



Bismuth Vanadate 기반 물분해 광전극

글 _ 이미경, 장호원
서울대학교 재료공학부

1. 서론

1.1. 물분해 광전극의 필요성

에너지는 국가 경제 발전의 절대적인 요소이자 원동력임을 우리는 지난 수 십 년간 보아왔다. 인류는 오랫동안 풍부하고 값싼 에너지의 혜택으로 풍족한 삶을 누려왔으나 그 결과, 한편으로는 지구온난화의 우려와 화석 에너지의 고갈 이후의 문제를 어떻게 해결할 것인가에 대한 과제를 안게 되었다. 지난, 1992년 “리우 세계 환경 정상 회의”에서 기후변화협약을 채택하여 지구온난화 방지를 위한 국제적 노력을 개시한 이래, 1997년 교토의정서에서 구체화 되었다. 이미 우리나라가 온실가스 배출국 10 위임을 감안할 때, 에너지 절약과 이산화탄소 분리 및 처리 등 온실가스 감축을 위한 노력을 지속하여야 함은 물론 탈 화석에너지를 위한 방안을 구체적으로 시행하여야

할 때이다.

화석 연료의 경제체제를 이끌어 온 석유의 공급이 수요를 못 따르는 시기가 현실로 나타날 것이라는 전망은 에너지 확보의 노력을 석유를 대상으로 하기보다는 이를 대체할 신에너지기술에 초점을 두어야 함을 의미한다.

요약하면 화석 연료는 고갈과 온실가스 배출이라는 문제를 안고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 지속 가능한 에너지원이 필요하다. 지속가능한 에너지원은 화석연료와 달리 매장량에 제한이 없어야 하고, 온실가스 배출을 최소화하여 환경오염을 문제를 유발하지 않아야 한다.

현재 석유경제체제를 대신할 대표적인 대안으로 주목 받고 있는 것은 바로 수소를 중심으로 한 경제체제이다. 수소는 연료전지 뿐 아니라 가스터빈, 연소기, 내연기관 등 매우 다양한 기기에 적용이 가능하며 이를 적용하기

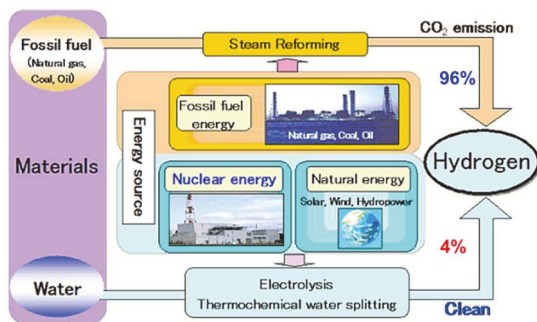


Fig. 1. 대체 에너지의 필요성.
(참조 : Japan Atomic Energy Agency)

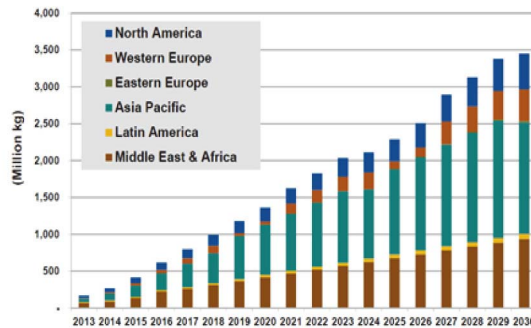


Fig. 2. 세계적인 수소 수요량.
(참조 : Navigant Research)



위해서는 경제적인 수소생산 기술이 뒷받침되어야 한다. 전 인류가 필요로 하는 에너지량의 1만 배에 달할 정도로 풍부한 태양광 에너지를 수소의 형태로 변환하여 이용한다면, 지구 온난화 및 대기 오염 방지에 지대한 공헌을 할 것이며, 사용 후에는 다시 물로 재순환되므로 자원 고갈의 우려가 없는 인류의 꿈인 것이다.

수소가 제 2의 대체 에너지원으로 주목 받는 것은 연료 사용시 이산화탄소의 배출이 없어 다른 에너지로의 전환이 쉽고 저장이 가능하며 장거리 운송이 용이하여 미래 지향적인 에너지로 평가 받고 있기 때문이다. 그러므로 수소를 효율적으로 생산, 저장, 이용하기 위한 연구가 세계적으로 활발하게 진행 중에 있다.

현재, 대부분의 수소의 생산은 화석 연료에 의존하고 있으며, 화석연료의 사용은 결국 온실가스의 배출 및 환경파괴를 초래하기 때문에 청정에너지원이라는 수식어에 어울리지 않게 된다. 화석연료 이외의 방법으로서 현재 가장 경제적이고 청정하게 수소를 생산할 수 있는 방법으로 광전기화학 시스템을 이용한 물분해가 주목을 받고 있다.

