



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월16일

(11) 등록번호 10-2215617

(24) 등록일자 2021년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0062318

(22) 출원일자 2019년05월28일

심사청구일자 2019년05월28일

(65) 공개번호 10-2020-0136595

(43) 공개일자 2020년12월08일

(56) 선행기술조사문헌

Zhao Liang 외, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 19167~19175 (2019.05.06.)

Ming Ma 외, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11819~11823 (2016.08.17.)

iwu Wang 외, Nanoscale Adv., 2019, 1, 1819~1825 (2019.02.28.)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박종혁

서울특별시 서초구 반포대로 275, 101동 2601호(반포동, 래미안퍼스티지아파트)

진 병준

서울시 서대문구 연희로 10가길 15-15

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

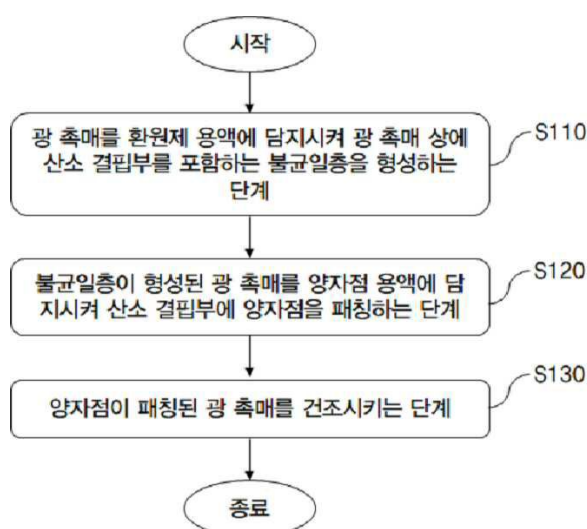
심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 광 촉매의 표면 처리 방법 및 이로부터 제조된 광 촉매

## (57) 요약

본 발명은 광 촉매의 표면 처리 방법, 이로부터 제조된 광 촉매를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법은 광 촉매를 환원제 용액에 담지시켜 상기 광 촉매 상에 산소 결핍부를 포함하는 불균일층을 형성하는 단계(Disordered layer, DL)를 형성하는 단계; 상기 불균일층이 형성된 광 촉매를 양자점 용액에 담지시켜 산소 결핍부에 양자점을 패칭(patching)하는 단계; 및 상기 양자점이 패칭된 광 촉매를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 35/023** (2013.01)

**B01J 35/10** (2013.01)

**B01J 37/0201** (2013.01)

**B01J 37/0236** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111400
과제번호	2019R1A2C3010479
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구
연구과제명	다중 헤테로 정선을 포함하는 반도체 싱글 나노입자 제조 및 고효율/고선택 광전기

화학 Solar-to-X 소자 개발

기 여 율	1/4
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711033105
과제번호	2015M1A2A2074663
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발과제
연구과제명	차세대 광-하이브리드 수소생산 원천기술 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2015.12.01 ~ 2021.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116114
과제번호	2019M1A2A2065612
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발과제
연구과제명	온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.06.20 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116248
과제번호	2019M3E6A1064525
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소에너지혁신기술개발사업
연구과제명	부하변동 대응형 고효율, ...고내구성...Anion...engineering...기반 수전해 수소발생 촉

매 핵심기술 개발

기 여 율	1/4
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.06.20 ~ 2022.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광 촉매를 환원제 용액에 담지시켜 상기 광 촉매 상에 산소 결핍부를 포함하는 불균일층(Disordered layer, DL)을 형성하는 단계;

상기 불균일층이 형성된 광 촉매를 양자점 용액에 담지시켜 상기 산소 결핍부에 양자점을 패칭(patching)하는 단계; 및

상기 양자점이 패칭된 광 촉매를 건조시키는 단계를 포함하며,

상기 양자점은 탄소 질화물 양자점(Carbon nitrile quantum dot, CNQD)인 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광 촉매는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ ), 비스무스 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ ) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양자점은 산소 작용기(Oxygen functional group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광 촉매는 나노 크기의 다공성인 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 광 촉매는 2시간 내지 4시간 동안 상기 양자점 용액에 담지되는 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불균일층은 2nm 내지 7nm로 형성되는 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양자점이 패칭된 광 촉매는 50℃ 내지 150℃에서 건조되는 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양자점이 패칭된 광 촉매는 건조 온도에 의해 건조 시간이 제어되는 것을 특징으로 하는 광 촉매의 표면 처리 방법.

#### 청구항 10

산소 결핍부를 포함하는 불균일층(Disordered layer, DL)이 형성된 광 촉매에 있어서,

상기 산소 결핍부에 양자점이 패칭(patching)된 것이며,

상기 양자점은 탄소 질화물 양자점(Carbon nitrile quantum dot, CNQD)인 것을 특징으로 하는 표면 처리된 광 촉매.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양자점은 산소 작용기(Oxygen functional group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 처리된 광 촉매.

#### 청구항 12

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 광 촉매의 표면 처리 방법 및 이로부터 제조된 광 촉매에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 광 전기 화학전지(Photoelectrochemical, PEC)의 태양 광 수분해는 태양 에너지를 화학 연료로 전환하는 유망한 접근법 중 하나로 여겨져 왔으며, 수많은 금속 산화물은 잠재적인 저비용 및 높은 안정성으로 인해 매우 효율적인 태양 - 수소 전환을 추구하고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 금속 산화물 기반의 광 양극은 과도한 밴드 갭(UV 반응성  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) 또는 짧은 정공 이동 길이( $\text{WO}_3$ 의 경우 150 nm,  $\text{BiVO}_4$ 의 경우 70 nm,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 2-4 nm)와 같은 몇 가지 문제점을 가지고 있다.

[0005] 표면 반응 동역학(0.8V 이상의 과전압) 및 피코초(picosecond) 또는 나노초(nanosecond) 수준의 급속 재결합으로 인해 물 분리 효율이 크게 저하되는 문제점도 있다.

[0006] 종래에 산소 공극(oxygen vacancy, Vo)에서 금속 산화물 포토 노드의 PEC 성능 향상을 위해 전자 구조 및 전하 캐리어 거동을 조절하여 광 흡수, 전하 분리 및 표면 반응성을 향상시키는 연구를 진행했다.

- [0007] 한편, 표면 재결합을 현저히 완화시킬 뿐만 아니라 광 전극 / 전해질 계면에서의 역반응을 억제하는 패시베이션 층이 지난 몇 년 동안 주목을 받았다.
- [0008] 그럼에도 불구하고, 패시베이션 층에 의해 형성된 헤테로 계면은 전해질에 도달하는 전하에 대한 추가적인 저항을 야기하는 문제점이 존재한다.
- [0009] 에피텍셜 성장을 시도하거나 비정질 결정 치환을 사용함으로써 결함없는 인터페이스에 많은 노력을 기울였지만, 대부분의 패시베이션 층은 비활성이고 광 전송 동안 장애를 가질 수 있다.
- [0010] 전술한 분석에 기초하여, 금속 산화물 광 노드 상에 인 시츄 (in-situ)로 형성되는 패시베이션 층의 산소 결핍부는 결정상의 전자 구조에 영향을 줄 뿐만 아니라 광 전극 / 전해질의 계면 에너지를 변조시키기 때문에 더 많은 이점을 제공할 수 있다.
- [0011] 상기 인 시츄(in-situ)로 형성된 패시베이션 층이 상술한 문제점을 완벽하게 해결할 수 있는지에 대해서는 아직 의문이다.
- [0012] 지금까지는 패시베이션 층의 산소 결핍부의 유효성을 개선시키는 것에 한계가 있었지만, 표면 결함이 광촉매 또는 태양 전지의 계면 전하 트랩으로 표면 반응성을 저해한다는 확실한 증거가 있다.
- [0013] 따라서, 패시베이션 층의 산소 결핍부는 여전히 금속 산화물 포토 노드에 대한 PEC 성능을 더 향상시킬 여지를 가진다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0934732호, "양자점을 이용한 태양전지 및 이의 제조 방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1954296호, "질소가 도핑된 나노 카본 소재 및 이의 제조 방법"

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 실시예는 산소 결핍부를 포함하는 불균일층이 형성된 광 촉매의 표면에 양자점을 패칭하여 광 촉매의 전자 및 정공이 재결합하지 않아 산화 환원 반응이 잘 일어나도록 하는 광 촉매의 표면 처리 방법 및 이로부터 제조된 표면 처리된 광 촉매를 제공하고자 한다.
- [0017] 본 발명의 실시예는 산소 결핍부를 포함하는 불균일층이 형성된 광 촉매의 표면에 양자점을 패칭하는 구성만으로 광 촉매의 정공 전달 효율을 용이하게 향상시키는 광 촉매의 표면 처리 방법 및 이로부터 제조된 표면 처리된 광 촉매를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법은 광 촉매를 환원제 용액에 담지시켜 상기 광 촉매 상에 산소 결핍부를 포함하는 불균일층(Disordered layer, DL)을 형성하는 단계; 상기 불균일층이 형성된 광 촉매를 양자점 용액에 담지시켜 상기 산소 결핍부에 양자점을 패칭(patching)하는 단계; 및 상기 양자점이 패칭된 광 촉매를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 광 촉매는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ ), 비스무스 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ ) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 양자점은 산소 작용기(Oxygen functional group)를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 양자점은 탄소 질화물 양자점(Carbon nitrile quantum dot, CNQD) 또는 탄소 양자점(Carbon quantum dot, C-QD)일 수 있다.

- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 광 촉매는 나노 크기의 다공성일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 광 촉매는 2시간 내지 4시간 동안 상기 양자점 용액에 담지될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 불균일층은 2nm 내지 7nm로 형성될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 양자점이 패칭된 광 촉매는 50℃ 내지 150℃에서 건조될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 따르면, 상기 양자점이 패칭된 광 촉매는 건조 온도에 의해 건조 시간이 제어될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따른 표면 처리된 광 촉매에 따르면, 산소 결핍부를 포함하는 불균일층(Disordered layer, DL)이 형성된 광 촉매에 있어서, 상기 산소 결핍부에 양자점이 패칭(patching)된 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따른 표면 처리된 광 촉매에 따르면, 상기 양자점은 산소 작용기(Oxygen functional group)를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따른 표면 처리된 광 촉매에 따르면, 상기 양자점은 탄소 질화물 양자점(Carbon nitrile quantum dot, CNQD) 또는 탄소 양자점(Carbon quantum dot, C-QD)일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명의 실시예에 따르면, 산소 결핍부를 포함하는 불균일층이 형성된 광 촉매의 표면에 양자점을 패칭하여 광 촉매의 전자 및 정공이 재결합하지 않아 산화 환원 반응이 잘 일어나도록 할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 산소 결핍부를 포함하는 불균일층이 형성된 광 촉매의 표면에 양자점을 패칭하는 구성만으로도 광 촉매의 정공 전달 효율을 용이하게 향상시킬 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매를 포함하는 광 전기 화학전지는 양자점이 패칭되어 표면 처리된 광 촉매를 포함하여 우수한 전하 분리 효율 및 표면 전하 이동 효율을 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매를 포함하는 광 전기 화학전지는 양자점이 패칭되어 표면 처리된 광 촉매를 포함하여 전지 효율이 향상되고 수명이 연장되어 우수한 내구성을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법을 도시한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 및 양자점인 CNQD로 패칭된 불균일층을 도시한 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양자점의 패칭에 따른 원자가 레벨의 변화를 도시한 모식도이다.
- 도 4a는 본 발명의 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4b는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $DL-WO_3$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이며, 도 4c는 본 발명의 비교예 3에 따른 CNQD가 패칭된 삼산화텅스텐( $WO_3/CNQDs$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4d는 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $DL-WO_3/CNQDs$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 X-레이 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 촬영한 고분해능 투과전자현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 이미지이다.
- 도 7a는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $DL-WO_3$ )을 촬영한 HR-TEM 이미지이며, 도 7b는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 불균일층(DL)이 형성된 삼

산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>)을 확대 촬영한 HR-TEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>)의 O-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS)의 수행 지점을 나타낸 HR-TEM 사진이다.

