO 포토애노드에 비해 향상된 광전류 밀도를 나타내었고, BVO 구조에서 rGO 함량이 증가할수록 광전류 밀도에 영향을 미치게 된다.
- [0151] 따라서, 최적의 조건 하에서 빠른 전자 전달 및 높은 효율의 전하 분리가 가능하므로, PEC 물분해 광촉매의 특성을 개선할 수 있다.
- [0152] 또한, rGO의 함량이 증가할수록 전하 분리를 향상시키고, BVO의 PEC 성능을 증가시키는데 중요한 역할을 하며, 우수한 전자 수송 특성을 유도한다.
- [0153] **실험예 4. 안정성 및 재사용성 분석**
- [0154] 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 고정된 전위를 인가하였을 때 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 과도 광전류 응답 평가를 수행하였다(도 6b 참조).
- [0155] 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드는 BVO 포토애노드의 광전류보다 더 높은 광전류를 나타냈을 뿐만 아니라, 빛을 조사하자마자 광전류 밀도가 급격하게 최대값으로 뛰어올랐고, 암(dark) 상태일 때 광전류 밀도는 하락하였다.
- [0156] 상기 과정은 최대 29회의 온-오프(on-off) 조사 주기 동안 계속되었으며, 이 기간 동안 안정적이고 신뢰할만한 광전류 밀도가 관찰되었고, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드에서 발생하는 매우 빠른 전자 전달을 확인하였다.
- [0157] 또한, 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 일정한 전위를 인가하였을 때 약 1시간 동안 광전류 밀도를 연속적으로 모니터링하여 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 장기 안정성을 평가 하였다(도 6c 참조).
- [0158] 도면을 참조하면, BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 광전류 밀도는 처음 22초 내에 하락하였고, 적어도 3시간 동안 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 상당한 부식 없이 안정한 광전류를 달성하였다.
- [0159] **실험예 5. IPCE 평가**
- [0160] BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드가 주어진 파장에서 입사광을 전기 에너지로 얼마나 효율적으로 변환시키는지 결정하기 위해 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 인가하였을 때 IPCE 평가를 수행하였다(도 6d 참조).
- [0161] 도면을 참조하면, 동일 전위에서, BVO/rGO-5% 포토애노드의 최대 IPCE는 300 nm의 파장에서 17.2%로 측정되었고, 이는 BVO 포토애노드(2.9%)보다 5.95배 더 크게 나타났다.
- [0162] 또한, rGO 함량이 5 중량%에서 10 중량%로 증가함에 따라 IPCE도 37.2%에서 20.3%로 증가하였고, BVO 포토애노드 보다 7.04배로 증가하였다. 상기 결과는 측정된 광전류 밀도와 일치함을 확인하였다.
- [0163] 또한, rGO의 존재 유무에 관계없이, BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 광응답은 UV-vis DRS에서 나타난 바와 같이 약 500 nm의 파장에서 시작되었는데, BVO/rGO-5% 포토애노드 및

BVO/rGO-10% 포토애노드에서 rGO는 주로 조촉매제로 작용하므로, 이는 애노드 방향의 광전류가 주로 밴드갭 전이에 기인할 수 있음을 시사한다.

[0164] 따라서, BVO 포토애노드와는 달리, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드는 전자-홀 재결합이 억제되므로, 향상된 캐리어 농도, 더 긴 전자 수명 및 더 높은 광전류 발생을 가질 수 있다.

[0165] 실험예 6. 과도 광전류 응답 평가

[0166] BVO 포토애노드 및 BVO/rGO-5% 포토애노드에 대한 0.6 V(vs. Ag/AgCl)의 일정한 전위를 인가하였을 때 광전류의 과도 프로파일(transient profile)을 사용하여 상기 포토애노드에서 캐리어 전달 특성을 평가하였다(도 7a 참조).

[0167] BVO 포토애노드 및 BVO/rGO-5% 포토애노드의 0.6 V(vs. Ag/AgCl)의 일정한 전위를 인가하였을 때 광전류 과도 응답에 대한 $\ln D$ 대 시간의 플롯은 편향(biased)되었고, 특히 과도시 상수(τ)는 각각 5초 및 11초였다(도 7a 참조).

[0168] BVO 포토애노드와 비교하였을 때 BVO/rGO-5% 포토애노드는 약 2.2배 큰 과도시 상수(τ) 값을 갖기 때문에, BVO/rGO-5% 포토애노드의 전자-홀 쌍의 재결합 속도가 전체 범위에서 더 느린 것임을 알 수 있다.

[0169] 실험예 7. MS 분석

[0170] BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 양의 기울기(positive slope)를 갖는 암(dark) 영역에서의 MS 분석을 수행하였다(도 7b 참조).

[0171] 도면을 참조하면, n-타입 반도체의 MS 플롯과 일치하였다. MS 플롯의 x축 절편은 플랫 밴드 전위(flat band potential; 이하 ' E_{fb} ')를 제공하고, 기울기는 공여체(donor) 밀도를 결정하는데 사용될 수 있다.

[0172] 구체적으로, 선형 영역 피팅의 x축 절편으로부터 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 E_{fb} 를 산출하였고, 그 값은 각각 -0.63 V(vs. Ag/AgCl), -0.56 V(vs. Ag/AgCl) 및 -0.57 V(vs. Ag/AgCl)이었다.

[0173] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드 내에서 양의 E_{fb} 이동은 BVO/rGO 나노 복합체에서 계면 전자 전달을 촉진하게 되며, 이는 rGO의 도입을 통한 벌크 페르미 레벨(bulk Fermi level)의 이동으로부터 유래된 것임을 알 수 있다.

[0174] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 캐리어 밀도는 각각 7.52×10^{16} 및 6.13×10^{16} 으로 BVO 포토애노드(2.25×10^{15})보다 33.4배 및 27.2배 크게 측정되었다.

[0175] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드는, rGO를 도입하여 BVO의 불충분한 전하 캐리어 농도를 향상시켜 BVO와 FTO 기판의 계면에서 전하 이동을 향상 시켰음을 확인하였다.

