(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 4 월 25 일 (25.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/085400 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 19/00 (2006.01) *H10N 30/85* (2023.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/012259

(22) 국제출원일: 2023 년 8 월 18 일 (18.08.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0134846 2022 년 10 월 19 일 (19.10.2022) KR

(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (**EWHA UNIVERSITY-INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION**) [KR/KR]; 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR). 한국과학기술원 (**KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동), Daejeon (KR). 연세대학교 산학협력단 (**UIF (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION), YONSEI UNIVERSITY**) [KR/KR]; 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교), Seoul (KR).

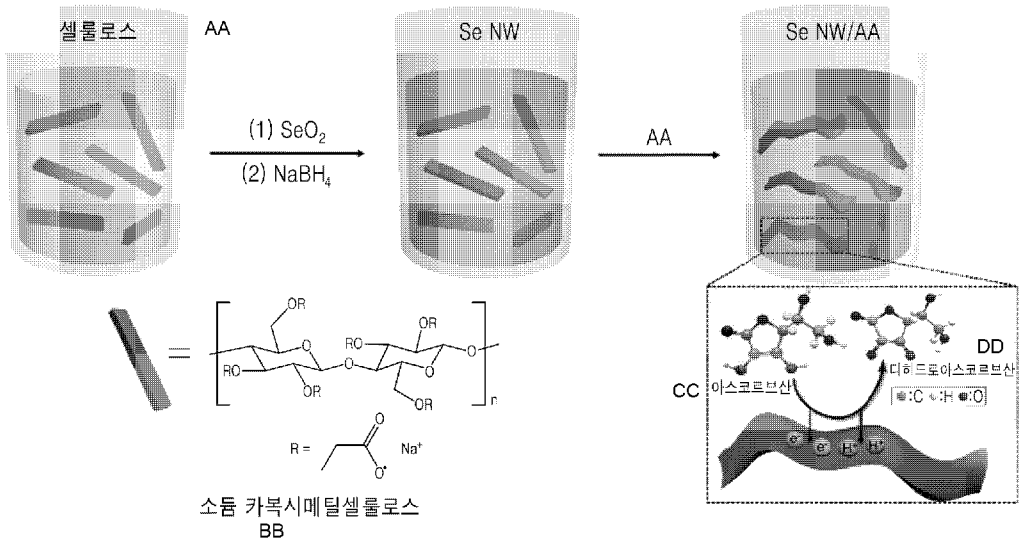
(72) 발명자: 김동하 (**KIM, Dong Ha**); 03031 서울특별시 종로구 자하문로 131-30, 3동 201호 (청운동), Seoul (KR). 김민주 (**KIM, Minju**); 14706 경기도 부천시 소삼로14번길 22, 202호 (소사본동, 삼성드림빌), Gyeonggi-do (KR). 염지현 (**YEOM, Jihyeon**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동), Daejeon (KR). 권준영 (**KWON, Junyoung**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동), Daejeon (KR). 박철민 (**PARK, Cheolmin**); 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동), Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (**MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 06239 서울특별시 강남구 테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) **Title:** SELENIUM NANOWIRE CO-DOPED WITH ELECTRON AND PROTON, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어 및 이의 제조방법



AA ... Cellulose
BB ... Sodium carboxymethylcellulose
CC ... Ascorbic acid
DD ... Dehydroascorbic acid

(57) **Abstract:** The present application relates to: a selenium nanowire co-doped with an electron and a proton; and a method for manufacturing same.

(57) **요약서:** 본원은 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된 셀레늄 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/085400 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본원은 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된 셀레늄 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 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-포토트로닉(piezo-phototronic) 효과가 효율적인 해결방안으로서 제시되었다. 피에조-포토트로닉 효과는 압전촉매와 광촉매의 시너지 효과를 이용하여, 각각의 압전촉매 및 광촉매에 비해 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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-포토트로닉 효과 하에서의 n형 반도체를 이용한 촉매 반응에 초점이 맞춰져 왔기 때문에, 전도성이 향상된 실용적인 p형 반도체 압광전 촉매에 관한 연구가 필요하다.

[6] [선행기술문헌]

[7] 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 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본원은 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된 셀레늄 나노와이어 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

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

과제 해결 수단

[10] 본원의 제 1 측면은, 셀레늄 나노와이어를 환원제 처리하여 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어를 수득하는 것을 포함하는, 개질된 셀레늄 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[11] 본원의 제 2 측면은, 셀레늄 나노와이어에 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된, 개질된 셀레늄 나노와이어를 제공한다.

[12] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 셀레늄 나노와이어를 포함하는, 압광전 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[13] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW)의 ·OH 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼 생성률은 순수한 Se NW와 비교하여, 각각, 약 2 배 및 약 1.4 배 향상될 수 있다.

[14] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 Se NW의 로다민 B(rhodamine B; RhB) 분해에 대한 1차 속도 상수는 순수한 Se NW와 비교하여, 약 3 배 증가하여, RhB 분해 효율이 약 27% 개선될 수 있다.

[15] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 Se NW는 순수한 Se NW와 비교하여 광자 수확 능력이 향상될 수 있다.

[16] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 Se NW의 평균 압전위 진폭은, 3 V의 바이어스 전압에서 순수한 Se NW와 비교하여 약 50% 증가할 수 있다.

[17] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 Se NW는 순수한 Se NW와 비교하여 전도성이 향상될 수 있다.

[18] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어의 제조방법은 저비용으로 수행될 수 있다.

[19] 본원의 구현예들에 따른 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어의 제조방법은 대량 생산에 이용될 수 있다.

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

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

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

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW) 및 아스코르브산(ascorbic acid; AA) 처리된 Se NW(Se NW/AA)의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

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

[25] 도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW의 저배율 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지이며, 도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW 에 AA 처리 후, Se NW/AA 주변에서 자기조립된 AA 분자를 나타내는 SEM 이미지이며, 도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW/AA 주변에서 과하게 생성된 AA 결정 및 산화 생성물인 디하이드로(dehydro)-AA을 탈이온수로 세척하여 제거한 후의 Se NW/AA의 TEM 이미지이다.

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

[27] 도 5a 및 5b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 그래프이다.

[28] 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

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

[30] 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA의 타우크(Tauc) 플롯으로서, $[F(R)hv]^{0.5}$은 광자 에너지 hv의 함수이다.

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

[32] 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/AA의 토포그래피(topography) 이미지이며, 도 10c 및 10d는, 각각, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA의 진폭(amplitude) 이미지이다.

[33] 도 11a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW의 토포그래피 이미지이며, 도 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수한 Se NW의 전도성 원자힘 현미경(conductive atomic force microscopy; C-AFM) 이미지 및 C-AFM 신호 프로필이며,

도 11c는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW/AA의 토포그래피 이미지이며, 도 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW/AA의 C-AFM 이미지 및 C-AFM 신호 프로필이다.

[34] 도 12a 및 12b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 셀룰로스, 순수한 Se NW, Se NW/AA, 및 AA의 푸리에 변환 적외선(Fourier transmission infrared; FTIR) 스펙트럼이며, 도 12c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 셀룰로스 및 AA 사이의 분자간 수소 결합을 나타내는 화학식이다.

[35] 도 13a 및 13b는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/AA, 및 블랭크(blank) 용액에 1-sun(AM 1.5 G, 100mW cm^{-2})을 조사한 후 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이며, 도 13c 및 13d는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/AA, 및 블랭크 용액에 초음파(100W, 40kHz)를 조사한 후의 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이며, 도 13e 및 13f는, 본원의 일 실시예에 있어서, Se NW, Se NW/AA, 및 블랭크 용액에 1-sun(AM 1.5 G, 100mW cm^{-2}) 및 초음파(100W, 40kHz)를 조사하여 수득한 시간에 따른 $\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도 그래프이다.

[36] 도 14a 내지 14c는, 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 14a는 촉매를 사용하지 않은 블랭크 용액의 파장에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 14b 및 14c는, 각각, 촉매로서 Se NW 및 Se NW/AA를 사용한 경우의 파장에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

[37] 도 15a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 촉매를 사용하지 않는 경우, 및 촉매로서 Se NW 또는 Se NW/AA를 사용하는 경우의 각각의 시간에 따른 RhB 농도 변화 (C/C_0)를 나타낸 그래프이며, 도 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 촉매를 사용하지 않는 경우, 및 촉매로서 Se NW 또는 Se NW/AA를 사용하는 경우의 시간에 따른 RhB 농도의 $\ln(C_0/C)$ 값을 나타낸 그래프이다.

[38] 도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 압전 분극(piezoelectric polarization) 및 광여기(photoexcitation) 하에서 순수한 Se NW의 압광전 촉매 공정의 작동 메커니즘을 나타낸 모식도로서, E_{CB}는 Se NW의 전도 에너지; E_{VB}는 Se NW의 원자가띠(valence bands); E_F는 페르미 준위의 에너지; Φ는 에너지 장벽 높이; 및 Φ_B는 쇼트키 장벽(Schottky barrier) 높이이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[39] 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.

[40] 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.

[41] 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.

[42] 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.

[43] 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.

[44] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[45] 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.

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

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

[48] 본원의 제 1 측면은, 셀레늄 나노와이어를 환원제 처리하여 전자 및 양성자가 동시 도핑된 개질된 셀레늄 나노와이어를 수득하는 것을 포함하는, 개질된 셀레늄 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제는 아스코르브산(ascorbic acid), 시트르산(citric acid), 말산(malic acid), 및 타타르산(tartaric acid)에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제는 아스코르브산일 수 있다.

[50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 및 양성자가 동시 도핑된 개질된 셀레늄 나노와이어의 표면은 주름진 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 및 양성자가 동시 도핑된 개질된 셀레늄 나노와이어의 표면은 거친 구조일 수 있다.