도 9a는 도 8에서 a 지점에 대한 O-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 9b는 도 8에서 b 지점에 대한 O-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 9c는 도 8에서 c 지점에 대한 O-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 비교예 3에 따른 CNQD가 패칭된 삼산화텅스텐(WO<sub>3</sub>/CNQDs)를 촬영한 HR-TEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs)을 촬영한 HR-TEM 이미지이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs)을 촬영한 HAADF-STEM 이미지이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 CNQD를 촬영한 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.

도 14는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 텅스텐(W)의 L3-엣지(edge)에 대한 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼을 나타낸 이미지이다.

도 15는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 k<sup>3</sup>-가중(k<sup>3</sup>-weighted) EXAFS(Extended x-ray absorption fine structure) 스펙트럼의 퓨리에 변환을 도시한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 및 비교예 4에 따른 CNQD 및 CNS의 산소(O) 원자의 1s 오비탈에 대한 고분해능 X선 광전자 분광(High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy, HR-XPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 텅스텐(W)의 4f 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 산소(O)의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프이다.

도 19a는 본 발명의 실시예 및 비교예 3에 따른 탄소(C) 원자의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 19b는 본 발명의 실시예 및 비교예 3에 따른 질소(N) 원자의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광 촉매를 포함한 광 전기 화학전지의 전류밀도를 도시한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광자-전류 변환 효율(Photon to current conversion efficiency, IPCE)를 도시한 그래프이다.

도 22는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 암전류 조건에서 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 23은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전하 분리 효율( $\eta_{sep}$ )을 도시한 그래프이다.

도 24는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전하 이동 효율( $\eta_{trans}$ )을 도시한 그래프이다.

도 25는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2를 포함하는 광 전기 화학전지의 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 26은 본 발명의 실시예 및 비교예 1을 포함하는 광 전기 화학전지의 반응 시간에 따른 수소 기체(H<sub>2</sub>) 및 산소 기체(O<sub>2</sub>) 방출을 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0040] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0041] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0042] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0043] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0044] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0045] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0046] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0048] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법을 도시한 순서도이다.
- [0049] 도 1을 참조하면, 단계 S110은 광 촉매(110)를 환원제 용액에 담지시켜 상기 광 촉매(110) 상에 산소 결핍부(121)를 포함하는 불균일층(Disordered layer, DL)(120)을 형성한다.
- [0050] 상기 광 촉매(110)는 빛에너지에 의해 반응하여 반응 속도에 영향을 주는 촉매로서, 광 전기 화학전지(photoelectrochemical, PEC)의 물 산화 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0051] 상기 광 촉매(110)는 이산화티타늄( $TiO_2$ ), 삼산화텅스텐( $WO_3$ ), 비스무스 마나테이트( $BiVO_4$ ) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0052] 실시예에 따라서, 상기 광 촉매(110)는 나노 크기의 다공성(nanoporous)일 수 있다.
- [0053] 나노 크기의 다공성을 가지는 광 촉매는 표면 반응 면적이 증가됨에 따라 더욱 빠른 전기화학 반응이 효율적으로 유도될 수 있다.
- [0054] 나노 크기의 다공성을 가지는 상기 광 촉매(110)를 제조하는 방법에 대하여 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 예로 들어 설명하면 다음과 같다.



- [0055] 먼저, 텅스텐 분말 0.9g을 과산화수소 10mL에 용해시킨 후 12시간 동안 교반하여 텅스텐 용액을 제조한다.
- [0056] 다음, 2-프로판올(2-propanol) 7mL와 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol) 8mL를 텅스텐 용액에 첨가한 후 24시간 동안 교반시켜 혼합 용액을 제조한다.
- [0057] 상기 폴리에틸렌글리콜은 제조될 나노 다공성의 삼산화텅스텐 입자의 크기 및 형상을 제어할 수 있다.
- [0058] 다음, 상기 혼합 용액을 24시간 동안 교반하여 전구체 용액을 제조한다.
- [0059] FTO(fluorine-doped tin oxide) 유리 기판 상에 상기 전구체 용액을 드롭 코팅(drop coating)한 후, 에탄올, 아세톤 및 증류수로 각각 10분 동안 초음파 처리하여 표면을 세척한다.
- [0060] 황산 및 과산화수소를 7:3 부피비로 혼합한 혼합 용액에 전구체가 코팅된 상기 FTO 유리 기판을 10분 동안 담지시킨다.
- [0061] 상기 FTO 유리 기판은 표면 특성 및 친수성을 향상시키기 위해 254nm 파장의 자외선을 15분 동안 조사시킨다.
- [0062] FTO 기판을 평평한 탁자에 위치시킨 후 전구체 용액 30  $\mu$ L을 FTO 기판 상에 드롭핑하고 실온에서 30분 동안 자연 건조시킨다.
- [0063] 자연 건조된 FTO 기판은 300℃, 400℃ 및 500℃에서 각각 30분 동안 어닐링시키고, 550℃에서 2시간동안 유지시켜 나노 다공성의 삼산화텅스텐(WO<sub>3</sub>) 광 촉매(110)를 제조할 수 있다.
- [0064] 상기 나노 다공성의 광 촉매(110)는 상술한 방법에 한정되지 않고 다양한 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0065] 상기 환원제 용액은 상기 광 촉매(110)의 표면을 환원시켜 광 촉매(110)의 표면 일부에 산소가 빠져나가 생긴 결함(defect)인 산소 결핍부(121)를 형성할 수 있다.
- [0066] 상기 광 촉매(110)는 표면에 형성된 산소 결핍부(121)에 의해 표면이 불균일해져 불균일층(120)이 형성될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)은 상온에서 광 촉매(110)를 환원제 용액에 담지시켜 형성될 수 있다.
- [0068] 상기 환원제 용액은 리튬(Li) 박막과 에탄디아민(ethandiamine, EDA)의 혼합으로 제조되는 강한 환원성을 띠는 용액(Li/EDA)일 수 있으며, 이 종류에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 실시예에 따른 환원제 용액인 Li/EDA는 상온에서 광 촉매(110)의 표면에 불균일층(120)을 형성시킬 수 있다.
- [0070] 상기 불균일층(120)은 2nm 내지 7nm로 형성될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)은 강 환원제 용액인 Li/EDA를 사용하여 광 촉매(110)가 표면 환원 처리됨에 따라 형성될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)은 광 촉매(110)가 강 환원제 용액인 Li/EDA에 담지되는 시간에 따라 불균일층(120)이 형성되는 두께가 증가할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)은 광 촉매(110)가 강 환원제 용액에 담지됨에 따라 광 촉매(110)의 표면에서 내부 방향으로 점차 비균질화되어 불균일층(120)이 형성될 수 있다.
- [0074] 종래 연구(Angew. Chem. **2016**, 128, 11998-12002)에 따르면, 광 촉매(110)가 Li/EDA에 20초 동안 담지되면 ~3nm의 두께로 불균일층(120)이 형성될 수 있다.
- [0075] 또한, 종래 연구에 따르면, 광 촉매(110)가 Li/EDA에 10초, 20초, 40초 동안 담지될 때 각각 2nm, 3nm, 7nm 두께로 불균일층(120)이 형성될 수 있다.
- [0076] 이때, 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)은 광 촉매(110)를 강 환원제 용액인 Li/EDA에 20초 동안 담지시켜 3nm의 두께로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 광 촉매(110)는 상기 환원제 용액에 담지되어 광 촉매(110)의 표면 일부에 형성된 산소 결핍부(121)를 포함하는 불균일층(120)을 형성하는 방법을 삼산화텅스텐(WO<sub>3</sub>) 광 촉매(110)를 예로 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0078] 먼저, 15mg의 리튬 박막과 20mL의 EDA를 혼합하여 1mmol/mL의 용매화 전자 용액을 제조한다.

- [0079] 다음, 상기 나노 다공성의 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ )을 상기 용매화 전자 용액에 20초 동안 담지시켜 불균일층(120)을 3nm의 두께로 형성한다.
- [0080] 이때, 리튬 금속의 반응성을 위해 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스에서 상기 나노 다공성의 삼산화텅스텐을 용매화 전자 용액에 담지시킨다.
- [0081] 이후, 불균일층(120)이 형성된 삼산화텅스텐을 에탄올, 0.1M 염산 및 증류수로 여러 차례 세척하여 잔여 전자 및 리튬 염을 제거하고 진공 오븐에서 실온으로 건조시켜 삼산화텅스텐의 표면에 불균일층(120)을 형성한다.
- [0082] 상기 광 촉매(110)의 표면에 불균일층(120)을 형성하는 방법은 상술한 방법에 한정되지 않으며, 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [0083] 실시예에 따라서는, 상기 광 촉매(110)가 삼산화텅스텐일 경우 상기 불균일층(120)은 산소 결핍부(121)와 텅스텐 결핍부(122)를 포함할 수 있다.
- [0084] 상기 환원제 용액인 Li/EDA에 삼산화텅스텐이 담지 될 경우, 환원 반응에 의해 산소 결핍부(121)가 형성된다.
- [0085] 이때, 텅스텐의 경우 상기 Li/EDA에 용해(dissolution)되어 광 촉매(110)의 표면은 텅스텐이 결핍된다.
- [0086] 따라서, 광 촉매(110) 표면의 텅스텐도 Li/EDA에서의 용해에 의해 더욱 산화력 있는  $\text{W}^{5+}$ 로 존재하게 되며, 이것이 텅스텐 결핍부(122)이다.
- [0087] 상기 불균일층(120)은 음전하를 가지는 전자(electron)와 양전하를 가지는 정공(hole)의 재결합이 일어나지 않아 산화 환원 반응이 잘 일어나도록 한다.
- [0088] 상기 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)는 산화 환원이 잘 일어나기 때문에 상기 광 촉매(110)를 포함하는 광 전기 화학전지는 전지 효율이 향상될 수 있다.
- [0089] 그러나, 상기 광 촉매(110)가 과도하게 많은 산소 결핍부(121)를 가진다면 오히려 전자와 정공이 재결합을 하여 산화 환원 반응이 잘 일어나지 않게 되어 광 촉매(110)의 효율이 저하될 수 있다.
- [0090] 이에 따라, 효율이 저하된 상기 광 촉매(110)를 포함하는 광 화학전지의 전지 효율이 역시 떨어질 수 있다.
- [0091] 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매(110)의 표면 처리 방법은 상기 산소 결핍부(121)에 양자점(130)을 패칭하는 과정을 포함하며, 이에 대한 설명을 하면 다음과 같다.
- [0092] 단계 S120는 상기 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)를 양자점 용액에 담지시켜 상기 산소 결핍부(121)에 양자점(130)을 패칭(patching)한다.
- [0093] 상기 단계 S120는 상기 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)에 과도하게 많이 형성된 산소 결핍부(121)에 의해 광 촉매(110)의 효율이 떨어지는 것을 방지하기 위해 광 촉매(110)에 형성된 산소 결핍부(121)의 일부를 양자점(quantum dot)(130)으로 패칭한다.
- [0094] 상기 양자점 용액은 양자점(130)이 분산된 용액이며, 예를 들어 양자점(130)이 물에 분산되어 상기 양자점 용액이 될 수 있다.
- [0095] 상기 양자점(130)은 산소 작용기(Oxygen functional group)를 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)는 과도하게 많이 형성된 산소 결핍부(121)에 의해 전자와 정공의 결합이 오히려 증가하고 산화 환원 반응이 잘 일어나지 않게 한다.
- [0097] 산소 작용기를 포함하는 양자점(130)은 불균일층(120)의 산소 결핍부(121)와 화학적으로 흡착되어 산소 결핍부(121)의 산소 결핍을 보충할 수 있는데, 이를 양자점(130)의 패칭이라 할 수 있다.
- [0098] 따라서, 산소 작용기를 포함하는 양자점(130)을 과도하게 많이 형성된 산소 결핍부(121)에 패칭하여 불균일층(120)에 산소를 보충함으로써, 전자와 정공의 재결합을 방지하고 전하 이동을 원활하게 하여 광 촉매(110)의 산화 환원 반응이 잘 일어나도록 할 수 있다.
- [0099] 실시예에 따라서는, 상기 양자점(130)은 탄소 질화물 양자점(Carbon nitrile quantum dot, CNQD) 또는 탄소 양자점(Carbon quantum dot, C-QD)일 수 있다.
- [0101] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 및 양자점인 CNQD로 패칭된 불균일층을 도시한 모식도이

다.