태양에너지원을 이용해 물을 직접적으로 광분해 하여 차세대 청정 대체에너지원인 수소로 전환하고자 하는 본 기술은 자연계의 광합성 현상을 그대로 모방하여 수소를 제조하는 가장 이상적인 환경 친화적 에너지 시스템 기술이자, 21세기에 확보해야 할 인류의 가장 필수적인 과학기술의 하나이다. 본 기술의 핵심은 물로부터 수소를 생산하는 광화학 반응의 효율을 극대화할 수 있는 새로운 광촉매 물질의 개발과 시스템 기술의 확보에 있다고

볼 수 있다. 화학연료로서의 개념에서 벗어나 청정 에너지원으로 수소를 활용하는 데에 있어 일차적인 문제는, 가장 경제성 있고 안전하게 수소를 제조하는 문제라고 할 것이며 본 광화학적 수소 제조기술은 이에 대한 가장 대안적인 기술이라고 할 수 있다.

1.2. 물분해의 원리 및 특성 평가

광전기화학적으로 수소를 생산하는 기술은 흔히 말하는 태양전지 시스템의 목적과 유사하지만, 광자에 의해 발생한 전자 정공쌍이 전기 생산을 유도하는 것이 아니라, 물의 산화·환원 반응을 통하여 수소와 산소기체의 발생을 유도한다는 것에 차이가 있다. 광전기화학적 셀은 기본적으로 반도체(양극)와 금속(음극), 전해질 이 3가지로 이루어져 있다. 반도체로 구성된 광전극에 밴드 갭(band gap) 이상의 에너지를 가진 광자(태양광 에너지)가 입사되면, 광전기효과에 의해서 반도체 내에는 전자·정공쌍(EHP)이 형성되며, 이 전자·정공 쌍들은 반도체-전해질 계면의 띠 굽음 현상(Band Bending)에 의해서 분리된다. 분리된 정공(h^+)은 반도체-전해질 계면에서 물을 산화시켜 양성자이온(H^+)을 생성하고, 산소기체(O_2)를 발생시킨다. 이와는 반대로 분리된 전자(e^-)는 외부회로를 따라 음극으로 이동하여, 전해질을 통해 이동한 양성자이온(H^+)을 음극-전해질 계면에서 환원시켜 수소기체(H_2)를 발생시킨다.²⁾

다음은 광전기화학적 셀에서의 물분해 반응식을 나타낸다.

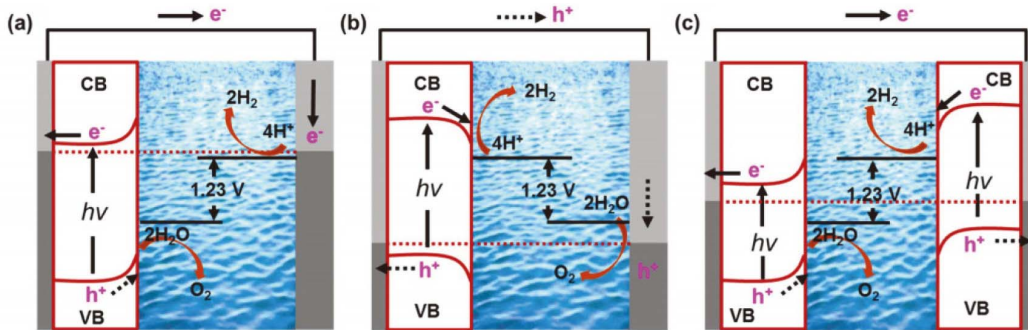
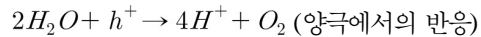


Fig. 3. 광전기화학적 셀의 물분해 (a) n형 반도체, (b) p형 반도체, (c) 적층형 pn 반도체.¹⁾

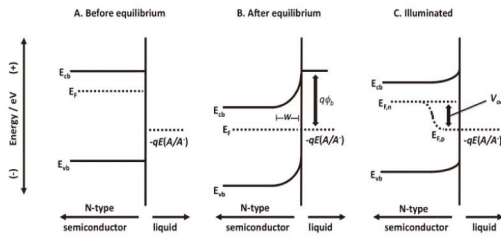
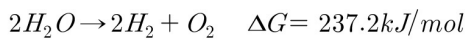


Fig. 4. n형 반도체의 밴드 구조 변화.²⁾



일반적인 n형 반도체를 이용한 물분해용 광전극의 원리를 자세히 살펴보고자한다.