[51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어 주변에 아스코르브산(AA) 결정 및/또는 디하이드로(dehydro)-AA가 형성될 수 있다.

[52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 AA 결정 및/또는 디하이드로(dehydro)-AA는 탈이온수로 세척하여 제거될 수 있다.

[53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 밴드갭 에너지는 상기 환원제 처리 전 상기 셀레늄 나노와이어의 밴드갭 에너지보다 감소할 수 있다.

[54] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 카이랄성은 상기 환원제 처리 전 상기 셀레늄 나노와이어의 카이랄성보다 증가할 수 있다.

[55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 압전 응답(piezoelectric response) 강도는 상기 환원제 처리 전 상기 셀레늄 나노와이어의 응답 강도보다 증가할 수 있다.

[56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 전하 운반자(charge carrier) 밀도, 전기 전도도 및 광자 수집 능력은 상기 환원제 처리 전 상기 셀레늄 나노와이어의 특성보다 증가할 수 있다.

[57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제 처리 후 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 라디칼($\cdot OH$ 및 $\cdot O_2^-$) 생성 속도는 상기 환원제 처리 전 상기 셀레늄 나노와이어의 라디칼 생성 속도보다 증가할 수 있다.

[58] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조방법은 용액 공정으로 수행될 수 있다.

[59] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조방법은 대량생산에 이용될 수 있다.

[60] 본원의 제 2 측면은, 셀레늄 나노와이어에 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된, 개질된 셀레늄 나노와이어를 제공한다.

[61] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[62] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 제 1 측면에 따른 제조방법으로 제조될 수 있다.

[63] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 [001] 방향으로 결정 격자가 확장된 것일 수 있다.

[64] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 직경은 약 15 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 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 개질된 셀레늄 나노와이어의 직경은 약 21 nm 내지 약 23 nm일 수 있다.

[65] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 200 nm 내지 약 1 μm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 200 nm 내지 약 1 μm, 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 μm, 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 개질된 셀레늄 나노와이어의 길이는 약 290 nm 내지 약 300 nm일 수 있다.

[66] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 주름진 표면 구조를 갖는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 거친 표면 구조를 갖는 것일 수 있다.

[67] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 개질된 셀레늄 나노와이어를 포함하는, 압광전 촉매를 제공한다.

[68] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 제 1 측면에 따른 제조방법으로 제조될 수 있다.

[70] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 압광전 촉매는 전자 및 양성자가 동시 도핑된 것일 수 있다.

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

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

발명의 실시를 위한 형태

[73] **[실시예]**

[74] **1. 제조방법 (도 1)**

[75] **1-1. 셀레늄 나노와이어(selenium nanowire; Se NW) 합성**

[76] 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℃에서 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.

[77] **1-2. 아스코르브산 처리된 Se NW 합성**

[78] Se NW 0.002 g과 아스코르브산(ascorbic acid; AA) 0.01 g을 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF)/탈이온수(v:v = 2:1) 2 mL에 넣고 3 일 이상 교반하였다. 이후 원심분리(10,000 rpm, 10 분)하여 AA 처리된 Se NW 침전물을 수득하였고, AA의 산화로 인해 생성된 아스코르빌 라디칼(ascorbyl radical)과 디히드로아스코르브산(dehydroascorbic acid)을 제거하였다. AA의 산화는 아스코르빌 라디칼과 디히드로아스코르브산이 순차적으로 형성되면서 발생하며, 전자-양성자 동시 도핑(electron-proton co-doping)을 통하여, Se NW의 표면은 주름진 형태가 된다. 전체 합성 절차는 상압 및 실온에서 수행되었다.

[79] **2. 순수한 Se NW 및 AA 처리된 Se NW특성 분석**

[80] **2-1. 구조 분석**

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

[82] 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.

[83] 도 2b를 참조하면, AA 처리된 Se NW(Se NW/AA)의 TEM 분석 결과, 표면이 거친 주름진 나노와이어 구조로 변형된 것을 확인하였다.

[84] **2) 저배율 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 분석 (도 3a 내지 도 3c)**

[85] 도 3a를 참조하면, Se NW가 균일하게 생성되었음을 확인할 수 있다

[86] 도 3b를 참조하면, 아스코르브산 처리 후, Se NW 주변에서 자기 조립된 AA 결정이 성장하였으며, AA의 산화에 의해 생성된 전자와 홀은 Se NW에 효과적으로 침투하였다. 도 3c의 깨끗한 주름진 표면에서 알 수 있듯이, Se NW 주변에서 생성된 산화 생성물, 디하이드로(dehydro)-AA 및 AA 결정은 탈이온수로 세척하여 제거하였다.

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

[88] 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.

[89] 도 4b를 참조하면, Se NW/AA의 경우, (110) 피크는 AA 처리 후 23.3°에서 23.1°의 더 작은 각도로 이동하였으며, 이는 전자-양성자 삽입으로 인해 [001] 방향을

따라 결정 격자가 확장되었음을 의미한다. 또한, AA 처리 후 형태학적 변형에 의하여 다른 피크는 XRD 패턴에서 사라진 것을 확인할 수 있다.

[90] **4) X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석 (도 5a 및 5b)**

[91] 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 55.3 eV 및 54.4 eV에 위치한 Se $3d_{5/2}$ 및 $3d_{3/2}$ 피크를 포함한다. 또한, Se-O 결합으로부터 발생하는 63 eV에서 작은 피크 위치가 나타났으며, 이는 Se NW 표면에 흡착된 산소로 인해 매우 소량의 Se가 산화된 상태임을 의미한다.

[92] 도 5b를 참조하면, Se NW/AA의 경우, AA의 킬레이션으로 인하여 Se NW 표면에서 Se-O 결합 피크가 우세해졌으며, 이는 전자-양성자 동시 도핑으로 인한 것이다.

[93] **2-2. 광학적 분석**

[94] **1) UV-vis 흡수 스펙트럼 (도 6)**

[95] 광학 응답은 UV-vis 흡수 분광법을 사용하여 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 상호작용(interchain interaction)에 해당한다.

[96] Se NW/AA의 경우, 가시광선 및 근적외선 영역에서 흡수 강도가 향상되었다.

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

[98] 도 7을 참조하면, Se NW/AA의 경우, 순수한 Se NW와 비교하여 CD 신호가 증가하였으며, 이는 AA 처리 후 광자 수확 능력이 향상되었음을 나타내는 결과이다. 또한, AA 처리 후 결정 격자의 비대칭성에 기인한 카이랄성도 증가함을 알 수 있다.

[99] **3) 타우크(Tauc) 함수 (도 8)**

[100] 밴드갭 에너지는 쿠벨카-문크(Kubelka-Munk) 함수와 타우크(Tauc) 함수를 사용하여 결정되었다. 도 8을 참조하면, AA 처리 후 가시광선-근적외선 영역에서 흡광도가 증가하였으며, 밴드갭은 2.2 eV에서 2.1 eV로 감소하였다. 따라서, Se NW의 틈새 자리(interstitial sites)의 전자-양성자 동시 도핑에 의해 광자 수확 능력이 향상됨을 확인하였다.

[101] **4) 암시야 이미지 및 산란 스펙트럼(scattering spectra) (도 9)**

[102] 순수한 Se NW의 경우, 넓은 가시 범위에서 강한 산란이 관찰되었다.

[103] Se NW/AA의 경우, AA 처리 후, 산란 강도가 증가하며 다중 반사가 진동 패턴(oscillating pattern)으로 나타났으며, 이는 더 높은 전하 운반자(charge carriers) 밀도로 인하여 광-물질 상호 작용이 향상되었음을 나타낸다.

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

[105] 순수한 Se NW 및 Se NW/AA의 압전 응답(piezoelectric responses)은 PFM으로 분석되었으며, 도 10a 및 10b로서 토포그래피(topography); 및 도 10c 및 10d로서 진폭 이미지를 나타내었다. 순수한 Se NW의 경우, 기판에 잘 분포된 Se NW를 확인할 수 있으며, 진폭 이미지의 밝기는 압전 응답의 강도를 나타내는 토포그래피 이미지와 일치했다.

[106] Se NW/AA의 평균 압전위 진폭(piezopotential amplitude)은 3 V의 바이어스 전압에서 2.1 V로서, 순수한 Se NW의 평균 압전위 진폭(1.4 V)보다 50% 더 컸다. 이러한 결과는 전자-양성자 동시 도핑이 전하 운반자를 효율적으로 수송 및 분리하여 더 높은 압전 응답을 유도한다는 것을 보여준다.

[107] **6) 전도성 원자힘 현미경(conductive atomic force microscopy; C-AFM) 분석 (도 11a 내지 11d)**

[108] C-AFM을 사용하여 3 V의 바이어스 전압에서 Se NW의 전자적 특성에 대한 AA 처리를 통한 전자-양성자 동시 도핑의 영향을 확인하였다. 도 11a 내지 11d를 참조하면, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA 필름의 C-AFM 이미지는 전하 재결합이 발생하는 트랩 사이트(trap sites) 없이, 전체 영역에 걸쳐 균질한 전류 분포를 나타낸다.

[109] Se NW/AA는 순수한 Se NW(0.0076 nA)에 비해 훨씬 더 큰 전류 신호(0.218 nA)가 구동되었다. 전자-양성자 동시 도핑을 통하여 전도성이 향상되어 전하 수송을 촉진할 수 있는 전류가 증가되었다. 압전 특성은 전하 이동 속도와 관련이 있으므로, AA 처리를 통하여 향상될 수 있다.