- [0102] 도 2를 참조하면, 정공(h)을 중심으로 양자점(130)을 패칭하기 전(before patched)인 불균일층(120)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>)과 양자점(130)인 CNQD를 패칭한 후(After patched)인 불균일층(120)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs)로 나누어 도시하였다.
- [0103] 상기 불균일층(120)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>)의 산소 결핍부(121)에 양자점(130)인 CNQD가 패칭되면 전하 이동 능력이 향상(enhance the charge transfer)될 수 있다.
- [0104] 도 2에서 CNQD로 패칭된 불균일층(120)을 확대 도시한 것을 참조하면, 불균일층(120)에 텅스텐 결핍부(V<sub>W</sub>)(122)와 산소 결핍부(V<sub>O</sub>)(121)가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 이때, 도 2에 도시된 O 원자(V)는 산소 결핍부(121) 주변의 산소 원자를, W 원자(V)는 텅스텐 결핍부(122) 주변의 텅스텐 원자를 의미한다.
- [0106] 상기 양자점(130)은 상기 양자점(130)이 상기 산소 결핍부(121)에 패칭되어 상기 광 촉매(110)의 효율 저하를 방지하기 위해 산소 작용기를 많이 포함하고 있는 CNQD일 수 있다.
- [0108] 다시 도 1을 참조하면, 상기 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)는 2시간 내지 4시간 동안 상기 양자점 용액에 담지될 수 있으며, 바람직하게는 3시간 동안 상기 양자점 용액에 담지될 수 있다.
- [0109] 상기 광 촉매(110)가 양자점 용액에 2시간 미만으로 담지되면, 광 촉매(110)의 산소 결핍부(121)에 양자점(130)이 충분히 패칭되지 않을 수 있다.
- [0110] 상기 광 촉매(110)가 양자점 용액에 4시간 초과하여 담지되면, 광 촉매(110)의 산소 결핍부(121)에 양자점(130)이 과도하게 패칭되어 산소 결핍부(121)의 수가 감소하게 됨으로써, 전자와 정공의 재결합이 발생하여 오히려 광 촉매(110)의 효율을 저하시킬 수 있다.
- [0111] 본 발명의 실시예에 따른 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)는 상온에서 상기 양자점 용액에 담지될 수 있다.
- [0113] 다시 도 1을 참조하면, 단계 S120은 다음과 같은 과정을 통해 제조된 CNQD와 같은 양자점(130)을 사용할 수 있다.
- [0114] 먼저, 요오드로 도핑된 탄소 질화물(bulk-iodined-doped carbon nitride)을 준비한 후, 멜라민 2g과 요오드산 1.5mL을 증류수 20mL와 에탄올 20mL에서 80℃ 조건으로 교반한 다음 용매인 증류수와 에탄올을 제거한 요오드로 개질된 멜라민을 준비한다.
- [0115] 상기 요오드로 개질된 멜라민을 아르곤 분위기 하에서 550℃에서 5시간 동안 탄화시킨다.
- [0116] 이후, 요오드로 도핑된 탄소 질화물 0.1g을 증류수에 첨가한 후 5분 동안 초음파 처리를 한다.
- [0117] 과산화수소 3mL가 상기 요오드로 도핑된 탄소 질화물에 첨가되고 테플론 반응기로 옮겨 180℃에서 12시간 동안 유지시킨 후, 상온으로 식히면 수분산된 CNQD를 얻을 수 있다.
- [0118] 수분산된 CNQD를 진공 건조시켜 CNQD 분말을 얻을 수 있다.
- [0119] 상기 양자점(130)을 제조하는 과정은 상술한 방법에 한정되지 않으며, 다양한 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0121] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양자점의 패칭에 따른 원자가 레벨의 변화를 도시한 모식도이다.
- [0122] 도 3을 참조하면, 기존 삼산화텅스텐(Pristine WO<sub>3</sub>)의 표면(order)의 원자가 레벨(1)은 DL-WO<sub>3</sub>와 DL-WO<sub>3</sub>/CNQD의 원자가 레벨에 비해 에너지가 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0123] 환원제 용액(Li/EDA)에 의해 기존 삼산화텅스텐이 환원되면서 불균일층(120)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>)이 형성되며, DL-WO<sub>3</sub>의 원자가 레벨(2)의 에너지가 기존 삼산화텅스텐(Pristine WO<sub>3</sub>)의 표면(order)의 원자가 레벨(1)보다 높아진 것을 확인할 수 있다.
- [0124] DL-WO<sub>3</sub>에 양자점(130)인 CNQD를 패칭(DL patching)하면 원자가 레벨(3)의 에너지가 DL-WO<sub>3</sub>의 원자가 레벨(2)의 에너지보다 높아진 것을 확인할 수 있다.

- [0125] 즉, 일반 광 촉매(110)보다 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)가 원자가 전자의 에너지가 더 크고, 불균일층(120)이 형성된 광 촉매(110)보다 양자점(130)이 패칭된 불균일층(120)-광 촉매(110)의 원자가 전자의 에너지가 더 큰 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 도 3에 따르면, 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)는 전하 분리가 용이하고 정공 이동이 뛰어남을 확인할 수 있다.
- [0127] 따라서, 양자점(130)이 패칭된 불균일층(120)-광 촉매(110)의 경우 원자가 전자의 에너지가 크기 때문에 산화 환원 반응이 잘 일어나 광 촉매(110)의 효율을 향상시킬 수 있으며, 상기 광 촉매(110)를 포함하는 광 전기 화학전지의 전지 효율도 향상시킬 수 있다.
- [0129] 다시 도 1을 참조하면, 단계 S130은 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)를 건조시켜 표면 처리된 광 촉매(110)를 수득한다.
- [0130] 본 발명의 실시예에 따른 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)는 50℃ 내지 150℃에서 건조될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 실시예에 따른 양자점은 열적 안정성이 있기 때문에, 건조 온도에 크게 영향을 받지 않는다.
- [0132] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매(110)의 표면에 형성된 불균일층(120)은 산소 분위기 하에서 고온 처리 시 산화 반응에 의한 재결정화 우려가 있다.
- [0133] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)는 진공 조건 하에서의 150℃ 이하의 온도에서 건조되는 것이 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 실시예에 따른 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)는 건조 온도에 의해 건조 시간이 제어될 수 있다.
- [0135] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)의 건조 온도가 낮으면 건조 시간을 길게, 건조 온도가 높으면 건조 시간을 짧게 설정할 수 있다.
- [0136] 실시예에 따라서, 양자점(130)이 패칭된 광 촉매(110)는 완전 건조를 위해 6시간 이상 건조될 수 있다.
- [0137] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법에 의해 제조된 광 촉매(110)는 과도하게 형성된 산소 결핍부(121)에 산소 작용기가 많은 양자점(130)을 패칭하여 전자와 정공의 재결합을 방지하여 산화 환원 반응이 잘 일어남으로써 광 촉매(110)의 효율 저하를 용이하게 방지할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매(110)를 포함하는 광 전기 화학전지는 광 촉매(110)의 효율 향상에 의해 전지 효율이 향상될 수 있다.
- [0139] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 광 전기 화학전지는 기존의 광 전기 화학전지에 비해 1.5배 성능이 향상될 수 있다.
- [0140] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광 전기 화학전지는 전하 이동 효율이 60%에서 90%까지 증가될 수 있으며, 이는 양자점(130)을 패칭함으로써 전하 이동이 촉진되었음을 의미한다.
- [0141] 본 발명의 실시예에 따른 광 전기 화학전지는 공지된 구조를 가질 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 본 발명의 실시예에 따른 광 전기 화학전지는 전하 분리 효율(charge separation efficiency,  $\eta_{sep}$ )이 80% 내지 90%일 수 있다.
- [0143] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광 전기 화학전지는 표면 전하 이동 효율(surface charge transfer efficiency,  $\eta_{trans}$ )은 80% 내지 90%일 수 있다.
- [0145] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법, 표면 처리된 광 촉매 및 이를 포함하는 광 전기 화학전지의 특성 및 효과를 증명하는 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 효과를 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것일 뿐, 본 발명의 하기 실시예 및 비교예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0147] [실시예]
- [0148] 1. 나노 다공성의 삼산화텅스텐( $WO_3$ ) 제조
- [0149] 먼저, 텅스텐 분말 0.9g을 과산화수소 10mL에 용해시킨 후 12시간 동안 교반하여 텅스텐 용액을 제조한다.
- [0150] 다음, 2-프로판올(2-propanol) 7mL와 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol) 8mL를 텅스텐 용액에 첨가한 후

24시간 동안 교반시켜 혼합 용액을 제조한다.

[0151] 다음, 상기 혼합 용액을 24시간 동안 교반하여 전구체 용액을 제조한다.

[0152] FTO(fluorine-doped tin oxide) 유리 기판 상에 상기 전구체 용액을 드롭 코팅(drop coating)한 후, 에탄올, 아세톤 및 증류수로 각각 10분 동안 초음파 처리하여 표면을 세척한다.

[0153] 황산 및 과산화수소를 7:3 부피비로 혼합한 혼합 용액에 전구체가 코팅된 상기 FTO 유리 기판을 10분 동안 담지시킨다.

[0154] 상기 FTO 유리 기판은 표면 특성 및 친수성을 향상시키기 위해 254nm 파장의 자외선을 15분 동안 조사시킨다.

[0155] FTO 기판을 평평한 탁자에 위치시킨 후 전구체 용액 30  $\mu$ L을 FTO 기판 상에 드롭핑하고 실온에서 30분 동안 자연 건조시킨다.

[0156] 자연 건조된 FTO 기판은 300℃, 400℃ 및 500℃에서 각각 30분 동안 어닐링시키고, 550℃에서 2시간동안 유지시켜 나노 다공성의 삼산화텅스텐( $WO_3$ ) 광 촉매를 제조한다.

## [0158] 2. 불균일층이 형성된 삼산화텅스텐(DL- $WO_3$ ) 제조

[0159] 15mg의 리튬 박막과 20mL의 EDA를 혼합하여 1mmol/mL의 용매화 전자 용액을 제조한다.

[0160] 다음, 상기 나노 다공성의 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 상기 용매화 전자 용액에 20초 동안 담지시켜 불균일층을 3nm의 두께로 형성한다.

[0161] 이때, 리튬 금속의 반응성을 위해 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스에서 상기 나노 다공성의 삼산화텅스텐을 용매화 전자 용액에 담지시킨다.

[0162] 이후, 불균일층이 형성된 삼산화텅스텐을 에탄올, 0.1M 염산 및 증류수로 여러 차례 세척하여 잔여 전자 및 리튬 염을 제거하고 진공 오븐에서 실온으로 건조시켜 삼산화텅스텐의 표면에 불균일층을 형성한다.

[0163] 이로써, 불균일층이 형성된 삼산화텅스텐(DL- $WO_3$ )을 제조한다.

## [0165] 3. 산소 작용기를 포함하는 CNQD 제조

[0166] 요오드로 도핑된 탄소 질화물(bulk-iodined-doped carbon nitride)을 준비한 후, 멜라민 2g과 요오드산 1.5mL을 증류수 20mL와 에탄올 20mL에서 80℃ 조건으로 교반한 다음 용매인 증류수와 에탄올을 제거한 요오드로 개질된 멜라민을 준비한다.