n형 반도체를 용액 중에 넣으면 전극으로부터 용액으로 전하이동이 일어나 고액 계면 부근의 반도체 내 전하 밀도가 낮아지기 때문에, 표면으로부터 수백 nm에 걸쳐 정전하층(공간전하층 : space charge region)이 형성되고 이에 따라 전도대(conduction band)와 가전자대(Valence band)가 계면 구배를 갖는다. 이와 같은 상태의 반도체에 밴드 폭 이상의 에너지를 갖는 광을 조사하면 가전자대로부터 전도대로 전자가 여기 되지만 밴드 구배 때문에 전자는 내부로, 정공은 외부로 향하는 힘을 받는다. 그 결과, 전자와 정공의 분리가 효율적으로 일어나고, 광전극에서 생성된 전자는 도선을 통해서 상대전극에 도입되어 수소를 발생시킨다. p형 반도체의 경우, 이와 반대의 반응이 일어난다. 따라서 외부로부터 인가전압을 가하지 않고 물의 광분해를 진행하기 위해서는 반도체 촉매의 밴드 폭이 물의 전해전압(이론값 1.23 V)보다 커야 하고, 가전자대가 물로부터의 O₂ 발생전위보다 양의 위치에, 전도대가 H₂ 발생전위보다 음의 위치에 있어야 한다. 실제로 광촉매가 물분해 반응을 수행하기 위해서는 적어도 2.4 eV 정도 이상의 밴드갭 에너지를 가져야 하는 것으로 제안되었는데, 이는 물분해에 필요한 순 열역학적 에너지인 1.23 eV 이외에도 전자 정공의 흐름이나 물질 확산, 계면 반응 저항 등을 극복할 수 있는 추가적인 과전압이 제공되어야 하기 때문이다. 또한, 물분해 반응이 주로 강산 또는 강염기 용액에서 주로 일어나기 때문에 광촉매의 안정성이 보장되어야한다.²⁾

Fig. 5는 다양한 반도체 물질의 전도띠와 가전자대 띠의 물의 전해전압에 대한 상대적 위치를 나타내었다.³⁾

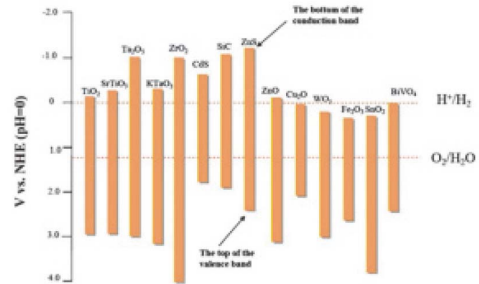


Fig. 5. 다양한 반도체의 밴드 구조 및 에너지.³⁾

광전기화학적 특성을 평가하는 가장 기본적인 방법은 입사된 광자를 전류로 변환하는 효율 즉, Incident Photon to Current Efficiency (IPCE)다. 이것은 파장의 함수로서 입사된 광자 수당 수집된 광전류를 의미한다.⁴⁾

$IPCE = EQE = \eta_{e^-/h^+} \eta_{transport} \eta_{interface}$ 이 효율에 영향을 미치는 인자는 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 광화학반응의 진행으로 나눌 수 있다. 1차에는 광의 흡수에 의한 전자와 정공의 생성, 전자와 정공의 분리와 재결합, 전자 및 정공과 기질과의 반응이 있고, 후자에는 1차 과정에서 생성된 중간체의 표면반응(환원 생성물과 산화생성물의 반응 및 이온의 이동) 및 생성물의 탈리 과정이 있다. 1차 과정에는 반도체의 밴드 폭과 위치, 전하의 농도, 공간전하층의 상태, 불순물과 격자결함 농도, 금속과의 접합 상태(장벽의 유무) 등이 관계가 있다. 또한, 2차과정은 전기화학반응에 관여하는 이온의 이동도나 전해질의 종류 등과 관련되어 있다.⁴⁾

1.3. 광전극으로서의 bismuth vanadate (BiVO₄)

현재 광전기화학 셀을 이용한 물분해에 대한 연구는 활발하게 진행되고 있다. 그러나 현재까지 보고된 TiO₂, Fe₂O₃와 같은 n형 반도체를 이용한 물분해의 효율은 이론적인 값에 비해 매우 낮다.⁵⁾

물분해에 사용하기 위한 광전극은 몇 가지 기준을 만족해야하는데, 현재까지는 이러한 모든 기준을 만족하는 물질이 발견되지 않았다.

n형 반도체를 물분해 광전극으로 활용하기 위해서는

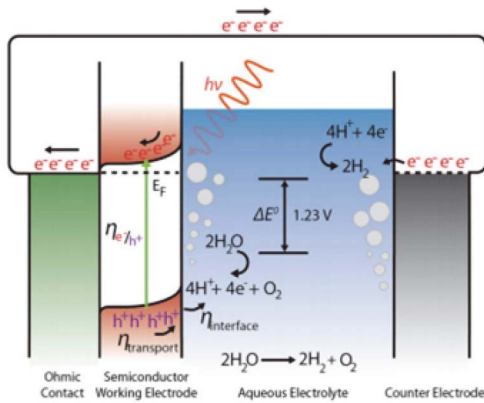


Fig. 6. 광화학적 셀 내에서의 물 분해 반응 및 효율에 영향을 미치는 인자.