[110] **7) 푸리에 변환 적외선(Fourier transmission infrared; FT-IR) (도 12a 내지 12c)**

[111] AA 처리를 통해 전자-양성자 동시 도핑이 어떻게 발생하는지 확인하기 위하여, 셀룰로스, Se NW, Se NW/AA, 및 AA의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 측정을 수행하였다. 셀룰로스는 1차원 Se NW 제조를 위한 템플레이트 및 리간드로서 사용하였다. 도 12a 및 12b를 참조하면, 하이드록시기의 신축 진동은 순수한 셀룰로스의 경우 1635 cm^{-1} 및 3480 cm^{-1}에서 Se NW의 경우 각각 1652 cm^{-1} 및 3470 cm^{-1}로 이동하였으며, 이는 하이드록시기와 셀레늄 이온 사이의 수소 결합에 기인할 수 있다.

[112] Se NW/AA의 경우, 진동 피크가 1660 cm^{-1} 및 3440 cm^{-1}로 더 이동하여 셀룰로스와 AA 사이의 분자간 수소 결합으로 인해 수소 결합 정도가 증가했음을 알 수 있다 (도 12c 참조). 따라서, AA는 수소결합을 통해 Se NW의 표면에 효과적으로 결합할 수 있으며, 전자와 양성자가 Se NW로 전달될 수 있다. AA의 표면 흡착은 초기 핵 생성 사이트(nucleation site)로 기능하고 이후 자기 조립 성장이 유도된다.

[113] **2-3. 라디칼 생성에 따른 촉매 활성 (도 13a 내지 13f)**

[114] 활성산소 생성을 위한 촉매 성능은 도 13a 내지 13f으로서 나타내었다. 광촉매, 압전 촉매, 압광전 촉매 반응에서 생성된 ·OH 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼의 농도는, 각각 테레프탈산(terephthalic acid) 및 니트로블루 테트라졸륨(nitroblue tetrazolium)을 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)로서 사용하여 모니터링되었다. 1-sun(AM 1.5 G, 100 mW cm^{-2}) 및/또는 초음파(100 W, 40 kHZ) 조사를 적용하여 광촉매 및 압전 촉매 성능을 각각 테스트하였다.

[115] 도 13a 내지 13f을 참조하면, 순수한 Se NW는 모든 촉매 반응에서 유효한 촉매 활성을 나타내지 않았다.

[116] Se NW/AA는 순수한 Se NW에 비해 광촉매 반응 동안 많은 양의 ·OH 및 $\cdot O_2^-$ 라디칼을 생성하여 광자 수확 능력의 향상이 더 높은 광촉매 활성을 초래함을 시사하였다. 압전 촉매 과정에서 더 높은 라디칼 생성이 관찰되었으며, 이는 AA 처리가 Se NW의 압전 특성에 영향을 줄 수 있음을 시사한다. 따라서, 압광전 촉매 반응 동안 Se NW/AA는 순수한 Se NW의 ·OH 및 $\cdot O_2^-$ 발생률과 비교하여, 각각 2 배 및 1.4 배 향상된 압광전 촉매 성능을 보였으며, 생성된 라디칼의 농도는 광촉매 반응과 압전 반응에서 생성된 라디칼의 농도보다 각각 더 높았다.

[117] **2-4. 로다민 B(rhodamine B; RhB) 분해에 대한 활성 (도 14a 내지 14c, 도 15a 및 15b)**

[118] 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, 블랭크(blank) 용액은 상기 촉매가 포함되지 않은 RhB 수용액을 사용하였다. 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼과 시간에 따른 RhB 농도의 변화는 각각 도 14a 내지 14c, 도 15a 및 15b에 나타내었다.

[119] 도 14a를 참조하면, RhB의 흡수 강도는 촉매가 없는 블랭크 용액에서 거의 동일하며, 이는 어느 자극도 RhB 분해에 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

[120] 반면, 도 14b 및 14c를 참조하면, 순수한 Se NW 및 Se NW/AA를 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.

[121] Se NW/AA는 순수한 Se NW와 비교하여 27%의 개선된 분해 효율을 달성했다. 분해 과정의 동역학은 유사 1차 반응이므로 반응 속도 상수(k)는 하기 식 1에 따라 계산되었다:

[122] [식 1]

[123] $-\ln(C/C_0)= kt$

[124] 도 15a 및 15b를 참조하면, Se NW/AA의 반응 속도 상수(k)는 0.012 min^{-1}로 추정되었으며, 이는 순수한 Se NW(0.004 min^{-1})보다 높은 값이다. 이러한 결과는 Se NW/AA에서 전하 운반자가 효과적으로 생성, 수송 및 분리된 후, 광여기 및 초음파 처리 자극 하에서 촉매 반응에 참여함을 보여준다.

[125] **3. 피에조-포토트로닉(piezo-phototronic) 효과 작동 메커니즘 (도 16)**

[126] 도 16을 참조하면, 압전 분극(piezoelectric polarization) 및 광여기(photoexcitation) 하에서 순수한 Se NW의 압광전 촉매 공정의 작동 메커니즘을 나타내었다. P형 압전 Se NW의 경우, 전하 전달 거동 및 산화 환원 동역학은 적용된 기계적 힘에 의해 유도된 압전 편광에 의해 조절될 수 있다.

[127] 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 NW의 압전 분극이 왼쪽(자발적 분극(spontaneous polarization)과 같은 방향)을 가리킬 때, 광 생성된 전자는 Se NW/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.

[128] 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.

[129] Se NW/AA의 경우, 순수한 Se NW와 비교하여, 광자 수확 능력 및 전도도가 향상되었다. 향상된 광자 수확 능력은 전하 운반자의 광 생성을 향상시킬 수 있고 높은 전도도는 광 생성 전하 운반자의 수송을 가속화하여 촉매 활성을 개선시킬 수 있다. 따라서, 압광전 촉매 활성은 AA 처리 후 압전 분극의 양방향으로 향상될 수 있다.

[130] **4. 결론**

[131] AA의 산화로부터 발생하는 전자-양성자 동시 도핑은 Se NW의 압광전 효과와 결합하여 광자 수확 능력 및 압전 특성을 향상시켰다. 초음파 진동 및 광 조사 하에서, 활성산소 생성을 위한 촉매 활성 및 염료 분해는 순수한 Se NW와 비교하여 큰 활성을 보였으며, AA 처리 후 ·OH 및 $\cdot O_2^-$ 진화율은 각각 2 배 및 1.4 배 증가하였다.

[132] 또한, RhB 분해의 최대 반응 속도 상수(k)는 Se NW/AA에서 0.012 min^{-1}이었으며, 이는 순수한 Se NW의 반응 속도 상수에 비하여 3 배 큰 값이다. 본 실시예를 통하여, 압광전 촉매 활성 동안의 압전 분극에 따른 작업 메커니즘을 확인하였으며, 새로운 압광전 촉매로서 Se NW의 잠재력을 보여 주었고, 피에조 포토트로닉스(piezo phototronics)의 범위를 확장시켰다.

[133] 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.

[134] 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.

청구범위

[청구항 1] 셀레늄 나노와이어를 환원제 처리하여 전자 및 양성자가 동시 도핑된 개질된 셀레늄 나노와이어를 수득하는 것을 포함하는,
개질된 셀레늄 나노와이어의 제조방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 환원제는 아스코르브산(ascorbic acid), 시트르산(citric acid), 말산(malic acid), 및 타타르산(tartaric acid)에서 선택되는 것인, 개질된 셀레늄 나노와이어의 제조방법.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 전자 및 양성자가 동시 도핑된 셀레늄 나노와이어의 표면은 주름진 것인, 개질된 셀레늄 나노와이어의 제조방법.

[청구항 4] 셀레늄 나노와이어에 전자 및 양성자가 동시 도핑(co-doping)된,
개질된 셀레늄 나노와이어.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 [001] 방향으로 결정 격자가 확장된 것인, 셀레늄 나노와이어.

[청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 직경은 15 nm 내지 50 nm인 것인, 셀레늄 나노와이어.

[청구항 7] 제 4 항에 있어서,
상기 개질된 셀레늄 나노와이어의 길이는 200 nm 내지 1 μm인 것인, 셀레늄 나노와이어.

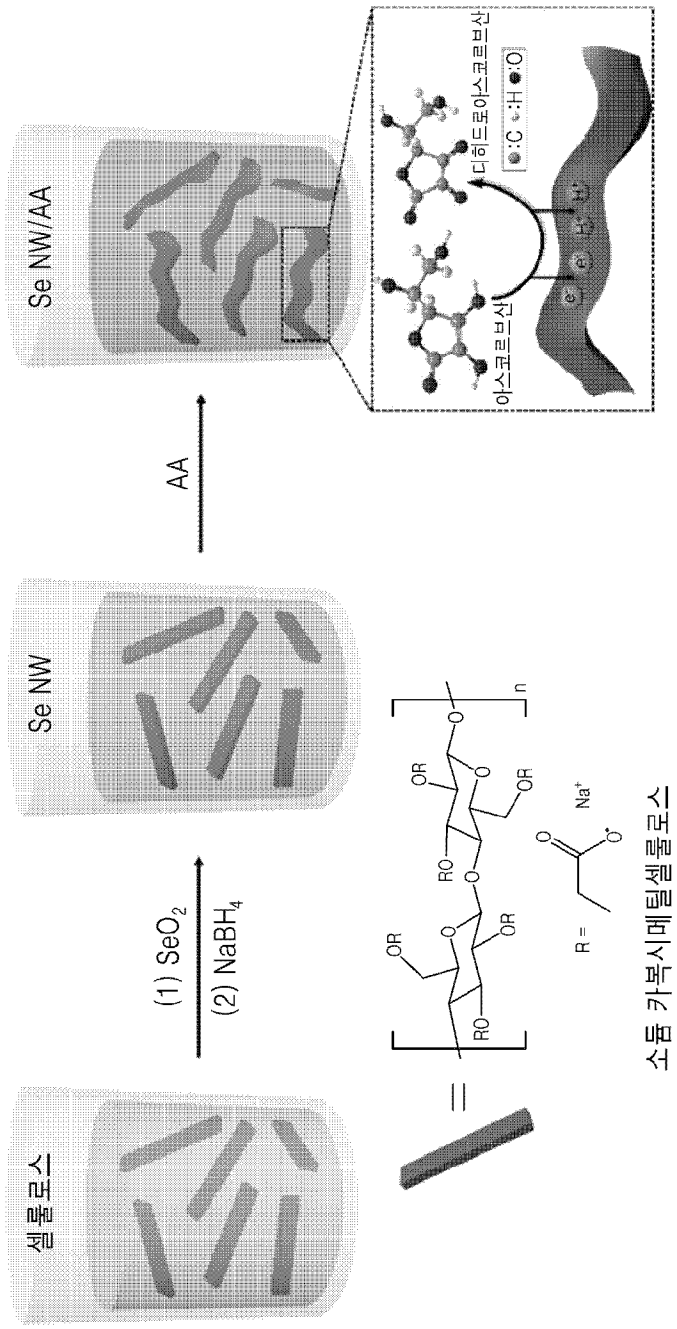
[청구항 8] 제 4 항에 있어서,
상기 개질된 셀레늄 나노와이어는 주름진 표면 구조를 갖는 것인, 셀레늄 나노와이어.