[0167] 상기 요오드로 개질된 멜라민을 아르곤 분위기 하에서 550℃에서 5시간 동안 탄화시킨다.

[0168] 이후, 요오드로 도핑된 탄소 질화물 0.1g을 증류수에 첨가한 후 5분 동안 초음파 처리를 한다.

[0169] 과산화수소 3mL가 상기 요오드로 도핑된 탄소 질화물에 첨가되고 테플론 반응기로 옮겨 180℃에서 12시간 동안 유지시킨 후, 상온으로 식히면 수분산된 CNQD를 얻는다.

[0170] 수분산된 CNQD를 진공 건조시켜 분말상의 CNQD를 제조한다.

## [0172] 4. CNQD가 패칭된 DL- $WO_3$ 제조(DL- $WO_3$ /CNQDs)

[0173] 0.1mg/mL로 수분산된 CNQD 용액에 DL- $WO_3$ 을 수직으로 3시간 동안 담지시킨 후 100℃의 진공 오븐에서 건조시킨다.

[0174] 상기 과정을 2회 반복하여 CNQD가 패칭된 광 촉매 DL- $WO_3$ (DL- $WO_3$ /CNQDs)을 제조한다.

### [0176] [비교예 1]

[0177] [실시예]에서의 나노 다공성의 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 광 촉매로 제조한다.

### [0179] [비교예 2]

[0180] [실시예]에서 나노 다공성의 삼산화텅스텐에 불균일층이 형성된 DL- $WO_3$ 을 광 촉매로 제조한다.



[0182] [비교예 3]

[0183] 삼산화텅스텐( $WO_3$ )에 불균일층을 형성하지 않는 것을 제외하고는, [실시예]와 동일한 방법으로 광 촉매  $WO_3/CNQD$ 를 제조한다.

[0185] [비교예 4]

[0186] 1. 초박막 탄소 질화물 나노시트(ultrathin carbon nitride nanosheets, CNSs)의 제조

[0187] 4.00g의 탄소 질화물 분말(yellow bulk carbon nitride), 52g의 98% 황산( $H_2SO_4$ ), 20g의 발연 황산(oleum)을 혼합한 후  $140^\circ C$ 에서 2시간 동안 교반하고  $170^\circ C$ 에서 3시간 동안 교반하여 혼합물을 제조한다.

[0188] 상기 혼합물을 자연 냉각시킨 후  $75^\circ C$ , 800mL의 증류수에 주입하여 혼합 용액을 제조한다.

[0189] 상기 혼합 용액에 85.58g의 1.6mol  $NH_4Cl$ 을 첨가한 후  $70^\circ C$ 에서 2시간 동안 교반시킨 후 필터링하여 잔여물을 제거한다.

[0190] 이후, 아이스 배쓰(ice bath)에 옮기고 1.5 시간 동안 교반시킨다.

[0191] 이후, 필터링, 증류수 및 에탄올 세척,  $60^\circ C$ 의 진공 건조를 거쳐 분말상의 CNS를 제조한다.

[0193] 2. CNS가 패칭된 DL- $WO_3/CNSs$  제조

[0194] CNQD 대신 CNS가 사용되는 것을 제외하고는, [실시예]와 동일한 방법으로 광 촉매 DL- $WO_3/CNSs$ 를 제조한다.

[0196] 상기 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 4를 정리하면 아래의 표 1과 같다.

[0197] [표 1]

구분	광 촉매 종류	DL 형성유무	패칭 여부	패칭 종류
실시예 (DL- $WO_3/CNQDs$ )	$WO_3$	O	O	CNQD
비교예 1 ( $WO_3$ )	$WO_3$	X	X	—
비교예 2 (DL- $WO_3$ )	$WO_3$	O	X	—
비교예 3 ( $WO_3/CNQD$ )	$WO_3$	X	O	CNQD
비교예 4 (DL- $WO_3/CNSs$ )	$WO_3$	O	O	CNS

[0198]

[0200] 특성 평가

[0202] 1. 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3의 형태학

[0203] 도 4a는 본 발명의 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐( $WO_3$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4b는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL- $WO_3$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이며, 도 4c는 본 발명의 비교예 3에 따른 CNQD가 패칭된 삼산화텅스텐( $WO_3/CNQDs$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4d는 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL- $WO_3/CNQDs$ )을 평면에서 촬영한 SEM 이미지이다.

[0204] 도 4a 내지 도 4d를 참조하면, 비교예 1 내지 비교예 3과 실시예의 광 촉매의 형상은 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0205] 즉, 광 촉매인 삼산화텅스텐에 불균일층을 형성하거나 양자점을 패칭해도 광 촉매의 형태에는 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0207] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 X-레이 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.

- [0208] 도 5를 참조하면, 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3의 그래프 개형, 즉 피크의 위치가 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [0209] 즉, 광 촉매에 불균일층이 형성되거나 양자점인 CNQD가 패칭되어도 삼산화텅스텐의 결정도 및 투명성에는 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0210] 그러나, 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3의 TEM 이미지를 확인한 결과, 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 질감은 차이를 가지는 것으로 확인되었다.
- [0212] 도 6은 본 발명의 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ )을 촬영한 고분해능 투과전자현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 이미지이다.
- [0213] 도 6을 참조하면, 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐은 0.37nm 및 0.38nm의 틸을 가지는 두 개의 평행한 주변부(parallel fringe)를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0214] 이는 단사정계의 삼산화텅스텐의 (200) 및 (002) 평면의 이론적인 격자 면간격과 매치된다.
- [0216] 도 7a는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $\text{DL-WO}_3$ )을 촬영한 HR-TEM 이미지이며, 도 7b는 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $\text{DL-WO}_3$ )을 확대 촬영한 HR-TEM 이미지이다.
- [0217] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 비교예 2에서 ~3.5nm 두께의 불균일층(disordered layer, DL)이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0218] 불균일층의 안쪽(즉, 광 촉매의 중심부를 향하는 방향)은 균일하고 평행한 주변부를 가지는 반면, 바깥쪽(즉, 광 촉매의 중심부 외측 방향)은 텅스텐 결핍부와 산소 결핍부에 의해 불균일한 격자를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0220] 도 8은 본 발명의 비교예 2에 따른 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $\text{DL-WO}_3$ )의 0-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS)의 수행 지점을 나타낸 HR-TEM 사진이다.
- [0221] 도 8을 참조하면, 산소 결핍부가 비교예 2에 따른 불균일층 형성에 얼마나 기여하는지 알아보기 위해 불균일층의 EELS 측정 지점을 a 지점, b 지점 및 c 지점으로 설정하였다.
- [0223] 도 9a는 도 8에서 a 지점에 대한 0-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 9b는 도 8에서 b 지점에 대한 0-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 9c는 도 8에서 c 지점에 대한 0-K 엣지(edge)의 전자 에너지 손실 분광(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0224] 도 9a 내지 도 9c를 참조하면, 530~540eV 부근에서 0 K-엣지 피크를 확인할 수 있으며, 전술한 도 8에 도시된 a, b, c 지점의 0 K-엣지의 강도(intensity)가 일정하지 못함을 보임으로써, 광 촉매의 표면에 불균일한 산소 결핍부가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0225] 즉, 불균일층의 안쪽에서 바깥쪽으로 갈수록 산소 결핍부의 수가 증가하는 것을 알 수 있으며, 불균일층의 안쪽보다 바깥쪽이 더 고르지 못한 것으로 보아 산소 결핍이 광 촉매의 표면의 균일성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.
- [0227] 도 10은 본 발명의 비교예 3에 따른 CNQD가 패칭된 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3/\text{CNQDs}$ )를 촬영한 HR-TEM 이미지이다.
- [0228] 도 10을 참조하면, 비교예 3에 따른  $\text{WO}_3/\text{CNQDs}$ 는 삼산화텅스텐의 균일한 표면으로부터 CNQD가 고립되어 패칭되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0230] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐( $\text{DL-WO}_3/\text{CNQDs}$ )을 촬영한 HR-TEM 이미지이다.
- [0231] 도 11을 참조하면, 실시예에 따른  $\text{DL-WO}_3/\text{CNQDs}$ 는 CNQD가  $\text{DL-WO}_3$ 의 표면에 매우 가깝게 접촉된 것으로 보이지만, CNQD는  $\text{DL-WO}_3$  표면에 연속적으로 패칭된 것을 확인할 수 있다.

- [0233] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 CNQD가 패칭된 불균일층(DL)이 형성된 삼산화텅스텐(DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs)을 촬영한 HAADF-STEM 이미지이다.
- [0234] 도 12의 동그라미 표시를 참조하면, 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs는 CNQD의 패칭으로 인해 삼산화텅스텐 표면의 산란 대조가 다양하여 서로 다른 로컬 밝기를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0235] 즉, 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>에 CNQD가 성공적으로 패칭되었음을 확인할 수 있다.
- [0237] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 CNQD를 촬영한 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.
- [0238] 도 13을 참조하면, CNQD의 크기 및 크기 분포가 균일한 것을 확인할 수 있다.
- [0239] 실시예에 따라 제조된 CNQD는 평균 ~4nm의 직경을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0241] **2. 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3의 원자 및 전자 구조**
- [0242] 도 14는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 텅스텐(W)의 L3-엣지(edge)에 대한 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼을 나타낸 이미지이다.
- [0243] 도 14를 참조하면, 10213eV에서 이른바 넓은 화이트 라인(white line, WL) 특성을 확인할 수 있다.
- [0244] 이는 텅스텐의 2p<sub>3/2</sub>오비탈에서 비어있는 텅스텐의 5d, 산소의 2p 합성 전도 밴드 상태로 전자가 이동하기 때문이다.
- [0245] 상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 WL 플롯 형상과 에너지 위치는 매우 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [0246] 이는 텅스텐-산소 결합이 변하지 않아 텅스텐 원자의 지역적인 전자 구조가 유사하기 때문이다.
- [0247] 그러나 도 14의 삽입 이미지를 참조하면, 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 해당하는 플롯이 미묘하게 다른 것을 확인할 수 있다.
- [0248] 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐은 실시예 및 비교예 2에 비해 더 높은 WL 강도를 가지는데, 텅스텐의 5d 오비탈이 가장 높은 산화 상태에 있기 때문이다.
- [0249] 비교예 2에 따른 DL-WO<sub>3</sub>은 실시예 및 비교예 1보다 낮은 WL 강도를 가지는데, 산소 결핍부로 인한 텅스텐의 더 낮은 평균 산화 상태 때문인 것으로 확인된다.
- [0250] 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs는 비교예 2에 비해 약간 큰 WL 강도를 가지는데, DL-WO<sub>3</sub>의 산소 결핍부가 CNQD에 의해 일부 채워졌기 때문인 것으로 확인된다.
- [0252] 도 15는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 k<sup>3</sup>-가중(k<sup>3</sup>-weighted) EXAFS(Extended x-ray absorption fine structure) 스펙트럼의 푸리에 변환을 도시한 그래프이다.
- [0253] 이때, 도 15의 x축은 에너지를 흡수한 원자와 이웃한 원자와의 거리인 래디얼 거리(radial distance)이고, y축은 푸리에 변환 규모(Fourier transform magnitude)로 해당 원자 간 거리를 가지는 이웃 원자의 수를 의미한다.
- [0254] 도 15를 참조하면, 1.0Å 내지 2.0Å에서 매우 강한 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0255] 이는 비교예 2에 따른 DL-WO<sub>3</sub>이 1.4Å에서 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐보다 더 낮은 배위수를 가지기 때문인 것으로 확인된다.
- [0256] 즉, 비교예 2는 산소 결핍부로 인해 비교예 1보다 불균일한 상태, 즉 불균일층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0257] 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs의 배위수는 비교예 2보다 조금 높지만 비교예 1보다 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0258] 이는 실시예가 CNQD의 패칭에 의해 더 적은 수의 산소 결핍부를 가지기 때문인 것으로 확인된다.
- [0259] 이러한 결과로 비추어 볼 때, DL-WO<sub>3</sub>에 CNQD를 그래프팅(grafting)하는 것은 산소 결핍부의 트랩 부위에 CNQD를



패칭하는 것으로 확인할 수 있다.