[0176] 실험예 8. EIS 분석

[0177] 광생성된 전하 캐리어의 분리 및 이동에 대한 rGO의 역할을 확인하기 위해, 0.1 Hz 내지 10 kHz의 주파수 범위 내에서, 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조명 하에 BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 나이퀴스트 다이어그램(Nyquist diagram)을 EIS 분석을 수행하였다(도 7c 참조).

[0178] 고주파수에서 나이퀴스트 다이어그램에 의해 그려지는 반원의 직경은 낮은 계면 전자 전달 저항을 나타내며, 더 작은 반원 직경은 더 낮은 계면 전자 전달 저항을 나타낸다.

[0179] 나이퀴스트 다이어그램에서 2개의 반원이 관찰되었으며, BVO 포토애노드, BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드에서 별개의 시간 상수(반지름)를 갖는 두개의 제한된 전하 전달 프로세스가 있음을 나타낸다.

[0180] 암(dark) 상태 및 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서 BVO 포토애노드의 반원은 BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드의 반원보다 훨씬 더 크게 나타났다(도 7c의 삽도 참조).

[0181] 상기 결과는 BVO 포토애노드의 전하 이동 특성이 좋지 않음을 보여 주었고, 우수한 전자 전달 능력을 갖는 rGO의 도입으로 인해 저항을 크게 감소시켰다.

[0182] BVO/rGO-5% 포토애노드 및 BVO/rGO-10% 포토애노드에서의 향상된 전하 이동 프로세스는 광유도된 전자-홀 쌍의

분리 효율을 획기적으로 향상시키고, 전하 캐리어 수명을 증가 시키며, 광촉매 및 PEC 물분해 활성을 향상시킬 수 있다.

[0183] **실험예 9. 광촉매 분해 활성 분석**

[0184] 중성 pH 조건 및 다양한 가시광선 조사 하에서, 수용액으로부터 MB 및 TC에 대한 BVO 광촉매 및 BVO/rGO 광촉매의 활성을 평가하였다(도 8 참조).

[0185] 광촉매(BVO 또는 BVO/rGO)와 오염 물질(MB 또는 TC) 간의 흡착-탈착 평형에 도달시키기 위해 초기에 현탁액을 암(dark) 상태에서 60분 동안 두었다.

[0186] 대조군으로, BVO 및 BVO/rGO가 없는 MB 및 TC의 용액을 60분 동안 가시광선을 조사하였다.

[0187] 가시광선 조사 하에서, MB 또는 TC의 광분해는 매우 약하게 일어나며, TC 및 MB 용액(BVO 및 BVO/rGO 불포함)이 가시광선 조사에 안정하다는 것을 나타낸다.

[0188] 그 다음, 다양한 시간 동안(10분~60분) 가시광선 조사 하에 현탁액을 교반하였다.

[0189] 도면을 참조하면, BVO 광촉매의 MB 광촉매 활성이 불량한 것을 보여준다(도 8a 참조).

[0190] MB는 방향족 고리(aromatic rings) 및 켈주게이션 구조에 기인하여 290 및 660 nm에서의 흡수 피크를 가지며, BVO 광촉매를 이용하여 MB 분해 시, 상기 흡수 피크는 가시광선 조사 동안 천천히, 꾸준히 감소되었고, 60분 동안 가시광선 조사 후 초기 MB양 대비 47% 만이 광분해되었다(도 8a 참조).

[0191] 그러나, BVO/rGO 광촉매를 사용하여 MB 광분해를 진행할 경우, MB에 대한 290 및 660 nm에서의 흡수 피크는 60분 동안 가시광선 조사 하였을 때 완전히 사라져, BVO/rGO 광촉매에 의한 MB의 완전한 광분해를 나타내었다(도 8b 참조).

[0192] BVO/rGO에 의한 완벽한 광분해 효율(60분 내 100% 분해)은 MB의 광분해시 rGO의 결정적인 역할을 입증하였다.

[0193] BVO 광촉매를 이용하여 TC의 광분해 시, 50분 동안 가시광선 조사 후 초기 TC양 대비 49% 만이 광분해되었고(도 8c 참조), MB 광분해와 유사한 거동을 나타내었다.

[0194] TC는 357 nm, 275 nm 및 250 nm에서의 흡수 피크를 가지며, BVO/rGO 광촉매를 이용하여 광분해를 진행할 경우 상기 흡수 피크들은 가시광선 조사 동안 상당히 감소되었고, TC는 60분 이내에 완전히 광분해 되었다(도 8d 참조).

[0195] 이러한 결과는 합성된 BVO/rGO 나노복합체가 수용액에 존재하는 MB 및 TC의 완전한 광분해를 가능하게 할 수 있는 유망한 광촉매임을 입증한다.

[0196] BVO/rGO의 탁월한 광촉매 성능은 헤테로 접합(heterojunctions)의 형성과 반응 시스템에서 광유도된 전자-홀 쌍의 효율적인 분리에 기인한다.

[0197] 도 9는 가시광선 조사 하에서 BVO/rGO 나노복합체에서 rGO에 의해 촉매화 되는 광촉매 분해 과정의 가능한 메커니즘을 나타낸다.

[0198] **실험예 10. PEC 물분해 공정 메커니즘 분석**

[0199] 효율적인 PEC 물분해 과정을 위한 수소 및 산소 발생 반응은 두 개의 분리된 반반응, 즉 상대 전극(Pt)에서의 수소 발생 반응 및 BVO/rGO 포토애노드에서의 산소 발생 반응으로 구성된다.

[0200] 시뮬레이션된 태양광 조사 하에서, 광여기된 전자는 BVO의 전도대에서 rGO 시트로 이동하고, 광생성된 홀은 BVO의 가전자대(valence band)에 남아서 물을 산소로 산화시킨다.

[0201] BVO/rGO 포토애노드에서 수명이 긴 전하 캐리어의 형성으로 인해, 가전자대로부터의 더 많은 홀이 물 산화가 일어나는 반도체-전해질 계면으로 스위프(sweep)된다.