[청구항 9] 제 4 항에 따른 개질된 셀레늄 나노와이어를 포함하는, 압광전 촉매.

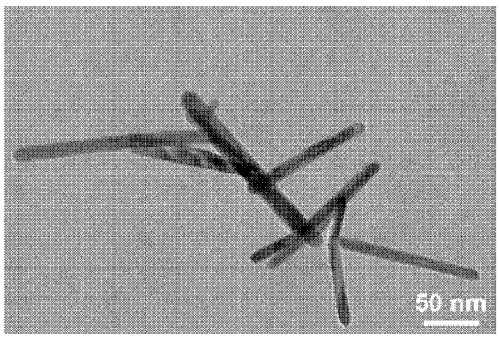
[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 압광전 촉매는 전자 및 양성자가 동시 도핑된 것인, 압광전 촉매.

[청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 압광전 촉매는 p-type 반도체인 것인, 압광전 촉매.

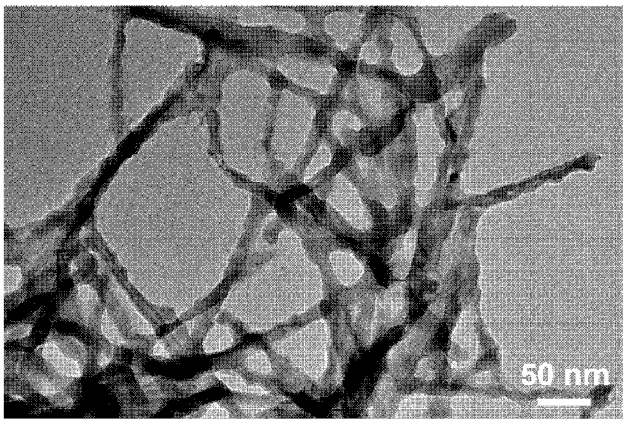
[도1]


셀룰로스
(1) SeO_2
(2) $NaBH_4$
Se NW
AA
Se NW/AA
아스코르브산
디하드로아스코르브산
소듐 카복시메틸셀룰로스

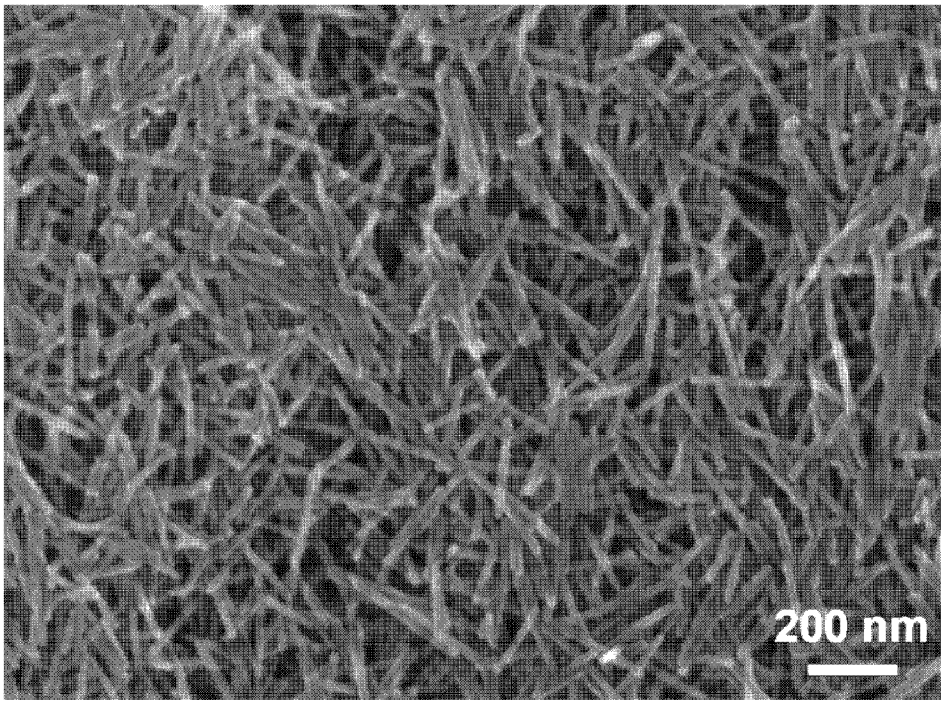
[도2a]


50 nm

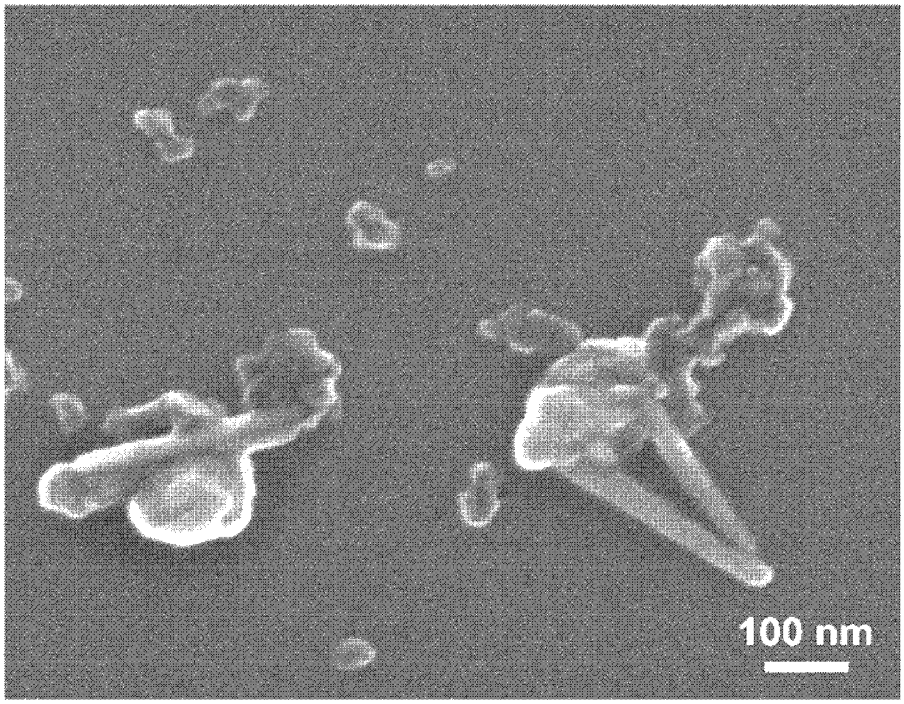
[도2b]



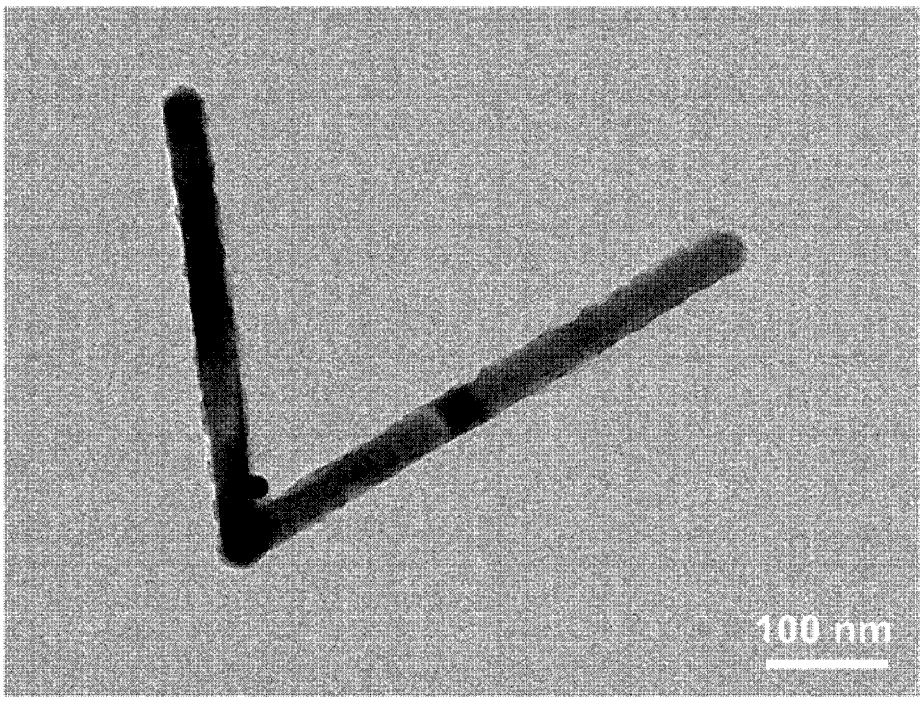
[도3a]