[0261] **3. 산소 결핍부에 패칭된 CNQD 관련**

[0262] 도 16은 본 발명의 실시예 및 비교예 4에 따른 CNQD 및 CNS의 산소(O) 원자의 1s 오비탈에 대한 고분해능 X선 광전자 분광(High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy, HR-XPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0263] 도 16을 참조하면, 비교예 4의 CNS보다 실시예의 CNQD가 더 많은 산소 작용기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0264] 이에 따라, 산소 작용기가 많아 음전하( $O^{-6}$ )를 가지는 CNQD는 불균일층의 산소 결핍부( $W^{+6}$ )와 결합될 수 있다.

[0266] 도 17은 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 텅스텐(W)의 4f 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프이다.

[0267] 도 17을 참조하면, 35.21eV 및 37.35eV에서 각각 텅스텐(W)의  $4f_{5/2}$  오비탈과 텅스텐의  $4f_{7/2}$  오비탈의 분리된 피크를 확인할 수 있다.

[0268] 비교예 2에 따른 DL-WO<sub>3</sub>의 텅스텐 4f 오비탈의 결합 에너지 그래프는 실시예, 비교예 1 및 비교예 3의 그래프와 반대로 이동된 것을 확인할 수 있다.

[0269] 이는 텅스텐의 상대적으로 낮은 산화 상태에서부터 방출된 광 전자에 의한 것으로 확인된다.

[0271] 도 18은 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 산소(O)의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프이다.

[0272] 도 18을 참조하면, 비교예 2에 따른 DL-WO<sub>3</sub>의 산소 1s 오비탈의 결합 에너지 그래프는 불균일층의 존재로 인해 텅스텐-산소 결합이 불완전하여 결합 에너지가 증가한 것으로 확인된다.

[0273] 즉, 비교예 2에 따른 DL-WO<sub>3</sub>의 텅스텐 4f 오비탈의 결합 에너지 그래프 및 산소 1s 오비탈의 결합 에너지 그래프의 이동은 산소 결핍부와 텅스텐 결핍부가 불균일층에 동시에 존재하는 것을 보여준다.

[0274] 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs의 그래프는 비교예 1에 따른 삼산화텅스텐 그래프보다 텅스텐 4f 오비탈 결합 에너지와 산소 1s 결합 에너지가 더 큰 값으로 이동되는 것을 확인할 수 있다.

[0275] 이는 CNQD가 더 강하게 전자를 끌어당기기 때문인 것으로 확인된다.

[0276] 비교예 3에 따른 WO<sub>3</sub>/CNQDs에서 텅스텐 4f 오비탈 결합 에너지와 산소 1s 결합 에너지 그래프가 거의 이동하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0278] 도 19a는 본 발명의 실시예 및 비교예 3에 따른 탄소(C) 원자의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 19b는 본 발명의 실시예 및 비교예 3에 따른 질소(N) 원자의 1s 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0279] 먼저 도 19a를 참조하면, 비교예 3에 따른 WO<sub>3</sub>/CNQDs의 탄소 1s 오비탈 영역에서의 세 가지 피크 중 284.6eV에서의 피크는 표면의 탄소에 의한 것으로 보이고, 285.8eV에서의 피크는 탄소-질소 그룹의 결합에 의한 것으로 보이며, 287.7eV에서의 피크는 방향족 고리인 질소-탄소-질소 결합에서 탄소의 sp<sup>2</sup> 오비탈에 의한 것으로 확인된다.

[0280] 상기 세 가지 피크를 제외하고 다른 두 피크는 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs가 될수록 양방향으로 이동되는 것을 확인할 수 있다.

[0281] 다음 도 19b를 참조하면, 실시예에 따른 DL-WO<sub>3</sub>/CNQDs의 그래프에서 더 높은 결합 에너지 값에 앞서 유사한 이동이 관찰될 수 있다.

[0282] 이는 불균일층과 불균일층에 흡착된 CNQD 간의 상호작용에 의한 것으로 확인된다.

[0283] 따라서, DL-WO<sub>3</sub>와 CNQD 간의 강한 상호작용은 CNQD의 친전자성 작용기와 산소 결핍부를 둘러싸는 텅스텐 원자에 기인한 것으로 확인할 수 있다.

[0285] **4. 광 전기 화학전지의 성능 평가**

- [0286] 도 20은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광 촉매를 포함한 광 전기 화학전지의 전류밀도를 도시한 그래프이다.
- [0287] 도 20을 참조하면, 0.5M 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 전해액에서 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광 전기 화학전지(PEC)의 광 전류 밀도를 측정한 결과, 비교예 1에 따른 PEC는  $0.94\text{mA}/\text{cm}^2$ , 비교예 2에 따른 PEC는  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 이며, 비교예 2에 따른 PEC의 개시 전위가 약 200mV 정도 음의 방향으로 이동된 것을 확인할 수 있다.
- [0288] 즉, 비교예 2에 따른 광 촉매인 DL- $\text{WO}_3$ 의 불균일층에 의해 광 전류 밀도가 비교예 1보다 매우 높아진 것을 확인할 수 있다.
- [0289] 실시예에 따른 PEC는 광 전류 밀도가  $3.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었는데, 이는 비교예 2에 따른 PEC보다 훨씬 높은 광 전류 밀도이다.
- [0290] 또한, 실시예에 따른 PEC는 개시 전위가 약 100mV 정도 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0291] 따라서, 실시예에 따른 광 촉매는 산소 결핍부에 패칭된 양자점에 의해 효율이 향상되어, 실시예의 광 촉매를 포함하는 PEC는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광 촉매보다 높은 광 전류 밀도를 가질 수 있다.
- [0293] 도 21은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 광자-전류 변환 효율(Photon to current conversion efficiency, IPCE)를 도시한 그래프이다.
- [0294] 도 21을 참조하면, 전반적인 파장대에서 실시예에 따른 PEC의 IPCE 값이 가장 큰 것을 확인할 수 있으며, 비교예 2, 비교예 1 순서로 IPCE 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0295] 즉, 실시예에 따른 광 촉매에서 산소 결핍부에 패칭된 양자점에 의해 효율이 향상됨에 따라, 실시예의 광 촉매를 포함하는 PEC 역시 광자-전류 변환 효율이 높아 전지 효율이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0297] 도 22는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 암전류 조건에서 전류 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0298] 도 22는 암전류 조건에서 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV) 곡선을 도시한 것이다.
- [0299] 도 22를 참조하면, 실시예 및 비교예 2에 따른 플롯의 개형이 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [0300] 이는 실시예에 따른 양자점인 CNQD가 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 기능을 가지지 않는 것을 의미한다.
- [0301] 실시예에 따른 PEC의 향상된 성능은 산소 결핍부에 양자점이 패칭되어 전하 캐리어 거동을 제어할 수 있기 때문인 것으로 확인된다.
- [0303] 도 23은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전하 분리 효율( $\eta_{\text{sep}}$ )을 도시한 그래프이며, 도 24는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전하 이동 효율( $\eta_{\text{trans}}$ )을 도시한 그래프이다.
- [0304] 도 23 및 도 24를 참조하면, 실시예에 따른 PEC의 전하 분리 효율은 비교예 1 및 비교예 2에 따른 PEC의 전하 분리 효율보다 훨씬 큰 값을 가지고, 실시예에 따른 PEC의 전하 이동 효율은 87%로 비교예 2에 따른 PEC의 전하 이동 효율인 60%보다 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0305] 도 23 및 도 24를 비교하였을 때, 실시예에 따른 PEC의 전하 분리 효율은 전하 이동 효율보다 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0306] 이는 실시예에 따른 양자점인 CNQD의 주요 역할이 DL- $\text{WO}_3$ 에서 전해액으로 정공을 전달하는 것이기 때문이다.
- [0308] 도 25는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2를 포함하는 광 전기 화학전지의 전류 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0309] 도 25를 참조하면, 실시예에 따른 PEC는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 PEC보다 더 큰 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 전류 밀도가 감소하는 폭이 가장 작은 것을 확인할 수 있다.
- [0310] 즉, 실시예에 따른 PEC는 전류 밀도가 거의 감소하지 않아 수명이 길고 우수한 내구성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

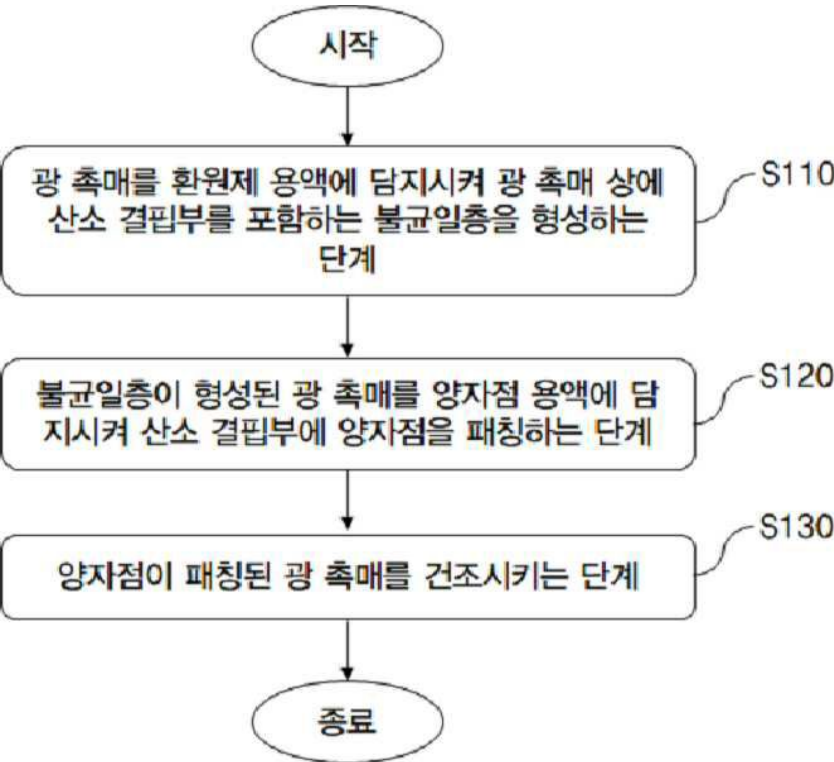
- [0312] 도 26은 본 발명의 실시예 및 비교예 1을 포함하는 광 전기 화학전지의 반응 시간에 따른 수소 기체( $H_2$ ) 및 산소 기체( $O_2$ ) 방출을 도시한 그래프이다.
- [0313] 도 26은 실시예 및 비교예 1에 따른 PEC의 반응 시간에 따른 광 전류-  $H_2/O_2$  전환 효율을 도시한 것이다.
- [0314] 도 26을 참조하면, 실시예에 따른 PEC는 광 전류를  $37 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 의 수소 기체와  $80 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 의 산소 기체, 즉 수소 기체와 산소 기체를 2:1 몰 비율로 전환하는 것을 확인할 수 있다.
- [0315] 비교예 1에 따른 PEC는 실시예에 따른 PEC에 비해 광 전류를 수소 기체 및 산소 기체로 전환하는 효율이 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0316] 따라서, 실시예에 따른 PEC의 전지 효율이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0318] 본 발명에 따른 광 촉매의 표면 처리 방법은 산소 결핍부를 포함하는 불균일층이 형성된 광 촉매에 양자점을 패칭하는 공정만으로도 광 촉매의 전하 이동 능력을 향상시킬 수 있으며, 이러한 광 촉매를 포함하는 광 전기 화학전지의 전류 밀도 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0320] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