[0202] 수소를 생성하기 위해, rGO에 축적된 전자는 FTO 기판으로 이동한 다음, 외부 회로를 통해 상대 전극(Pt 전극)으로 이동한다(도 10 참조).

[0203] 광생성된 전자가 수많은 재결합 센터를 통해 확산되어야하므로, 이러한 전하 캐리어의 대부분은 FTO 전극에 도달하기 전에 손실된다.

[0204] BVO/rGO 나노복합체의 rGO는 탄소 네트워크의 결합과 sp^2 탄소 결합에 의해 π -비편재화된 부족한 전자로 인하여 여기된 BVO에서 FTO 전극으로의 전자 이동을 촉진한다.

도면

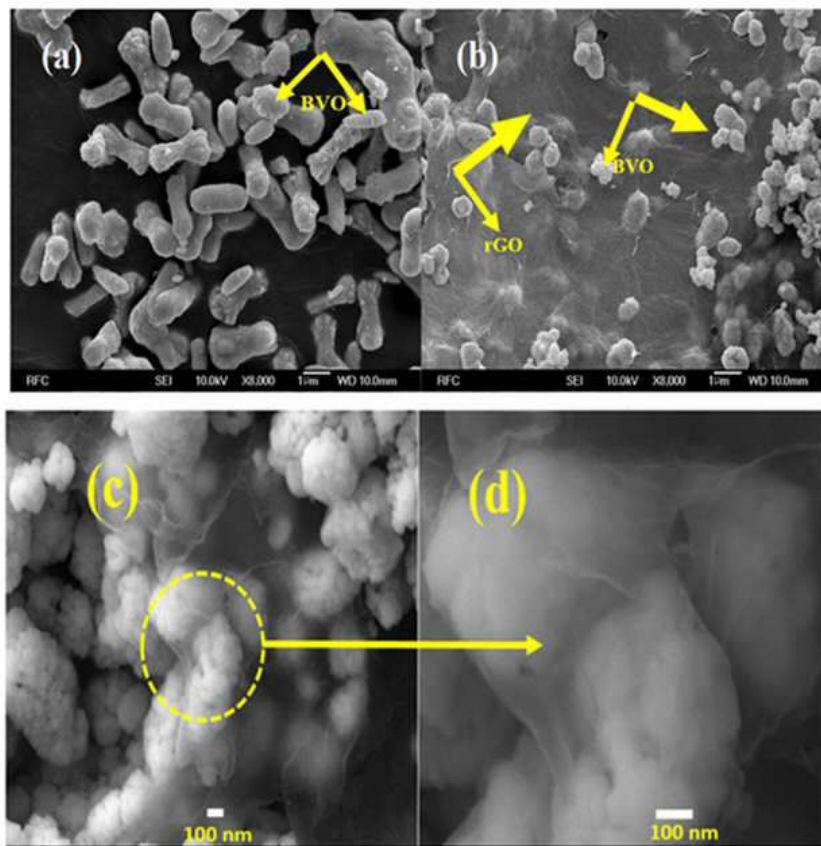
도면1



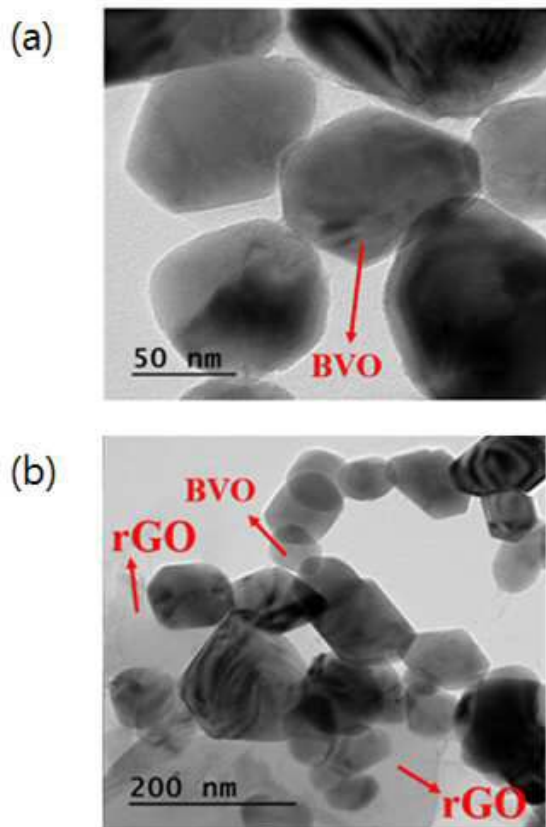
도면2