다음과 같은 기준에 부합해야한다. 먼저, 태양광을 흡수하여 효율적으로 전자와 정공을 발생시킬 수 있도록 작은 밴드 갭 에너지를 가져야한다. 두 번째로 물의 산화반응에 필요한 충분한 과전압(overpotential)을 형성할 수 있도록 가전자대가 양의 위치를 가져야한다. 또한, 형성된 전자와 정공의 재결합을 억제하고 효과적으로 분리 및 이동이 가능해야한다.⁵⁾

위에서 언급한 조건들을 고려했을 때, 다양한 n형 반도체 중에서 현재, 가장 주목받고 있는 물질 중 하나는 BiVO₄이다.

Kudo *et al.*에서 처음으로 물분해용 광전극으로 BiVO₄를 사용한 것을 보고하였다.

이 물질은 2.4 eV의 밴드갭 에너지를 가질 뿐 아니라,

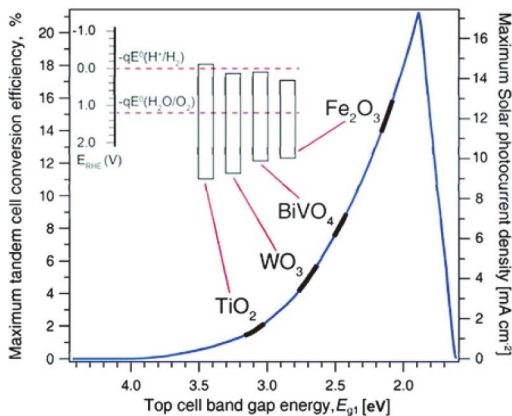


Fig. 7. n형 반도체의 광 변환 효율 최대값.⁵⁾

가전자대의 위치가 Reversible Hydrogen Electrode(RHE)에 대하여 2.4 eV에 위치하기 때문에 빛이 조사되면, 정공이 물을 산화시키기 위한 충분한 과전압을 제공할 수 있다. 또한, 전도대가 수소의 형성을 위한 에너지 레벨과 매우 가깝게 위치하고 있어 가시광 영역의 빛을 효율적으로 흡수 할 수 있다. 그리고 BiVO₄의 전자와 정공의 유효 질량이 다른 n형 반도체에 비해 상대적으로 가벼워 전하의 이동 속도를 높일 수 있다. 이 뿐 아니라, 물분해를 위한 전해질 내에서 안정하게 존재할 수 있다. 그러나 현재까지 BiVO₄ 기반 광전극의 경우, 이론적인 값에 근접한 효율을 보고한 연구 결과가 없다. BiVO₄의 경우, 전자의 전달 속도가 느릴 뿐 아니라, 형성된 전자와 정공의 재결합이 발생하는 문제 및 표면에서의 산화반응이 느리다는 한계를 지니고 있다. 그러므로 이러한 한계를 개선하기 위해 물질의 형태를 제어하거나 다른 성질을 지닌 물질과의 이형접합 구조체 형성, 도핑 및 산소 발생을 위한 촉매 사용과 같은 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{6,7)}

본고에서는 물분해용 광전극에 사용하기 위한 BiVO₄의 전자, 결정 구조 및 합성 방법에 대해 서술하고자 한다. 또한, BiVO₄ 광전극의 물분해 효율을 저하시키는 주요 요인과 이를 개선하기 위한 최근 연구 결과 및 전망에 대해 중점적으로 서술하고자 한다.

2. 본론

2.1. BiVO₄의 결정 구조 및 전자 구조

이번 절에서는 BiVO₄의 결정 구조 및 전자 구조 및 구조에 따라 광전기화학적 특성에 어떻게 영향을 미치는지에 대해 서술한다. 결정 및 전자 구조에 대한 이해는 BiVO₄의 광전기화학적 성질을 향상시키기 위한 효율적인 방안을 찾기 위해 매우 중요하다.