#### 부호의 설명

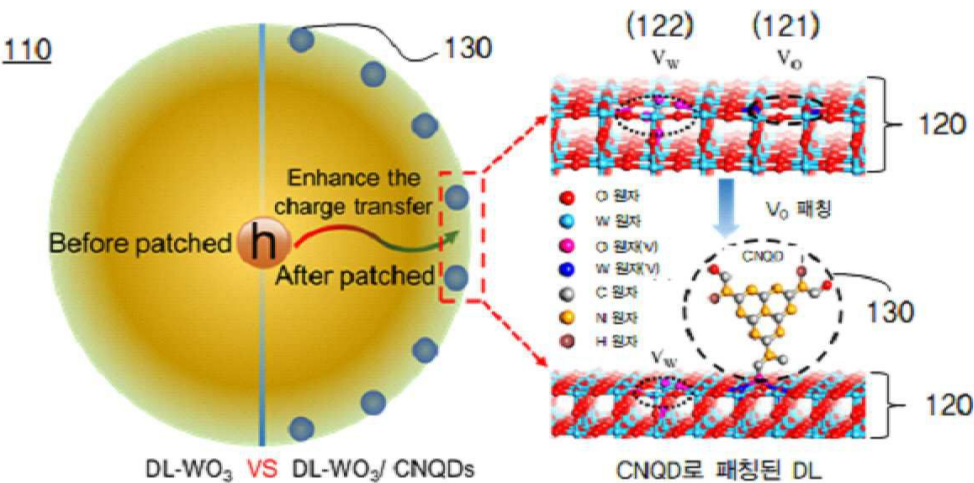
- [0322] 110: 광 촉매  
120: 불균일층  
121: 산소 결핍부  
122: 텅스텐 결핍부  
130: 양자점