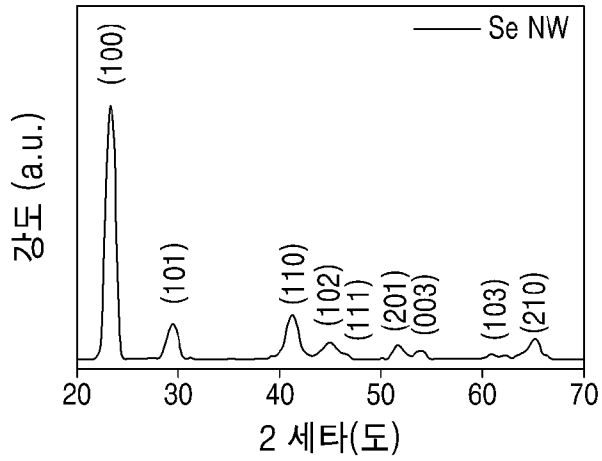
[도3b]



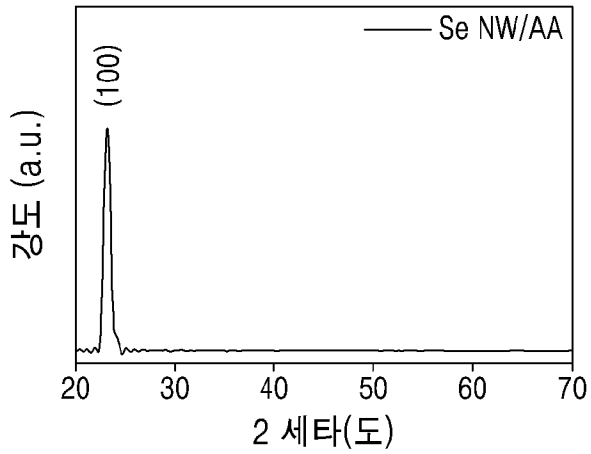
[도3c]



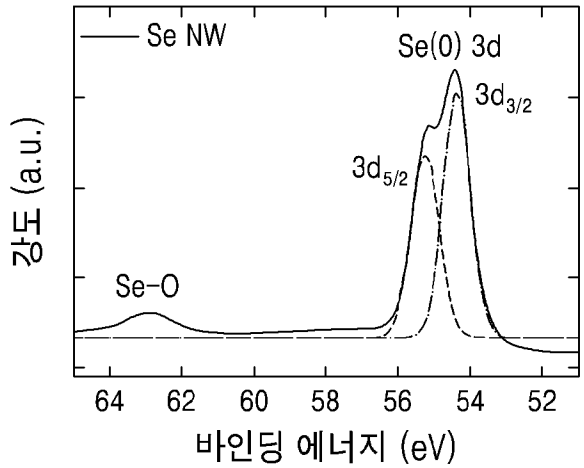
[도4a]


Se NW
(100)
(101)
(110)
(102)
(111)
(201)
(003)
(103)
(210)
강도 (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2 세타(도)

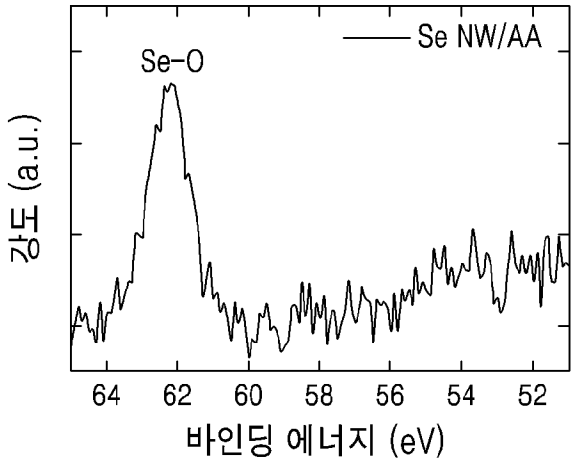
[도4b]


Se NW/AA
(100)
강도 (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2 세타(도)

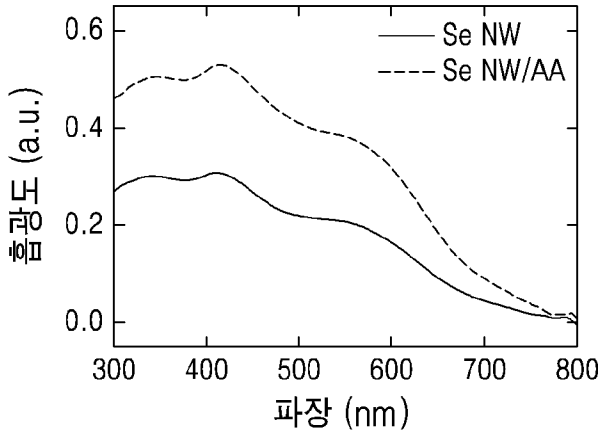
[도5a]


Se NW
Se(0) 3d
3d3/2
3d5/2
Se-O
강도 (a.u.)
64
62
60
58
56
54
52
바인딩 에너지 (eV)

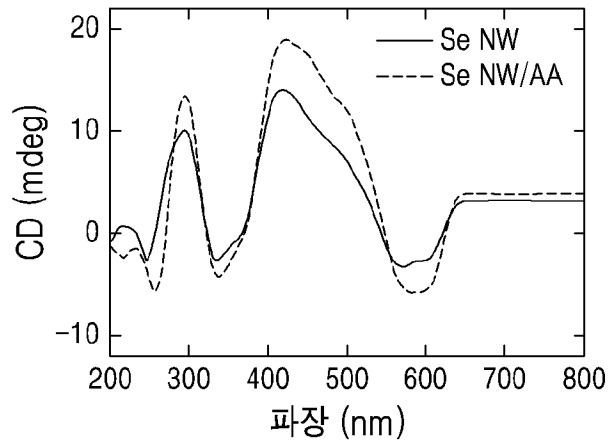
[도5b]


Se NW/AA
Se-O
강도 (a.u.)
64
62
60
58
56
54
52
바인딩 에너지 (eV)

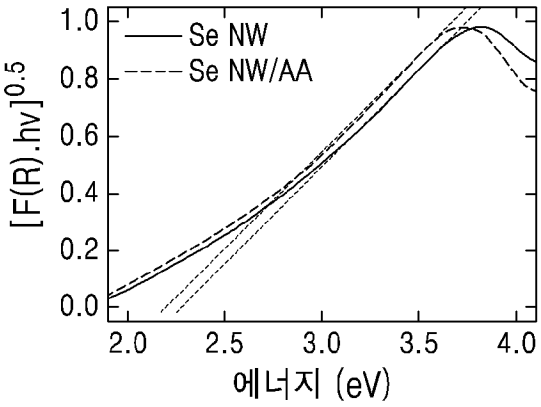
[도6]


Se NW
Se NW/AA
0.6
0.4
0.2
0.0
흡광도 (a.u.)
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

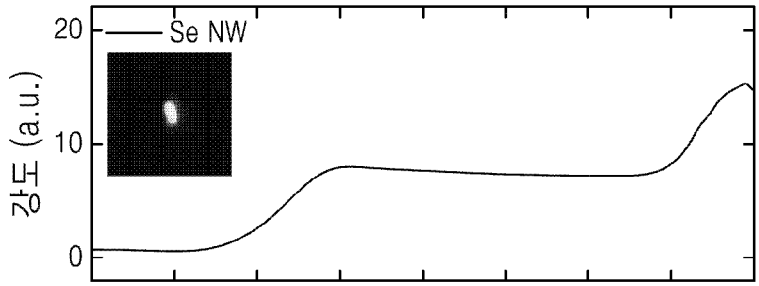
[도7]


Se NW
Se NW/AA
20
10
0
-10
CD (mdeg)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

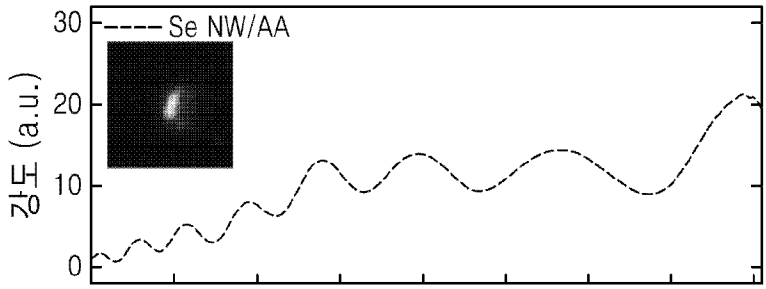
[도8]



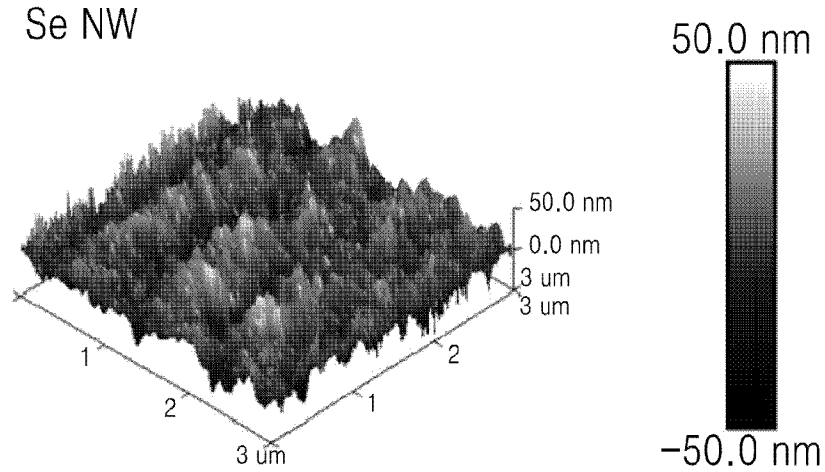
[도9a]