BiVO₄는 크게 단사정과 정방정 두 가지의 결정 구조로 이루어진다. 일반적으로 단사정의 결정구조를 가진 경우, 정방정에 비해 광촉매 성질이 우수하다고 알려져 있다. 그 이유는 구조에 따른 밴드갭 에너지의 차이로 설명할 수 있다. 즉, 단사정과 정방정의 결정구조를 지닌

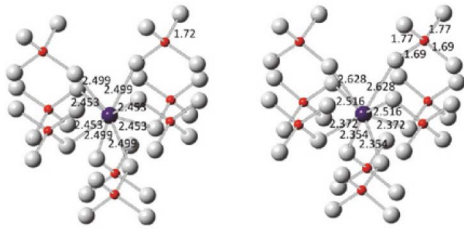


Fig. 8. BiVO₄ 결정 구조 (정방정, 단사정).⁷⁾

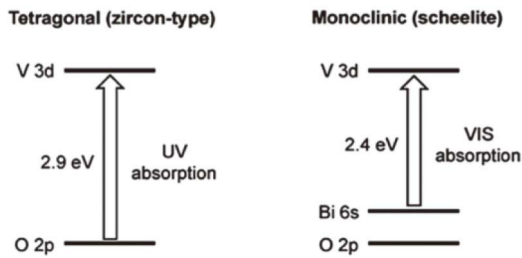


Fig. 9. BiVO₄ 결정구조에 따른 밴드 구조⁷⁾

BiVO₄는 각각 2.4 eV, 2.9 eV의 밴드갭 에너지를 가진다. 각 구조의 밴드구조는 Fig. 9과 같다.⁷⁾

정방정에 비해 단사정의 결정 구조로 이루어진 경우 비스무스 6s 레벨이 산소 2p 레벨 위에 형성이 되어, 밴드갭 에너지가 줄어들기 때문에 전하가 이동되는 메커니즘의 차이가 발생한다. 또한, 단사정의 경우 구조 내에서 비스무스 이온의 뒤뜰린 정도가 정방정보다 크게 된다. 이는 국부적인 분극을 형성하여 전자와 정공의 분리에 영향을 미치고 결과적으로는 광전기적 성질에 영향을 미치게 된다.⁷⁾ 그러므로 단사정의 구조를 갖는 BiVO₄ 광전극의 형성이 필수적이다.

2.2. 합성 방법

이 절에서는 물분해 광전극에 이용되는 BiVO₄를 합성하는 대표적인 몇 가지 방법에 대해 서술하고자한다.

2.2.1. 용액합성법

현재까지 가장 일반적으로 사용되는 방법 중 하나는 금속유기증착법이다. 이는, 비스무스와 바나듐 이온을 포함하는 유기금속물질을 용액에 녹인 뒤, 이를 스펀코팅이나 스프레이 기법을 통해 전도성이 있는 기판 위에 증

착하는 기술을 말한다. 이 방법에 사용되는 스펀코팅의 경우, 조성 조절 및 도핑 물질의 첨가가 용이하다는 이점을 지닌다.⁸⁾ 또한, 화학적 용액 성장법이 있다. 이는 기판이 용액 속에 담긴 채로 석출 반응이 일어나 기판 위에 형성되는 방법이다. 이외의 방법으로는 수열합성법 및 드롭 캐스팅(drop casting) 등이 있다.⁹⁻¹¹⁾

2.2.2. 전기화학적 합성법

전기화학적 합성법은 용액을 이용한 합성법 중 하나로써 최근에 가장 많이 이용되는 방법이다. 이 방법은 일반적으로 작업 전극(working electrode), 상대 전극(counter electrode), 기준 전극(reference electrode)이 용액 속에 놓인 상태에서 이온과 분자들이 전기화학 반응에 참여하는 것이다.⁵⁾ 작업 전극에서 산화 환원 반응이 일어나게 되고 이는 표면 위에 원하는 물질을 증착하게 한다. 처음으로 전기화학적 합성법을 이용한 그룹의 경우, 비스무스 금속이 코팅된 백금전극의 양극 산화로 인해 발생한 비스무스 이온과 바나듐이온을 포함한 용액 내에서의 석출 반응으로 인해 BiVO₄를 형성하였다.¹²⁾

최근에는 전기적 증착법(electrodeposition)을 이용하여 우수한 효율을 지닌 나노구조체를 형성한 것과 정전기적 분무법을 이용하여 기둥 모양의 나노 구조체의 BiVO₄를 합성한 연구가 보고되었다.^{13,14)}

2.2.3. 기타

위에서 서술한 방법 이외에 진공 상태에서 원하는 비율로 비스무스와 바나듐 이온을 조정하여 증발법을 통해 동시에 증착하는 것이 있다. 산소와 같은 기체가 반응 가스로서 반응이 일어나는 장비 안에 주입되는 경우가 있으며, 일반적으로 BiVO₄에 다른 물질을 도핑하기 위한 방법으로 사용되고 있다.¹⁵⁾

2.3. 광전기화학적 특성

서론에서 언급했듯이 BiVO₄는 물 분해를 위한 광전극에 사용할 수 있는 물질 중에서 가장 주목 받는 물질이다. 그러나, 현재까지 보고된 광전기화학적 효율은 매우 낮다. 전자와 정공의 재결합, 낮은 전도도 그리고 물의



산화 속도가 느린 것이 효율 저하의 주요 요인이다.⁶⁾ 최근에 이러한 한계를 개선하기 위한 다양한 연구가 보고되고 있다. 이번 절에서는 BiVO₄의 효율 증진을 위한 각각의 전략들과 이에 따른 결과를 소개하고자 한다.