도면

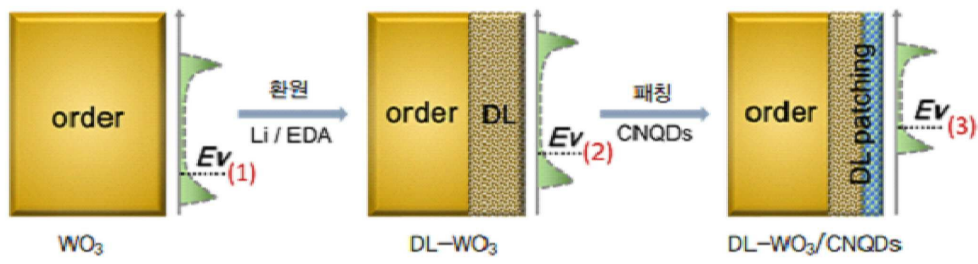
도면1



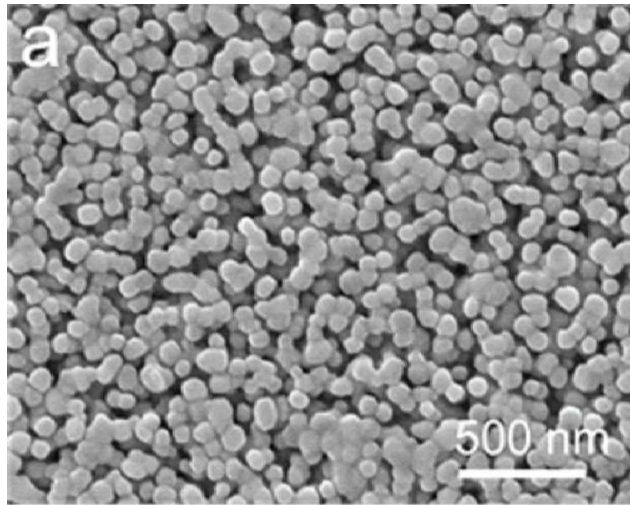
도면2



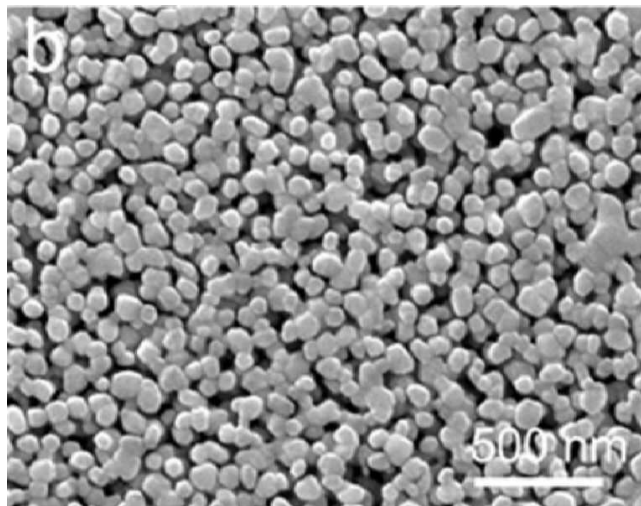
도면3



도면4a

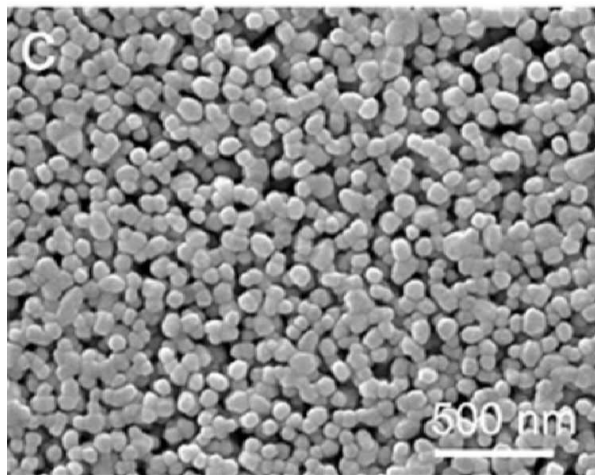


도면4b

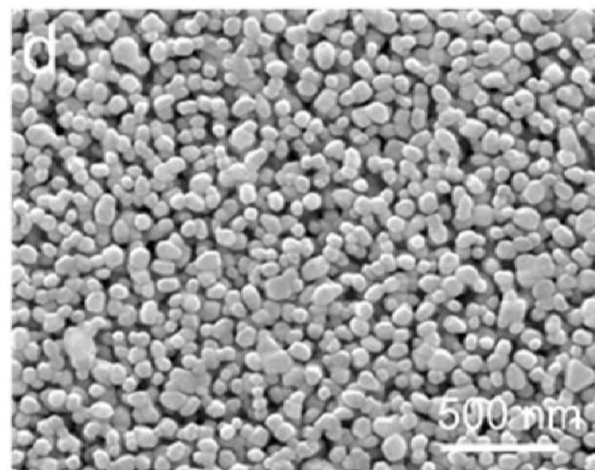




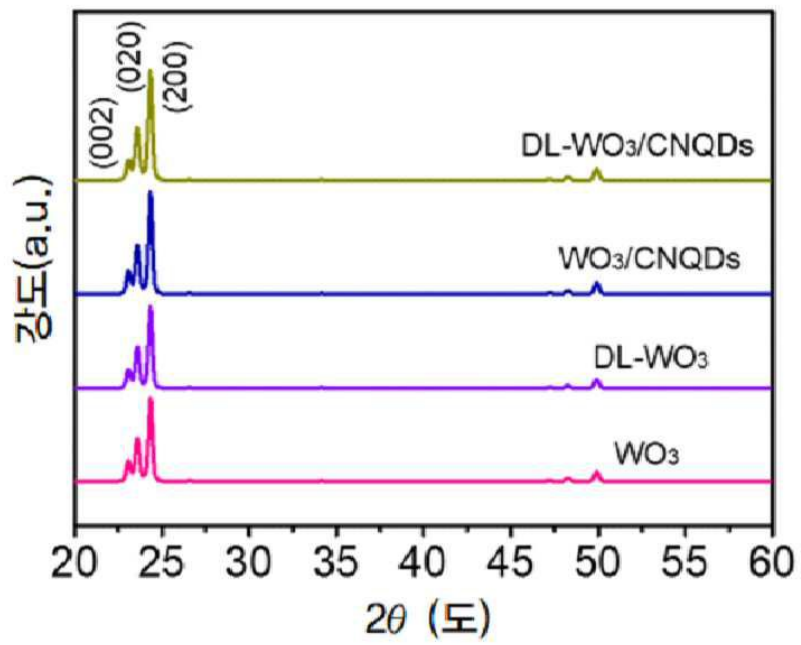
도면4c



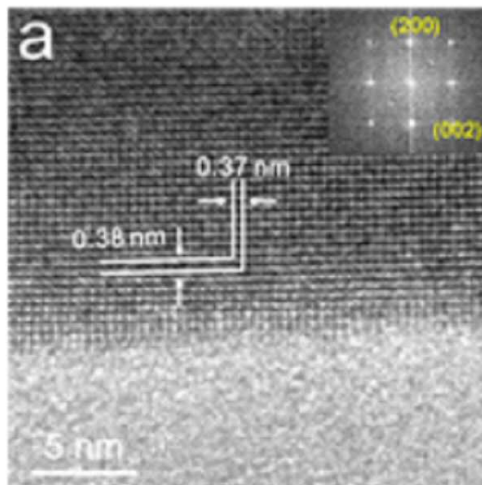
도면4d



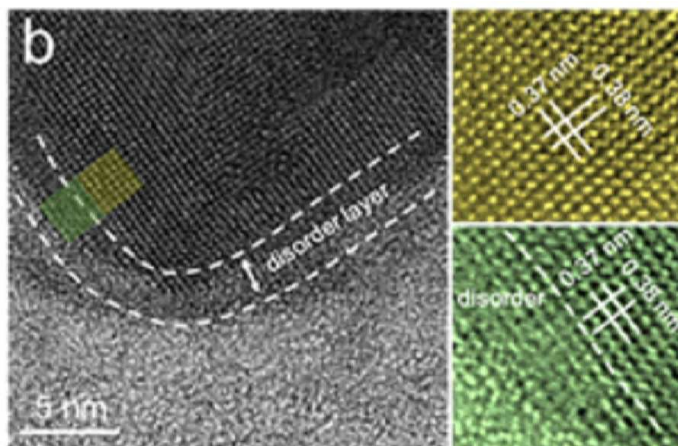
도면5



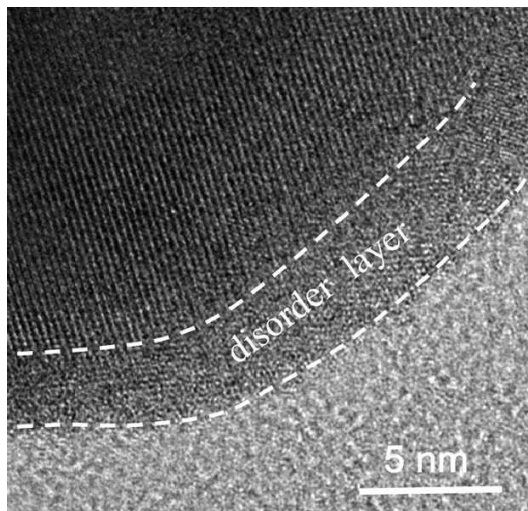
도면6



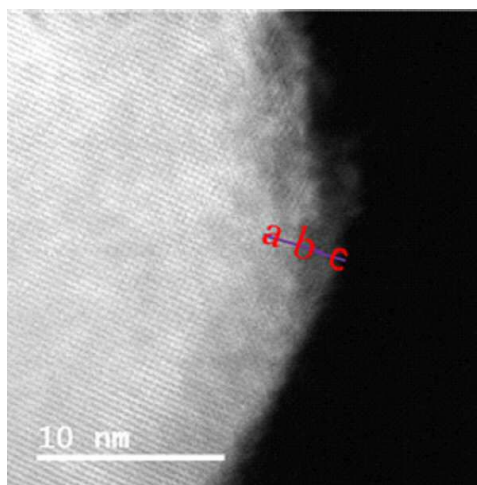
도면7a



도면7b

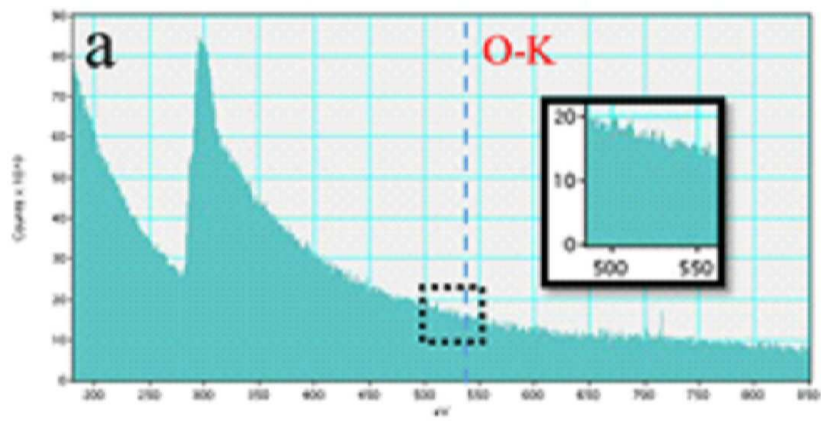


도면8

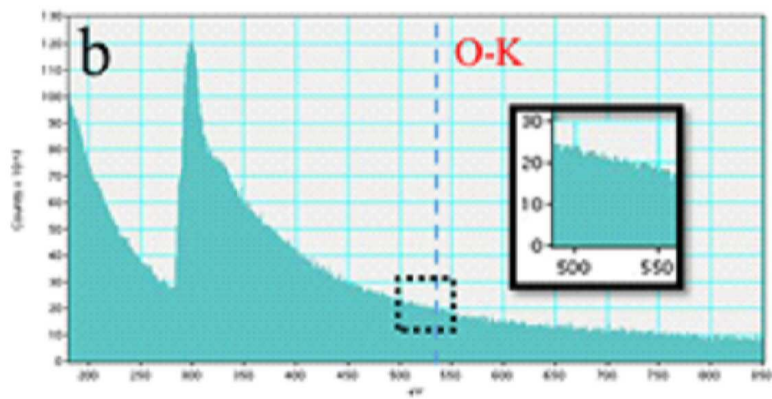




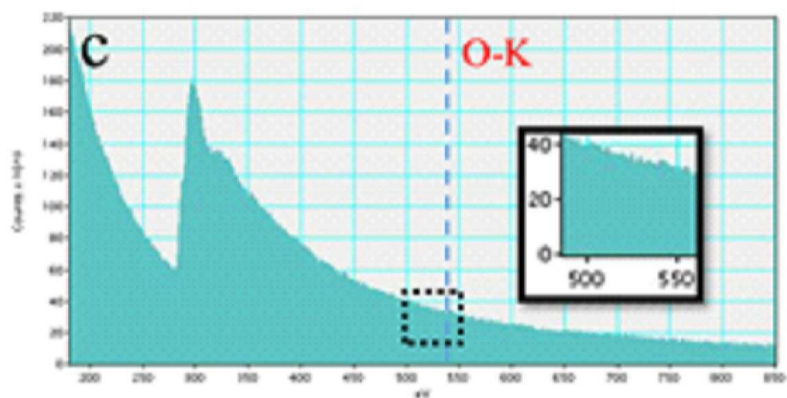
도면9a



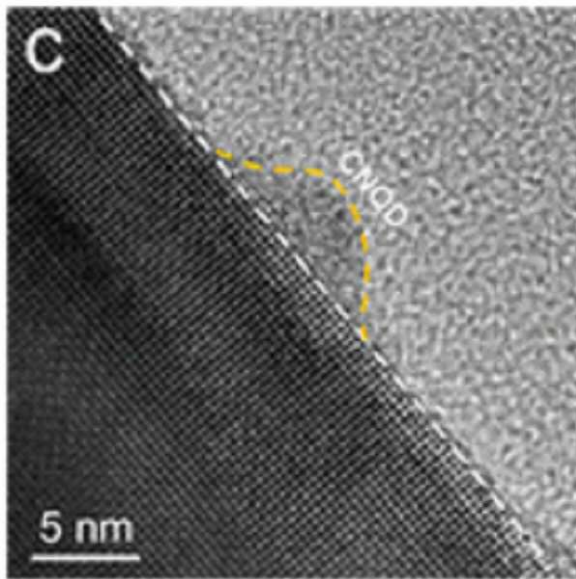
도면9b



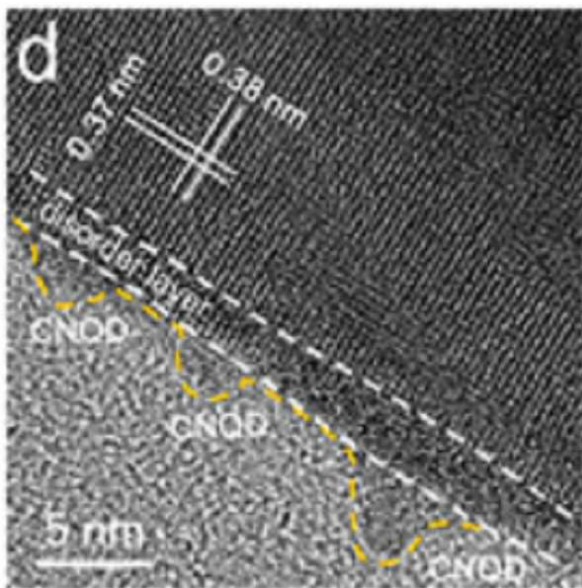
도면9c