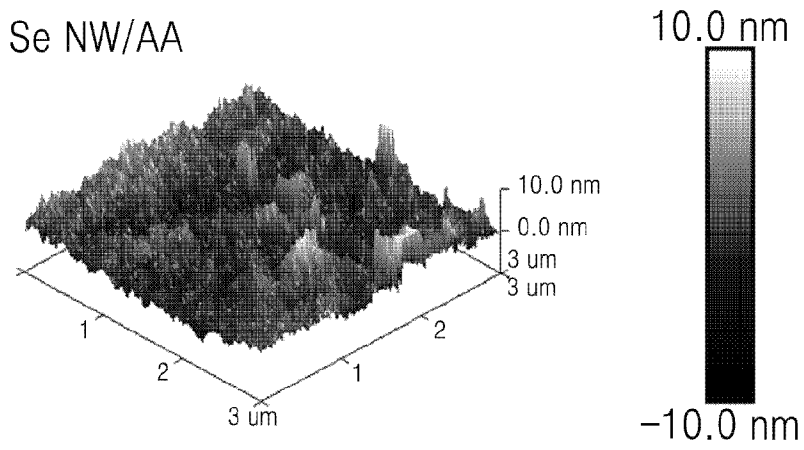
[도9b]



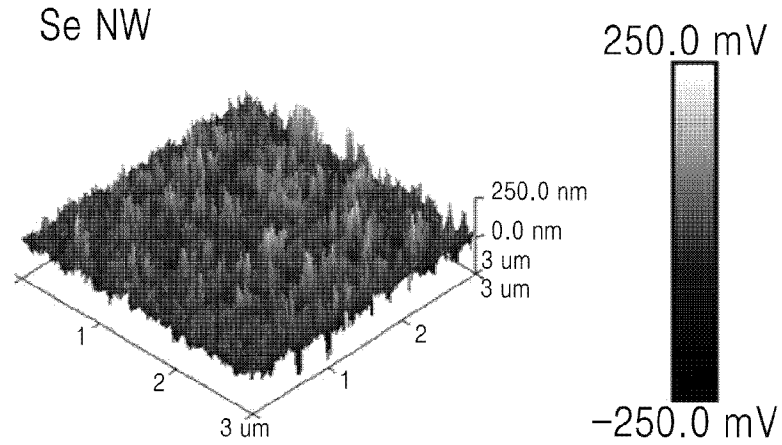
[도10a]



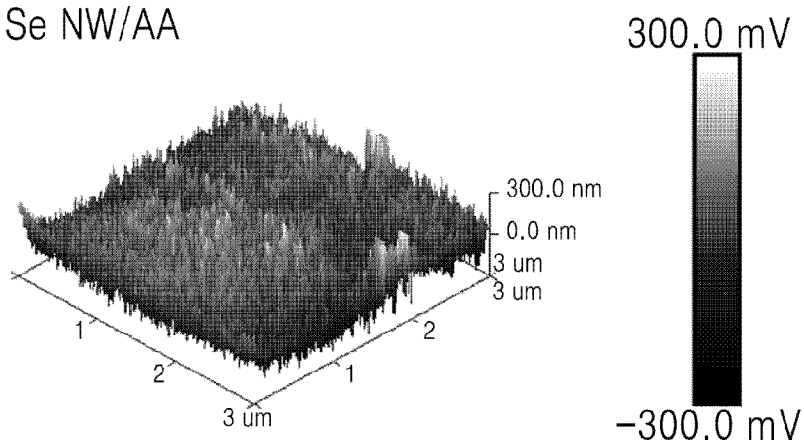
[도10b]



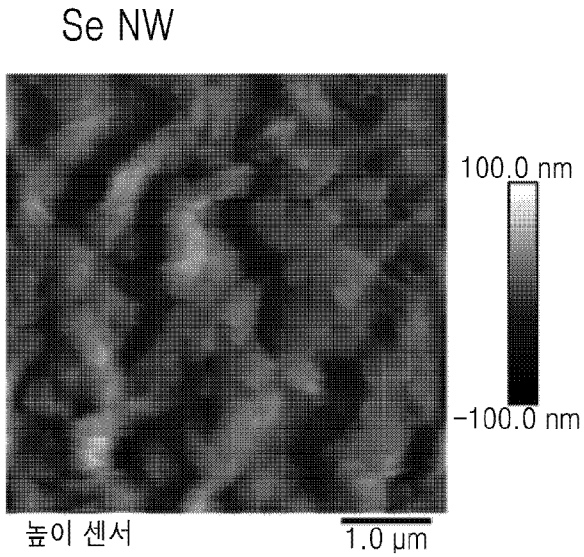
[도10c]



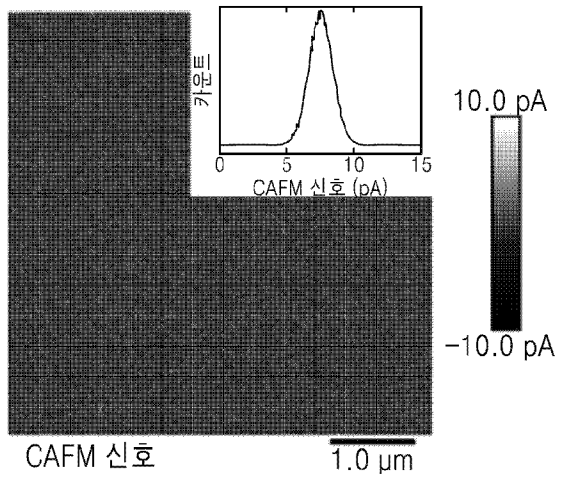
[도10d]



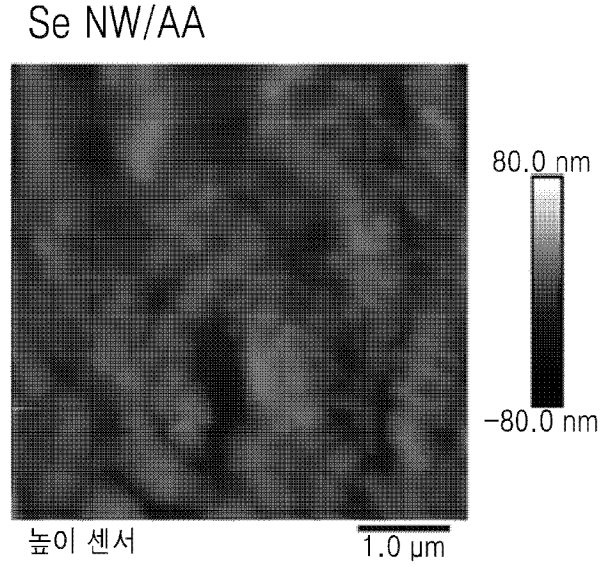
[도11a]



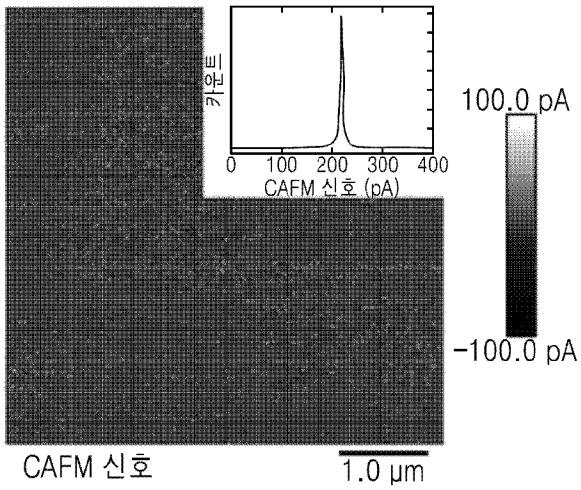
[도11b]



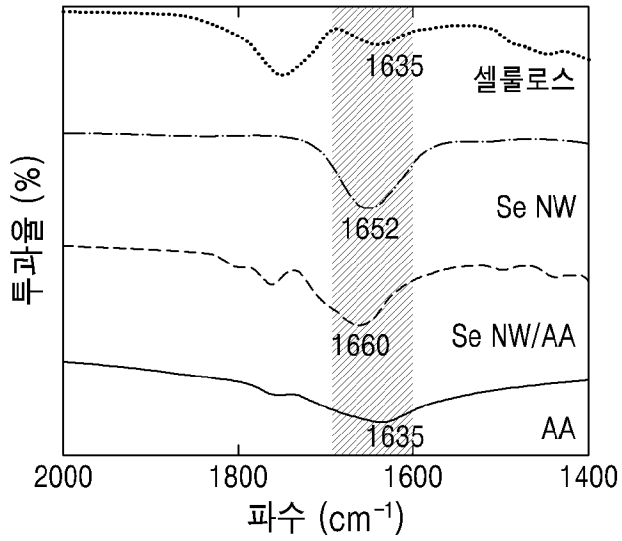
[도11c]