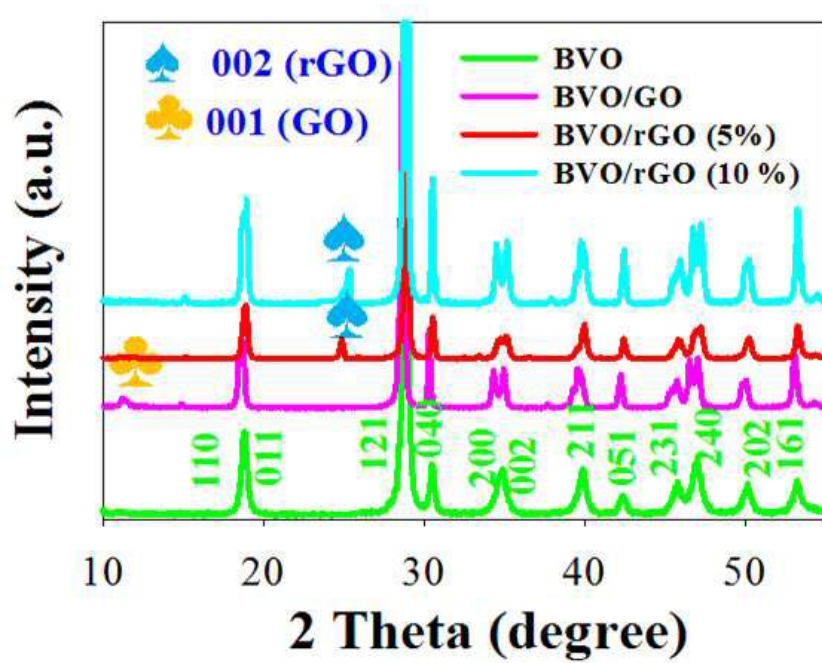
도면3



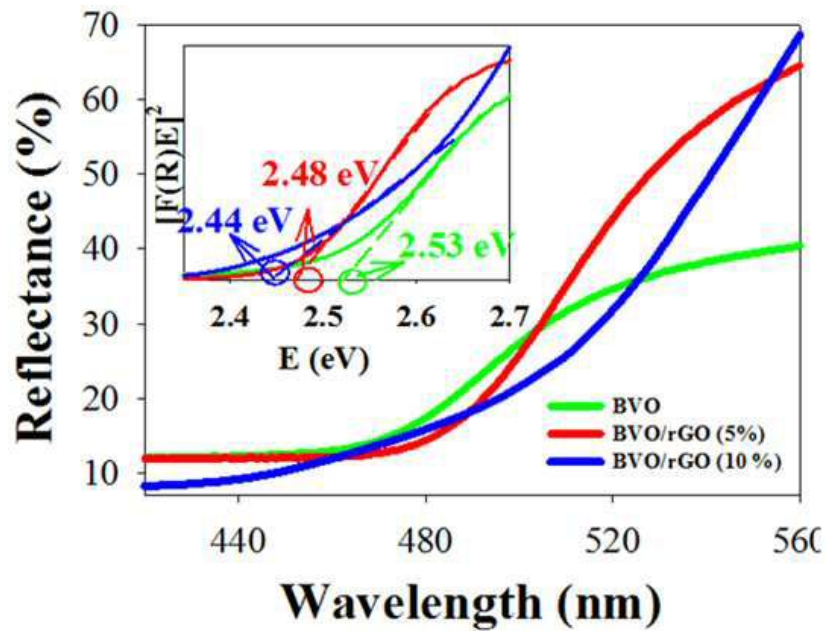
도면4



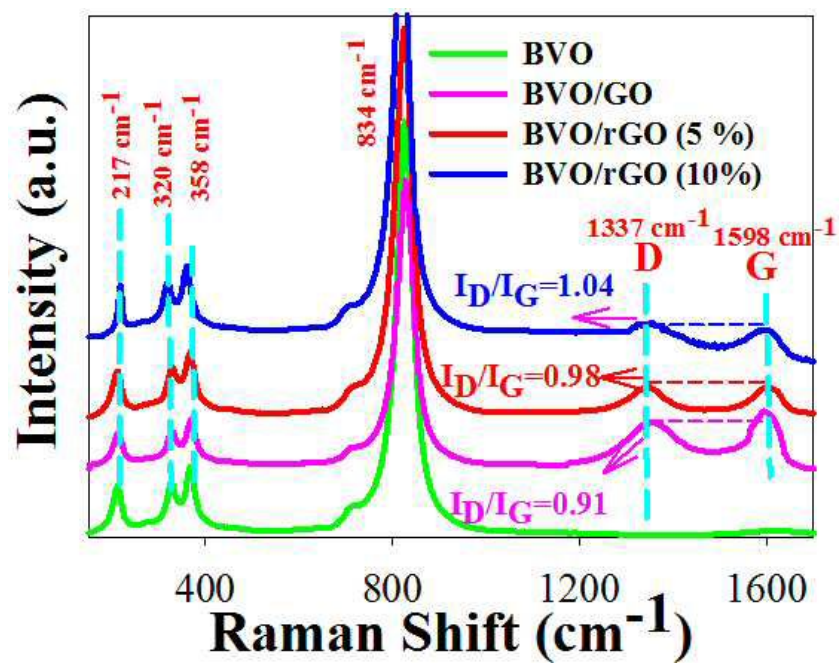
도면5a



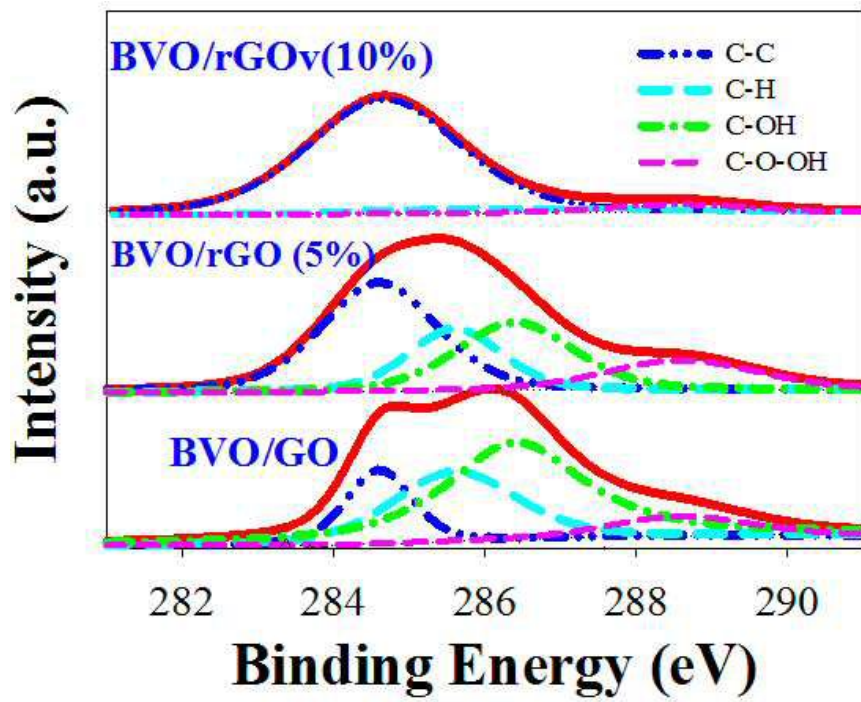
도면5b