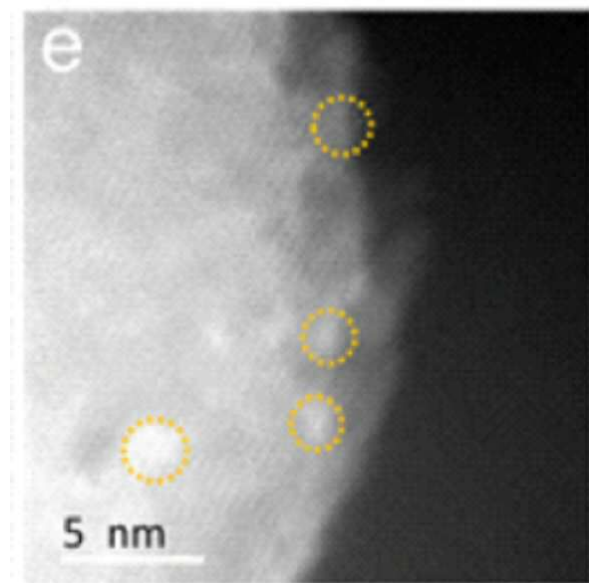
도면10



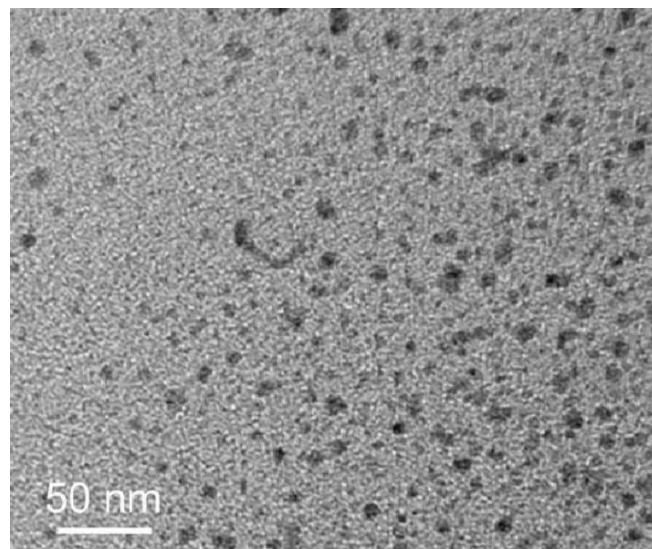
도면11



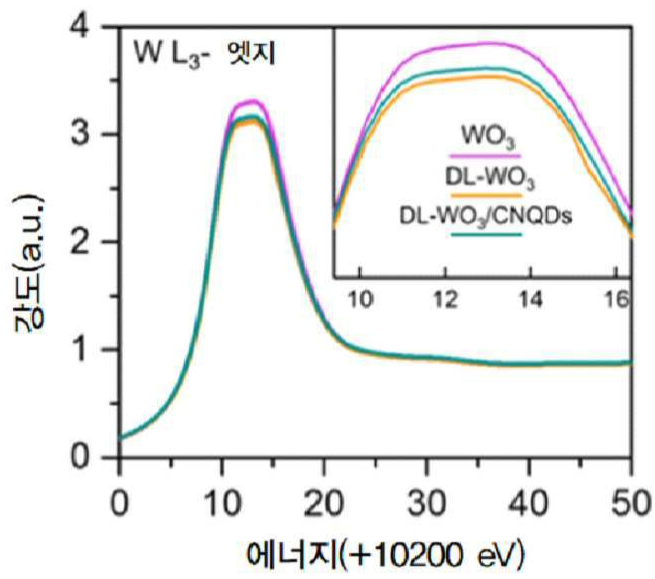
도면12



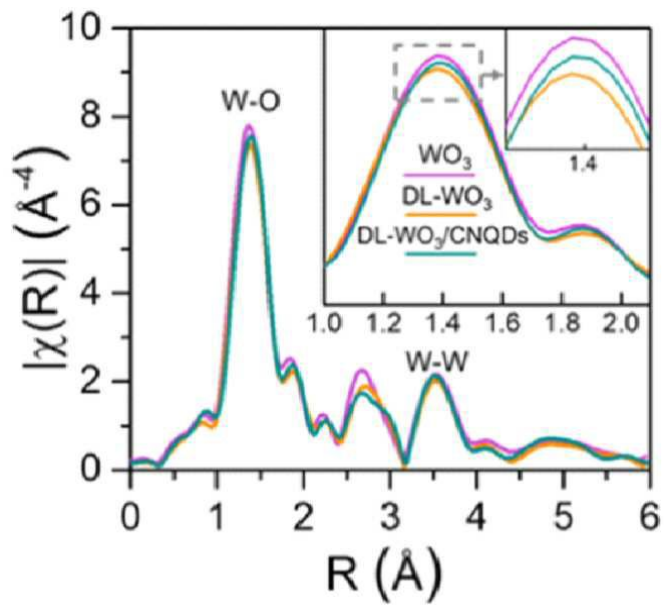
도면13



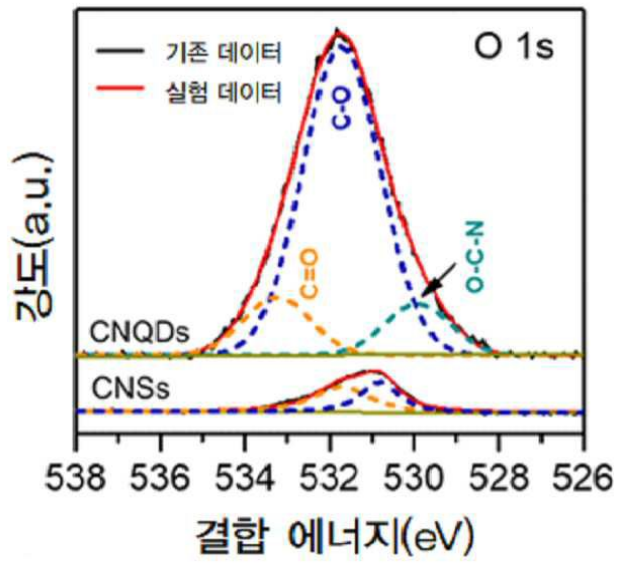
도면14



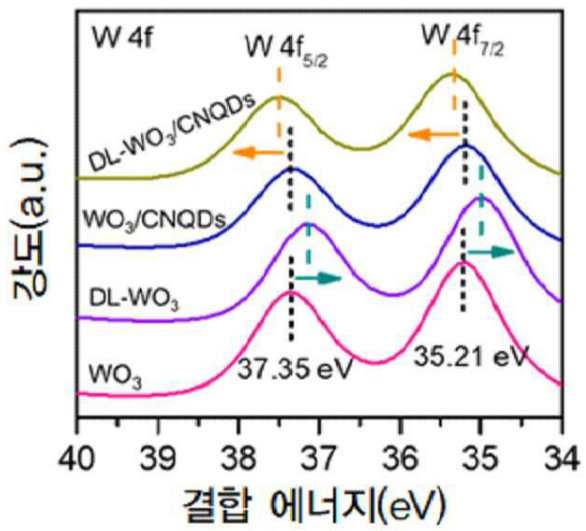
도면15



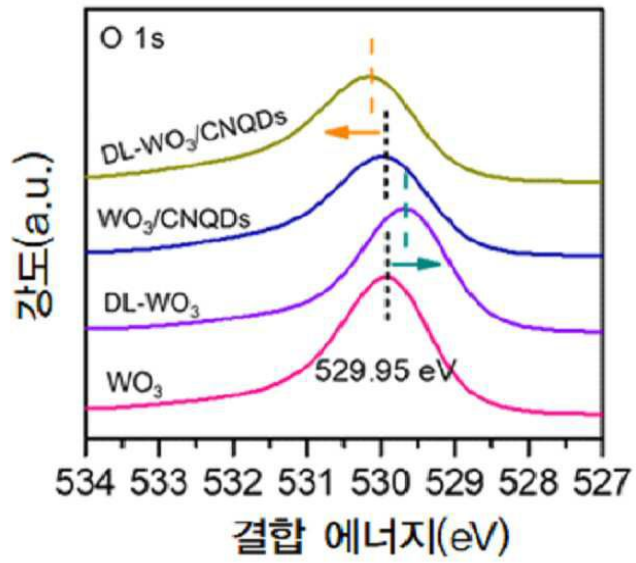
도면16



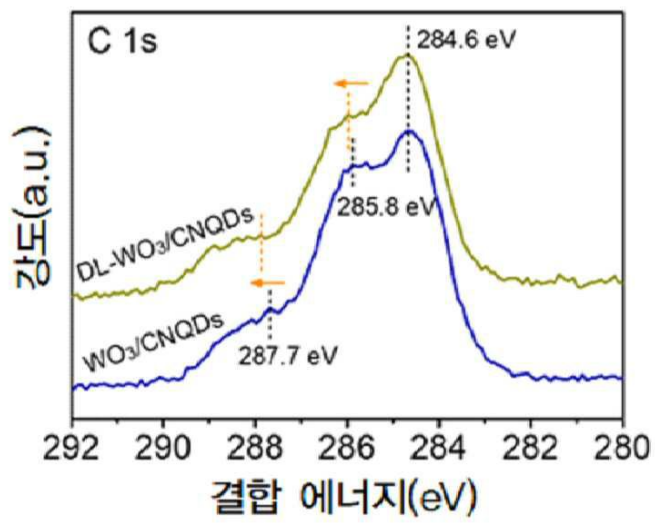
도면17



도면18

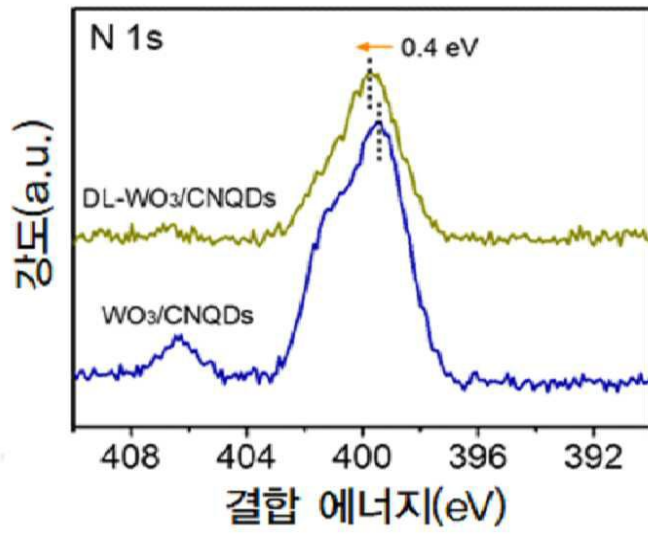


도면19a

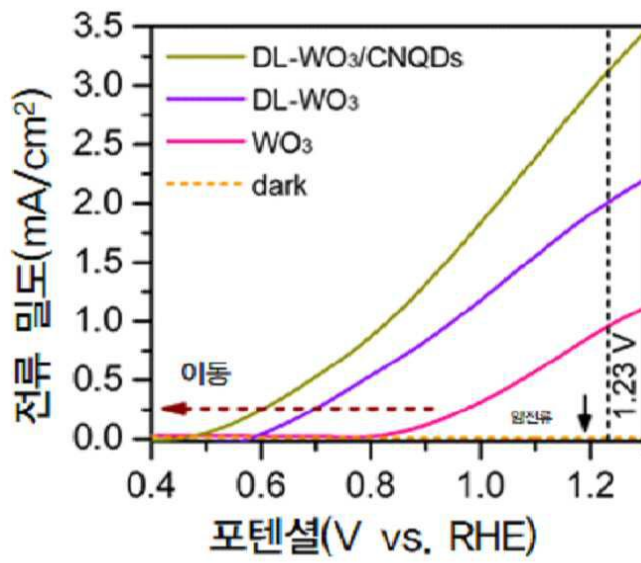




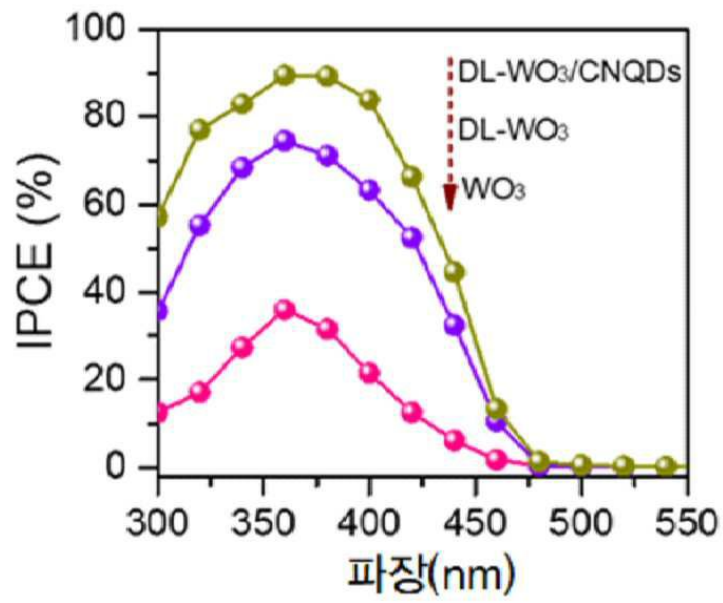
도면19b



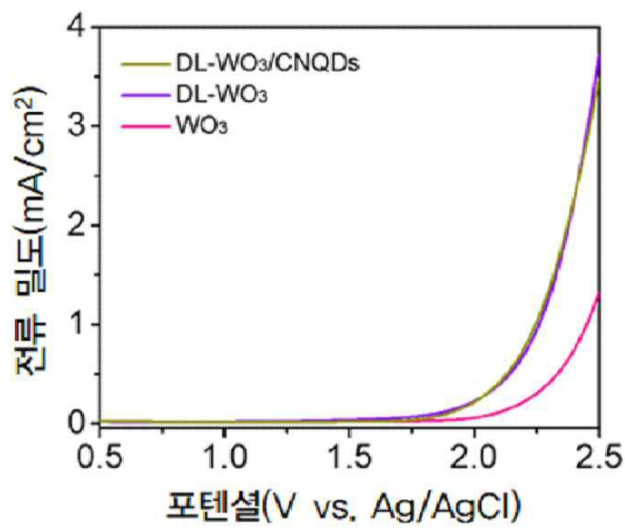
도면20



도면21

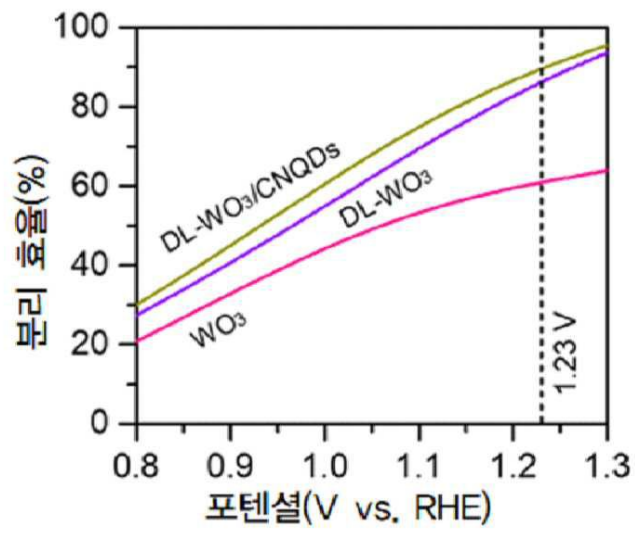


도면22

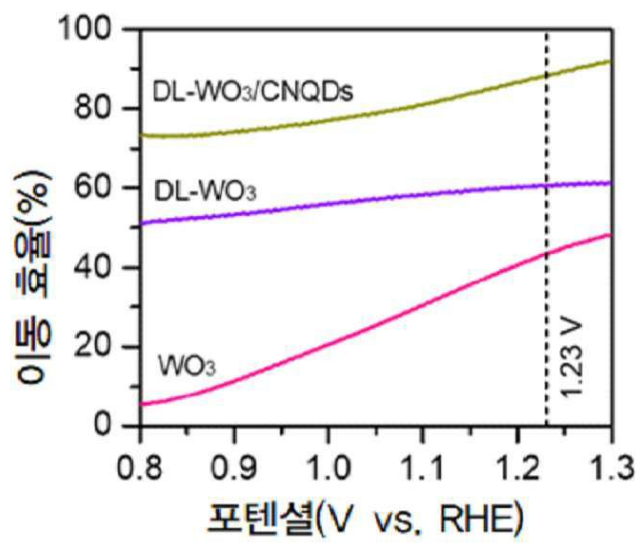




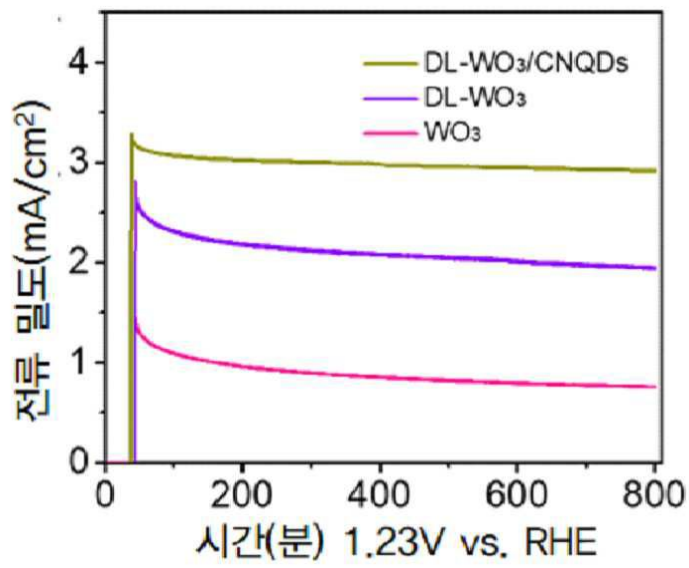
도면23



도면24



도면25



도면26