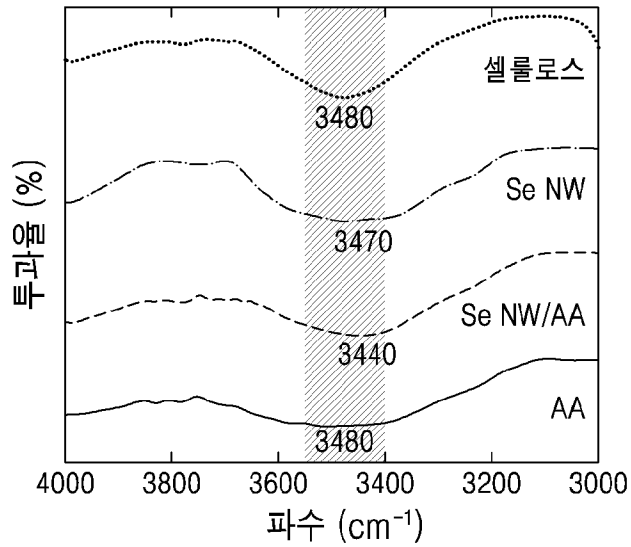
[도11d]



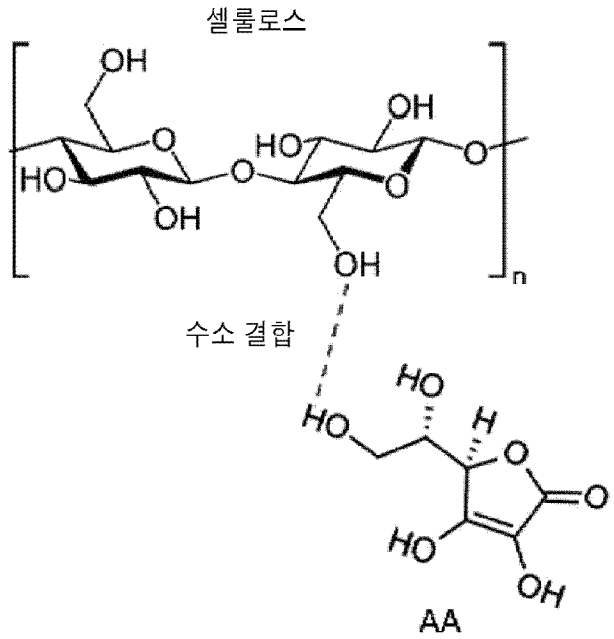
[도12a]



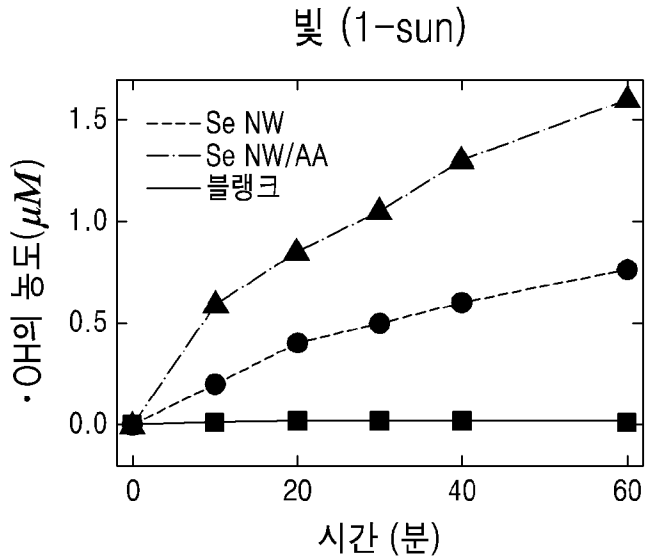
[도12b]



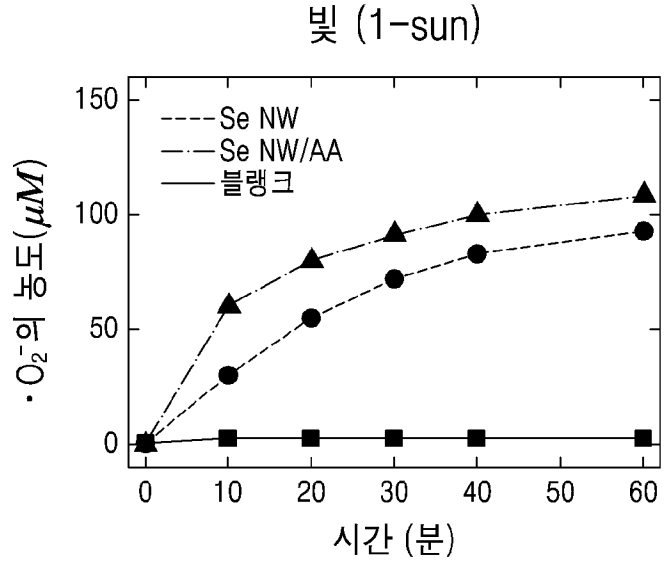
[도12c]



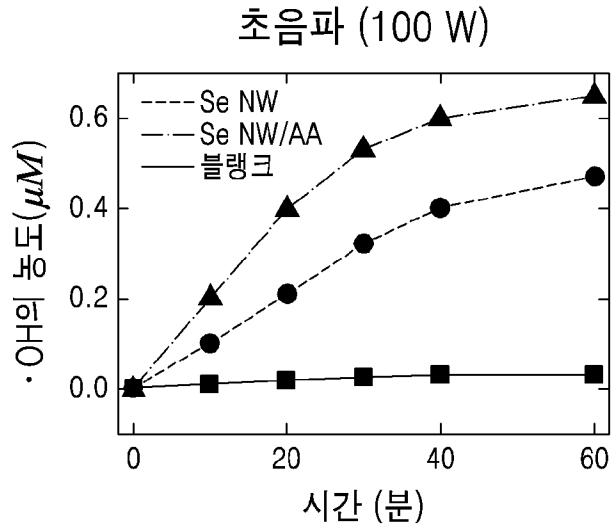
[도13a]



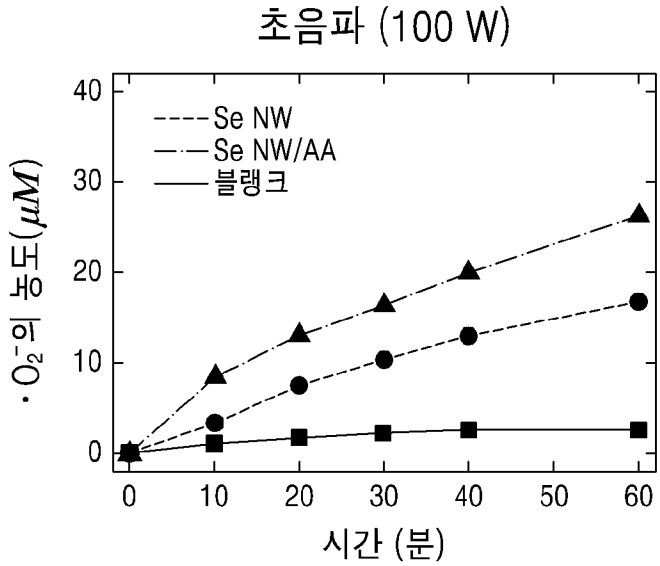
[도13b]



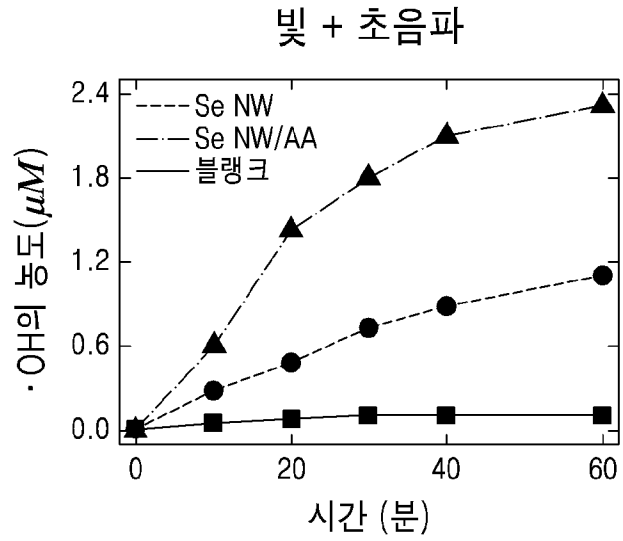
[도13c]



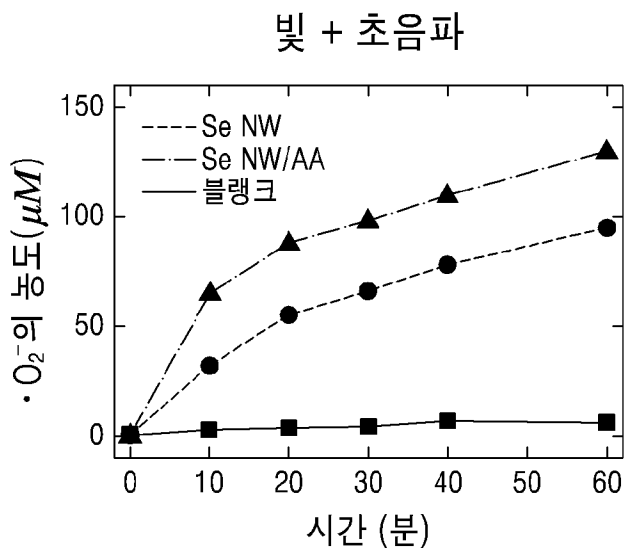
[도13d]