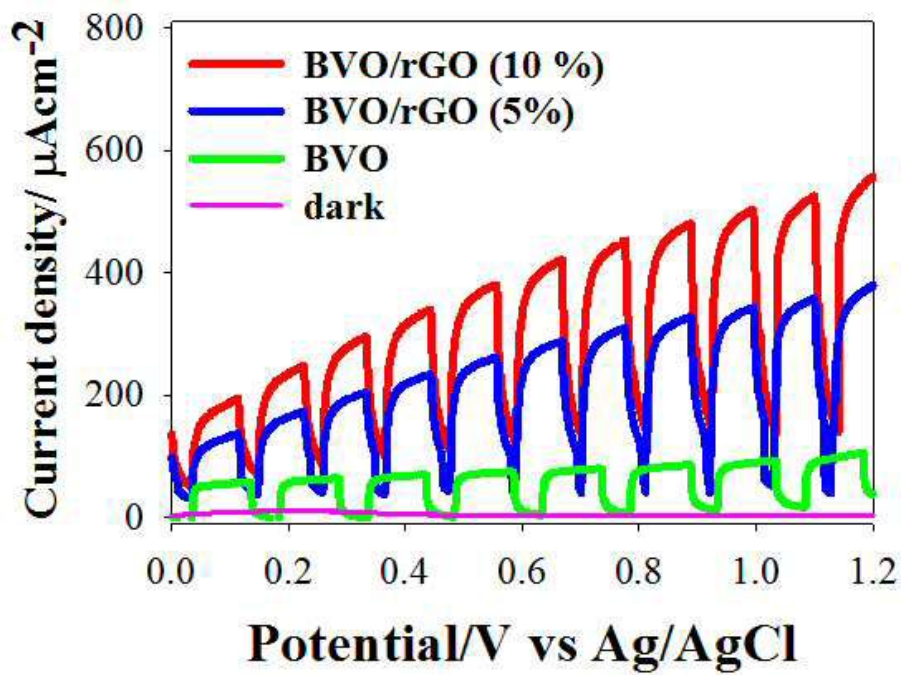
도면5c



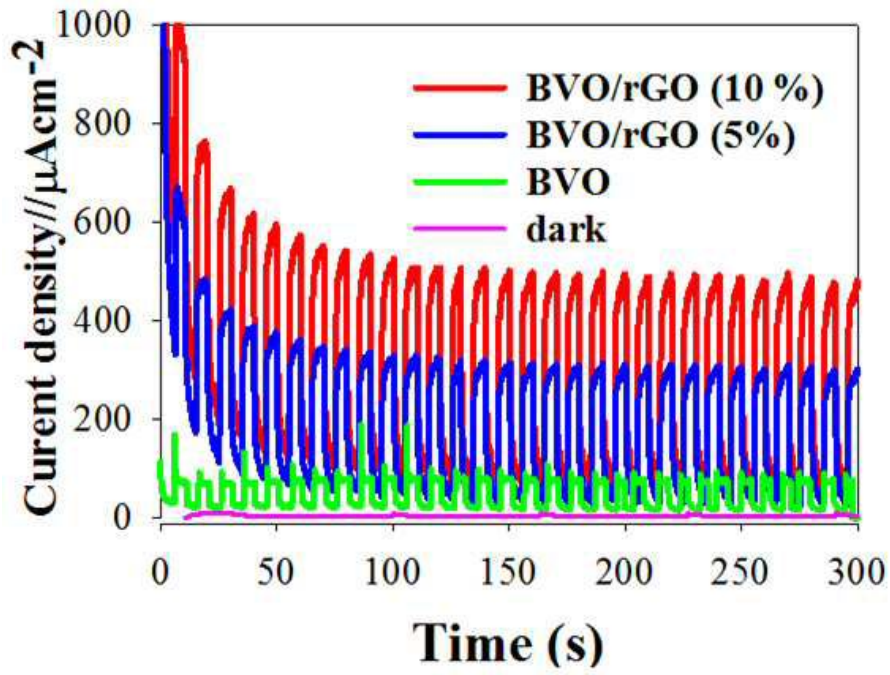
도면5d



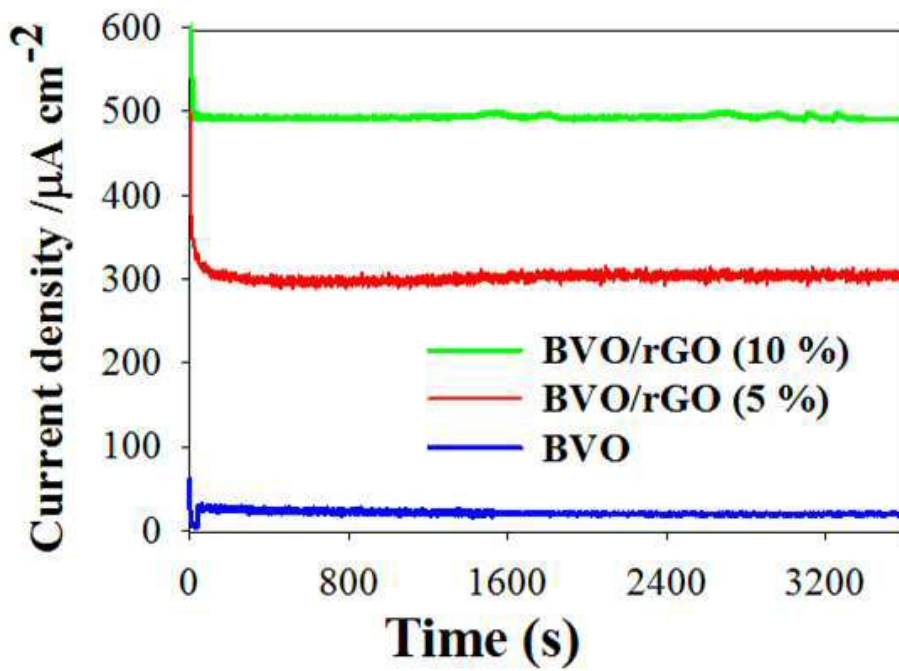
도면6a



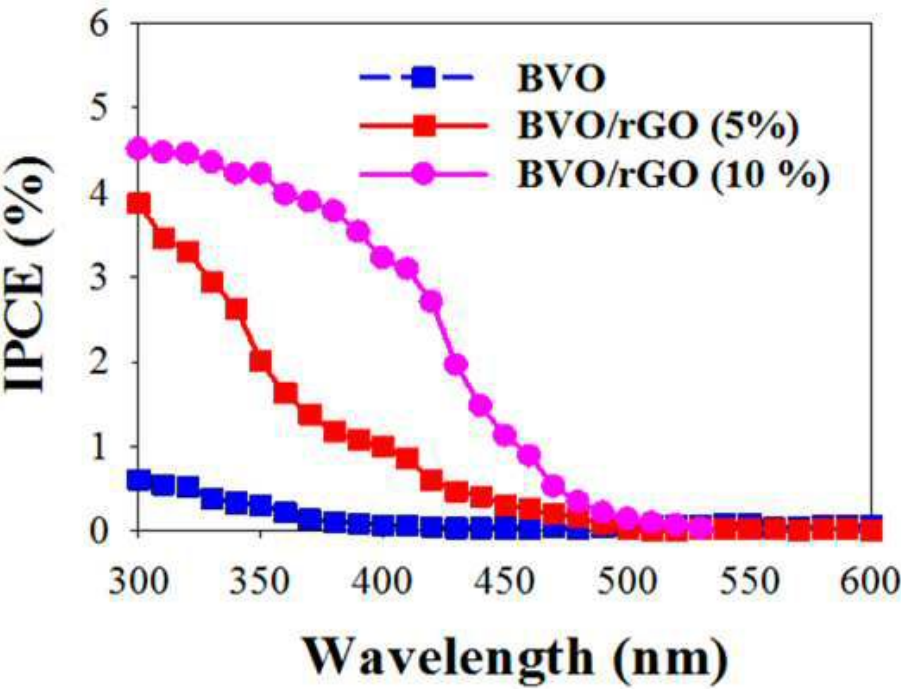
도면6b