2.3.1. 형상 제어 기술

대부분의 반도체 재료는 다결정으로 이루어져있기 때문에 입자의 크기, 모양, 입자 간계면 성질이 계면 에너지 및 전하 이동에 큰 영향을 미친다. 그러므로 BiVO₄의 형상 제어는 광전기화학적 특성의 향상을 위한 중요한 요소이다.¹⁶⁾

다공성의 BiVO₄를 합성할 경우, 부피당 표면적을 매우 높여 공핍층(depletion layer)의 부피를 증가시키고 소수 전하의 이동 거리를 감소시킬 수 있기 때문에 전자와 정공의 재결합을 감소시킬 수 있다. 그러나, 표면적의 증가는 동시에 표면 결함이나 결정립계를 증가시키고 결정성을 저하시키는 문제가 있다.¹⁵⁾ 그러므로 긍정적인 효과를 극대화 할 수 있도록 형상 제어를 최적화 할 필요가 있다.

Choi *et al.*은 새로운 방식의 전기적 증착법을 이용하여 다공성의 BiVO₄를 합성하였다. 2차원 결정구조에서 열처리를 통해 1마이크로 이하의 빈 공간을 둥근 형태의 3차원의 다공성 결정구조를 형성하였다. 다공성의 BiVO₄는 1.23 V vs. RHE에서 2 mA/cm² 수준의 광전류 값을

얻었고, 이는 지금까지 보고된 다른 처리가 되지 않은 BiVO₄ 중에서 가장 우수한 특성 값이다.¹⁷⁾

이외에도, Yu *et al.*은 나노캐스팅법을 통해 다공성의 BiVO₄를 형성하여 기존의 특성에 비해 매우 향상된 결과를 얻었다.¹⁷⁾ 또한, Pilli *et al.* 그룹은 계면활성제를 이용한 금속유기증착법을 통해 메조포러스한 구조를 형성하였고 우수한 효율을 얻었다. 위에서 언급한 연구 결과는 전극과 전해질 사이의 계면 특성을 개선하고, 전자와 정공이 확산해야하는 거리를 줄임으로써 BiVO₄의 특성을 기존보다 향상시킬 수 있었다.¹⁹⁾

또한, 다양한 나노 구조체의 형성을 통해 표면적을 증가시켜 광전극의 특성을 향상시키는 연구들이 보고되고 있다. 현재까지 형태 제어를 통해 나노로드, 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트 등과 같은 다양한 BiVO₄ 나노 구조체 합성 및 이에 따른 광전기화학 특성의 향상과 이와 관련된 주목할 만한 결과들이 계속적으로 보고되고 있다. 특히, 1차원의 나노 구조를 가지는 단결정의 BiVO₄를 형성한다면 소수 전하가 전극과 전해질의 계면까지 이동해야 하는 거리가 줄어들기 때문에 전하의 이동 특성 및 재결합 문제를 해결할 수 있다.¹⁶⁾

Tada *et al.* 그룹에서 처음으로 폴리에틸렌글리콜을 이용하여 BiVO₄ 나노로드를 합성하였고,²⁰⁾ Yu *et al.*에서 템플레이트가 필요 없는 용매 열 합성법(solvothermal)을 이용하여 BiVO₄ 나노 튜브를 형성하였다. 또한, Xie *et al.*은 새로운 합성 방법을 통해 직경 5 nm, 두께가 1 nm인 튜브를 합성한 결과 흡수스펙트럼에서의 블루시프트가 발생했다.⁹⁾ 최근에는 스프레이법을 이용하여 기둥 모양의 나노구조를 형성하여 효율을 증가시킨 연구가 보고되었다. 이외에도 자가정렬법을 이용한 나노구조체의 형성 등 다양한 연구들이 진행되고 있다. 이러한 연구들은 공통적으로 정공과 전자의 분리 및 이동을 용이하게 하고 빛이 흡수되는 정도를 증가시킴으로써 광전기화학적 특성이 향상된 결과를 얻었다.²¹⁾

이외에 형태를 제어하는 또 다른 방법으로는 반응에 참여하는 결정면을 조절하는 것이 있다. 결정면에 따라 열역학적, 동역학적 특성이 달라지기 때문에 광 변환 효율에 상당히 큰 영향을 미친다.²²⁾ 그러므로 물분해 반응