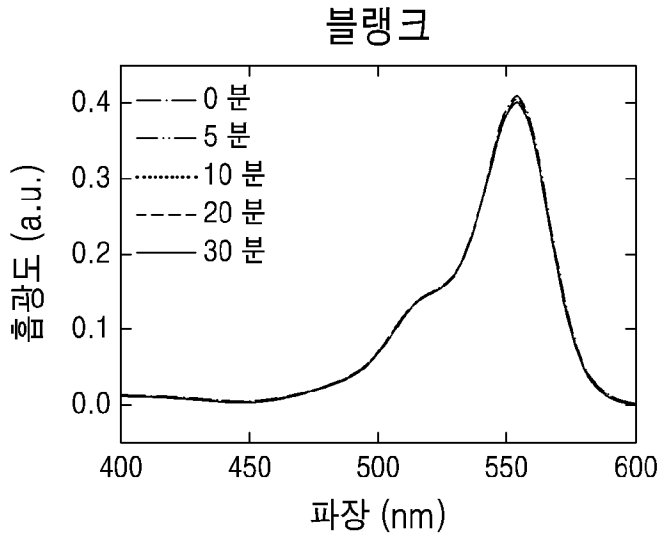
[도13e]



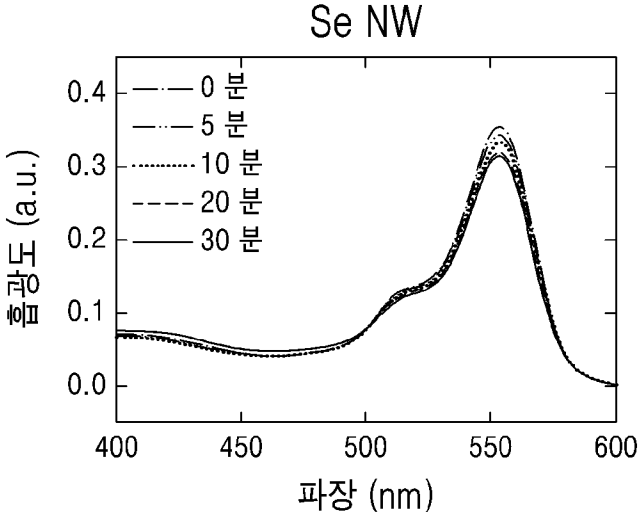
[도13f]



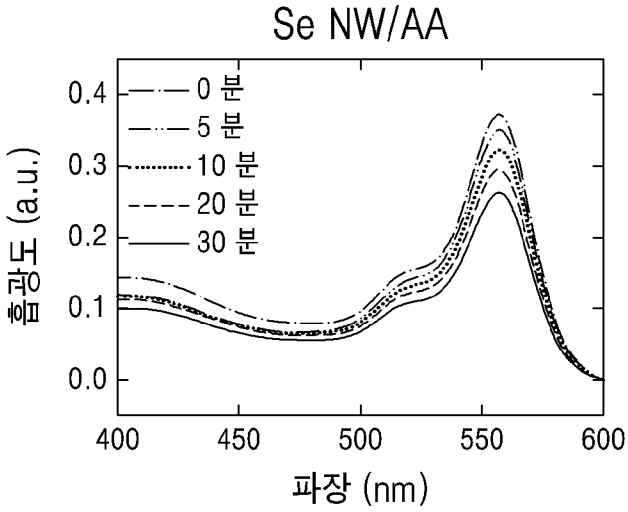
[도14a]



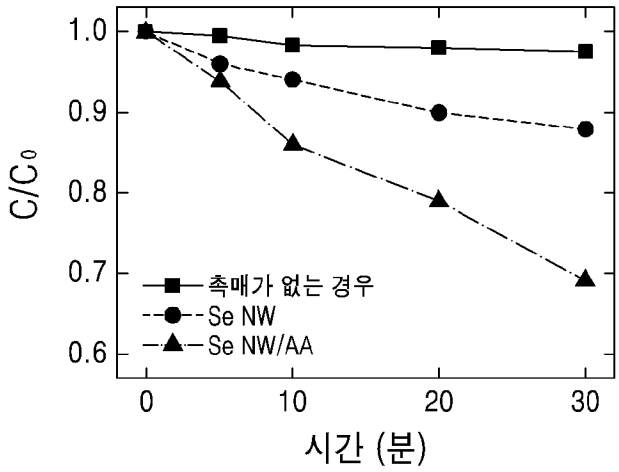
[도14b]



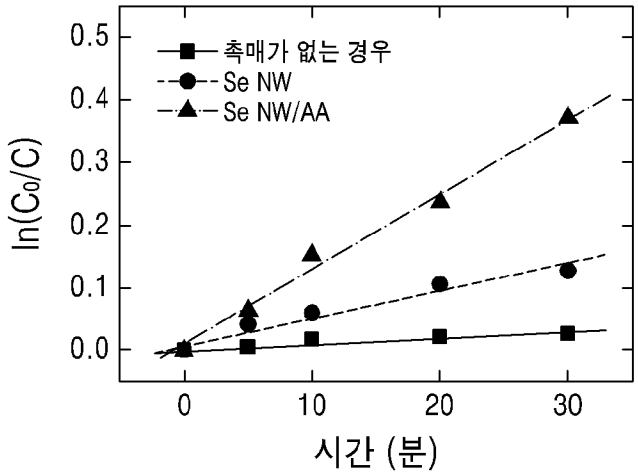
[도14c]



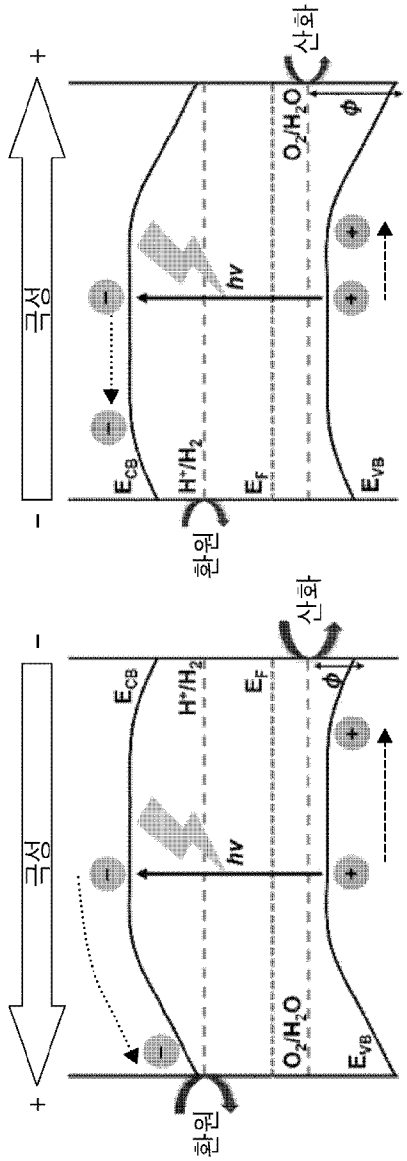
[도15a]



[도15b]



[도16]


+
극성
-
환원
산화
E_{CB}
H^+/H_2
E_f
O_2/H_2O
E_{VB}
Φ
$h\nu$
-
극성
+
환원
산화
E_{CB}
H^+/H_2
E_f
O_2/H_2O
E_{VB}
Φ
$h\nu$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/012259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 19/00(2006.01)i; **H10N 30/85**(2023.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 19/00(2006.01); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C25B 1/00(2006.01); H01L 31/108(2006.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 35/16(2006.01); H01L 35/34(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 셀레늄(selenium), 나노와이어(nanowire), 전자(electron), 양성자(proton), 도핑(doping)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0073892 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 01 July 2010 (2010-07-01) See claims 1 and 9.	1-11
A	CN 107099811 A (HEBEI NORMAL UNIVERSITY FOR NATIONALITIES) 29 August 2017 (2017-08-29) See entire document.	1-11
A	KR 10-2015-0142984 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) 23 December 2015 (2015-12-23) See entire document.	1-11
A	CN 111384213 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 07 July 2020 (2020-07-07) See entire document.	1-11

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 January 2024	**25 January 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN, H. et al. Selenium nanowires and nanotubes synthesized via a facile template-free solution method. Materials Research Bulletin. 2010, vol. 45, no. 6, pp. 699-704. See entire document.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/012259

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2010-0073892 A	01 July 2010	None	
CN 107099811 A	29 August 2017	None	
KR 10-2015-0142984 A	23 December 2015	JP 2017-525130 A	31 August 2017
		JP 6487945 B2	20 March 2019
		KR 10-1594828 B1	17 February 2016
		US 2017-0110643 A1	20 April 2017
		WO 2015-190743 A1	17 December 2015
CN 111384213 A	07 July 2020	CN 111384213 B	26 February 2021

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/012259

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 19/00(2006.01)i; **H10N 30/85**(2023.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 19/00(2006.01); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C25B 1/00(2006.01); H01L 31/108(2006.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 35/16(2006.01); H01L 35/34(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 셀레늄(selenium), 나노와이어(nanowire), 전자(electron), 양성자(proton), 도핑(doping)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0073892 A (건국대학교 산학협력단) 2010.07.01 청구항 1, 9	1-11
A	CN 107099811 A (HEBEI NORMAL UNIVERSITY FOR NATIONALITIES) 2017.08.29 전문	1-11
A	KR 10-2015-0142984 A (한양대학교 에리카산학협력단) 2015.12.23 전문	1-11
A	CN 111384213 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 2020.07.07 전문	1-11
A	CHEN, H. 등, "Selenium nanowires and nanotubes synthesized via a facile template-free solution method", Materials Research Bulletin, 2010, 제45권, 제6호, 페이지 699-704 전문	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년01월24일(24.01.2024)	**2024년01월25일(25.01.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/012259

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0073892 A	2010/07/01	없음	
CN 107099811 A	2017/08/29	없음	
KR 10-2015-0142984 A	2015/12/23	JP 2017-525130 A	2017/08/31
		JP 6487945 B2	2019/03/20
		KR 10-1594828 B1	2016/02/17
		US 2017-0110643 A1	2017/04/20
		WO 2015-190743 A1	2015/12/17
CN 111384213 A	2020/07/07	CN 111384213 B	2021/02/26