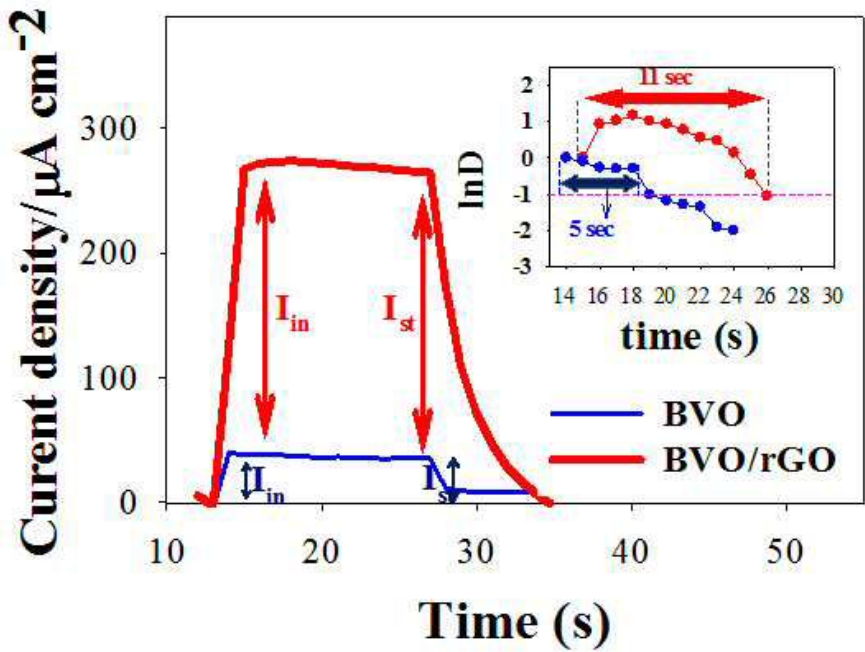
도면6c



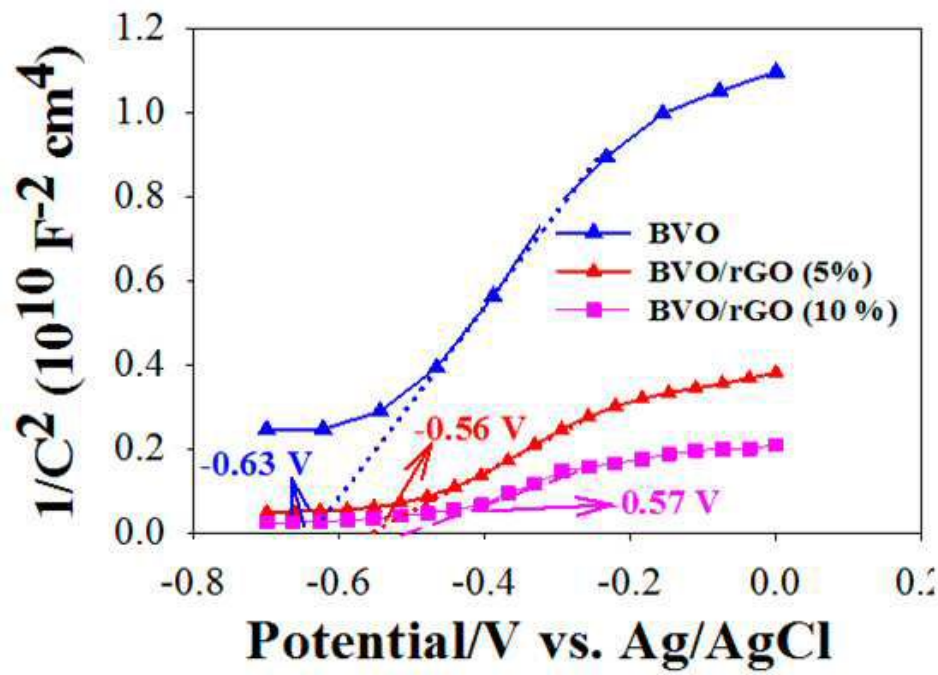
도면6d



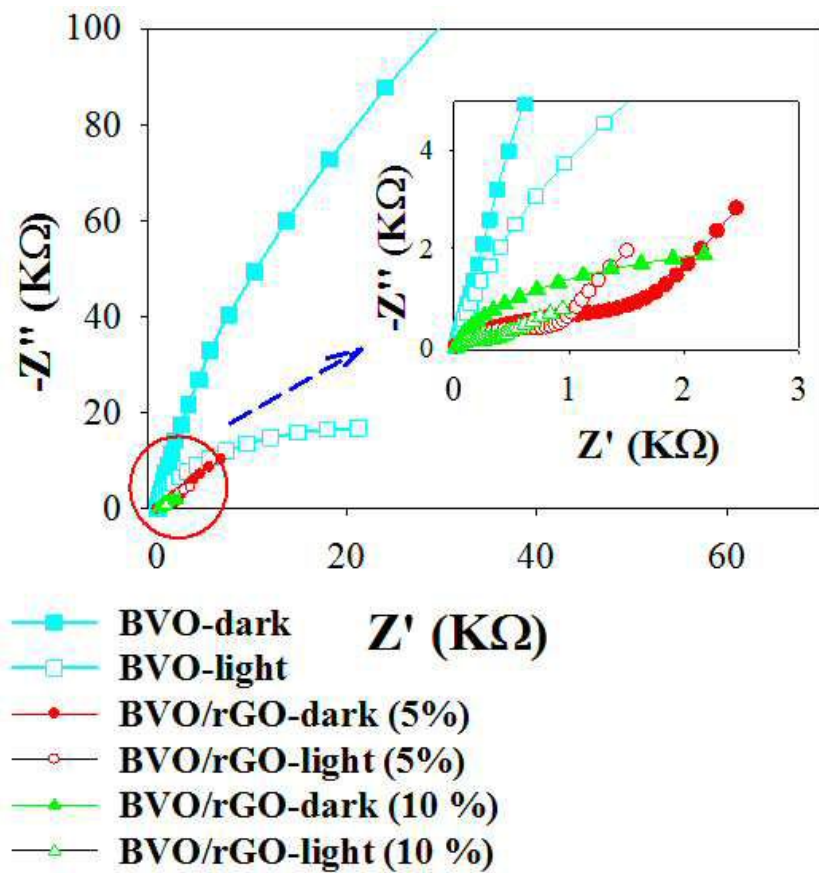
도면7a



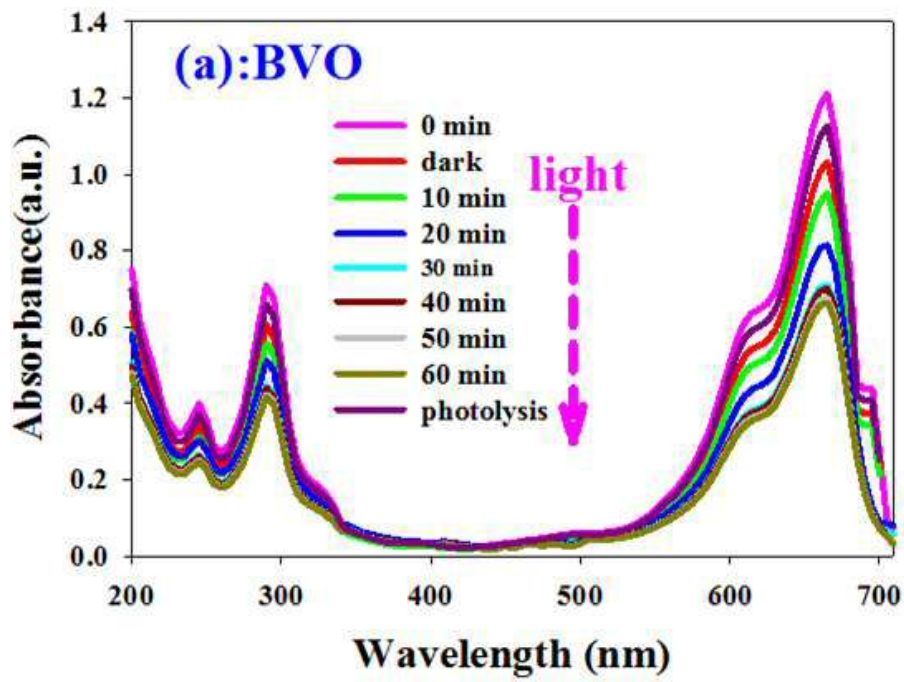
도면7b