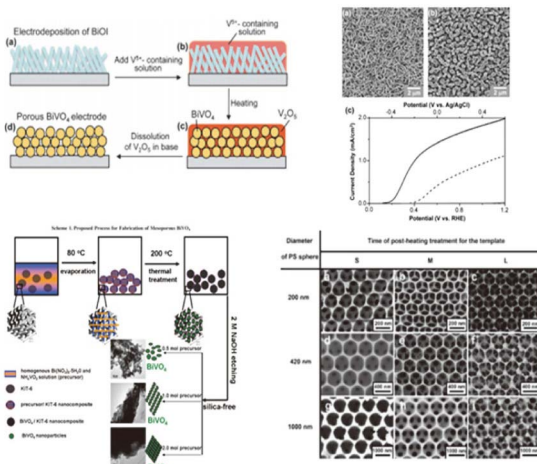


Fig. 10. 다공성 BiVO₄의 합성 및 특성.^{17,18)}

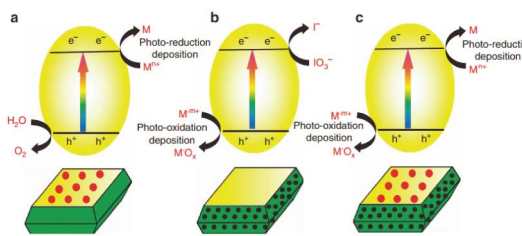
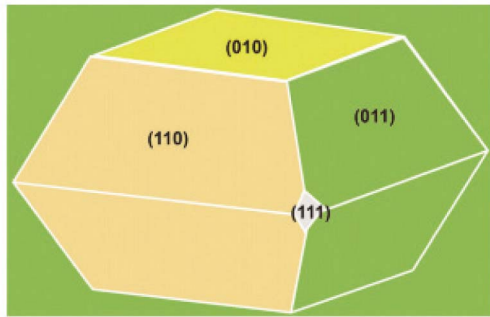


Fig. 11. BiVO₄ 결정면에 따른 비교.^{22,23)}

이 효율적으로 일어날 수 있는 면을 가진 BiVO₄의 합성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. BiVO₄의 경우, 10면체의 결정 구조를 갖고 그 중에서도 (010)면이 가장 높은 활동도를 갖는다. 다른 면들과는 달리 전하의 이동 속도가 빠르고 물의 흡착이 용이할 뿐 아니라 산소 생산을 위한 포텐셜 에너지가 낮기 때문이다. 그 예로 Xi et al. 는 수열합성법을 이용하여 (001) 면을 갖는 BiVO₄를 합성하여 기존에 비해 향상된 광 변환 효율을 얻은 결과를 보고하였다.^{22,23)}

2.3.2. 접합 구조

다른 n형 반도체 또는 전도성이 있는 다른 물질과의

접합은 광자의 흡수, 전자와 정공의 분리 및 이동을 향상시킬 수 있는 주요 전략 중 하나이다. 이번 절에서는 BiVO₄ 기반 접합 구조의 합성 및 특성에 대해 서술하고자 한다.

BiVO₄ 기반 이종접합 구조를 이루는 물질 중에서 가장 활발하게 연구되는 것은 산화텅스텐(WO₃)이다. WO₃은 n타입 반도체 중에서 상대적으로 안정한 물질일 뿐 아니라, 전도대가 + 0.42 V vs. RHE에 위치해 있기 때문에 BiVO₄의 전도대로부터 전자의 주입이 용이한 이점을 지닌다.²⁴⁾

Chatchai et al. 은 스피노코팅을 이용하여 BiVO₄/WO₃ 이종접합 구조를 형성하였고, WO₃의 유무에 따라 광전류 값이 10배 이상 차이가 나는 결과를 얻었다.²⁵⁾ 이는 전자와 정공이 분리되는 효율의 증가와 관련된다. 또한, Hong et al.은 WO₃의 유무에 따른 광전기화학적 특성을 비교하기 위한 다양한 실험 결과를 보고하였다. 두 개의 물질이 가진 한계를 보완하여 광 변환 효율의 증가된 정도를 IPCE, 광전류, 임피던스 측정을 통한 결과로 나타내었다.

WO₃과 BiVO₄를 특성을 비교하면, WO₃이 더 높은 광전류와 IPCE 값을 가지고, BiVO₄의 전하 이동 저항이 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나, 이종 접합 구조를 형성하게 되면, 전하 이동 저항의 값이 WO₃과 유사해지고 효율적으로 광자를 흡수할 수 있게 되어 광전류와 IPCE 값이 증가하게 된다.²⁴⁾

Guo et al.은 용매 열 합성법과 스피노코팅을 이용하여 위와 동일한 이종접합 구조를 형성한 결과, 각각의 물질에 비해 광전환 효율과 광안정성이 향상됨을 확인하였다.²⁶⁾