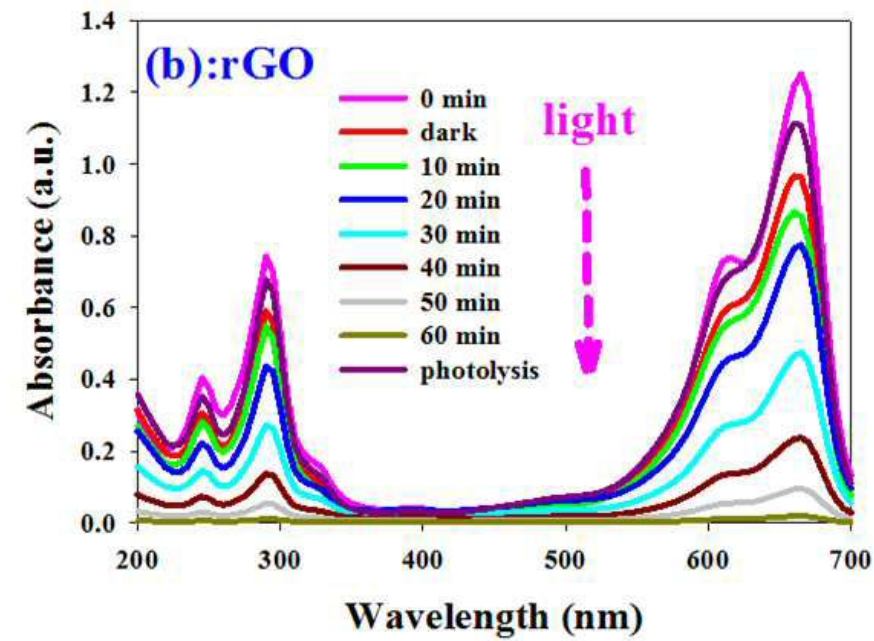
도면7c



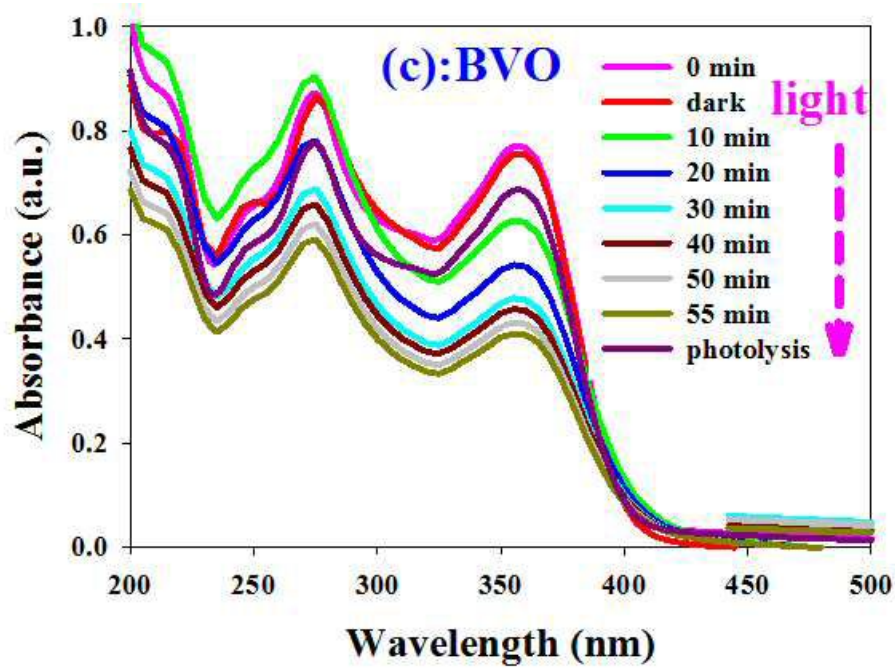
도면8a



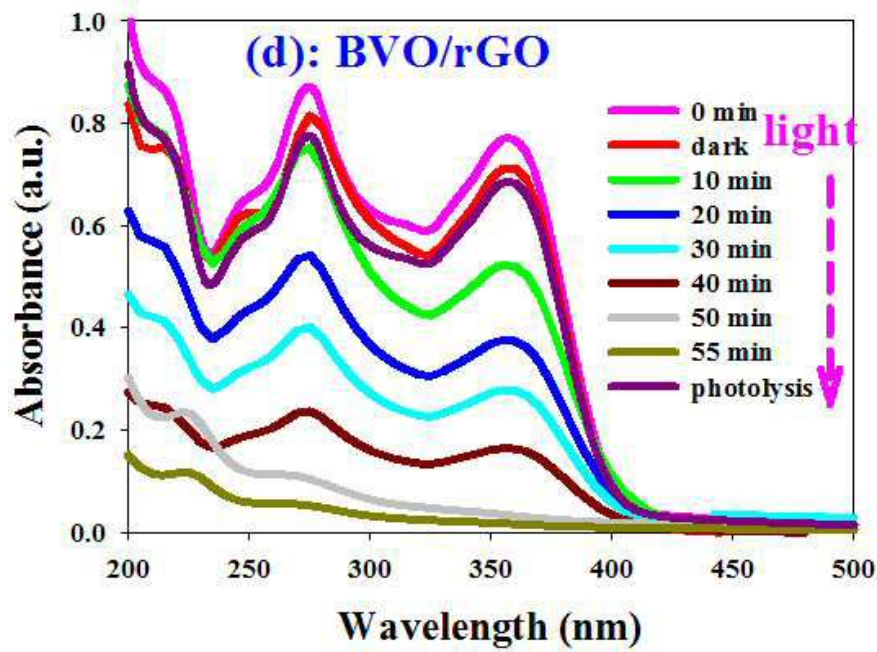
도면8b



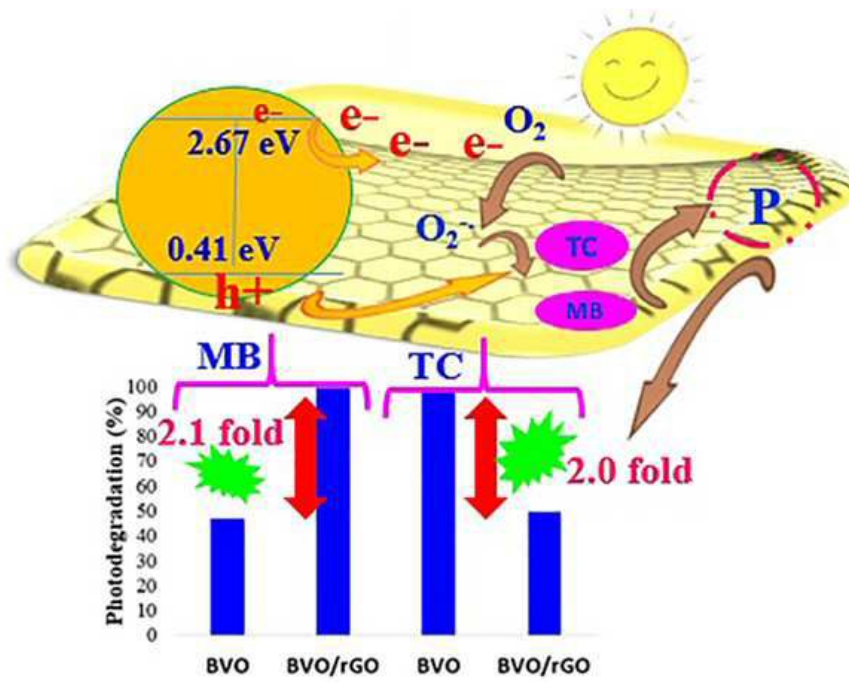
도면8c



도면8d



도면9



도면10