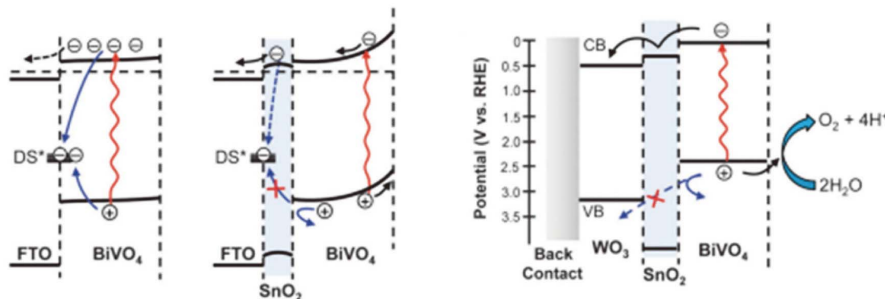


Fig. 12. FTO/BiVO₄, FTO/SnO₂/BiVO₄, WO₃/SnO₂/BiVO₄ 밴드 구조 및 물 분해 반응 메커니즘.³⁰⁾



특 집 ■ ■ ■ 이미경, 장호원

그리고 Pihosh *et al.*은 경사각 증착법과 스퍼터링을 통해 나노로드의 WO₃에 BiVO₄가 매우 얇게 덮힌 구조를 형성하였다.

최적화된 구조의 경우, 1.23 V vs. RHE에서 약 2 mA/cm²의 광전류 값을 갖는다. 이 결과는 매우 얇은 BiVO₄ 내에서 전하의 분리가 빠르게 일어나고 전자와 정공의 재결합이 상당히 감소함으로 인한 것이다. 또한, 나노 구조체의 형성을 통해 BiVO₄의 광학 두께(optical thickness)를 증가시켜 입사광의 흡수를 효율적으로 증가시킨 결과이다.

이 후, Yang *et al.*은 코어 쉘 BiVO₄/WO₃ 나노와이어를 합성하여 빛 흡수 및 전하의 분리 효율을 향상시켰고, 그 결과 3.1 mA/cm²의 광전류 값을 얻었고 또한, 300-450 nm 파장 영역에서 IPCE 값이 60 %까지 증가하였다.²⁶⁾

Park *et al.*은 나선형 모양의 나노구조체인 WO₃에 BiVO₄를 데코레이션하여 1.23 V에서 약 5.35 mA/cm²으로 현재까지 가장 우수한 광전류 값을 얻었고, IPCE 값 또한 매우 증가하였다. 이러한 결과는 빛의 산란, 전하의 분리 및 이동이 효율적으로 일어남으로 인해 나타났다.²⁸⁾

WO₃ 이외에도 BiVO₄와 이종접합 구조를 형성할 수 있는 물질은 매우 다양하다.

SnO₂도 대표적으로 사용되는 물질 중 하나이다. Liang *et al.*은 분무 열분해(spray pyrolysis) 장치를 이용하여 BiVO₄와 SnO₂ 이종접합 전극을 형성하였다. SnO₂의 유무에 따라 IPCE 값이 수 배 이상 차이가 발생하는데 이는, SnO₂가 두 물질의 계면으로의 정공의 이동을 억제하여 FTO에 존재하는 결합에서의 전자와 정공의 재결합의 감소로 인한 것이라고 설명하고 있다.²⁹⁾

이종접합 뿐 아니라, 2개 이상의 물질을 접합한 연구도 보고되고 있다. 최근에 Satio *et al.*은 BiVO₄/SnO₂/WO₃ 구조를 형성하였다. 이종접합의 경우보다 세 개의 물질을 접합한 경우에 더욱 더 향상된 광전류 값을 얻었다. SnO₂의 가전자대가 매우 양의 값을 가지기 때문에 BiVO₄ 내에서 생성된 정공이 SnO₂를 가로 질러 WO₃으로 이동할 수 없다. 그러므로 각각의 계면에서의 전자와 정공의 재결합을 상당히 감소시키는 효과가 있다.³⁰⁾

지금까지 n형 반도체 사이의 접합에 대해서만 소개했으나, 최근에는 p형 반도체와 접합에 대한 연구도 진행되고 있다.

p타입 반도체와 n형 반도체가 접합하게 되면, 전자와 정공의 확산으로 인한 공간전하영역이 형성되고 이로 인해 내부 확산 전위가 생긴다. 빛이 조사되면 전극 내에서 형성된 전하들이 내부 확산 전위로 인해 빠르게 분리가 되어 전자는 n형 반도체의 전도대로, 정공은 p형 반도체의 가전자대로 이동한다. 그 예로, Long *et al.*은 산화코발트(Co₃O₄)와의 pn접합을 통해 광전류가 향상된 결과를 얻었다. 그러나 Co₃O₄의 밴드 갭 에너지가 2.07 eV로 BiVO₄에 비해 작은 값임에도 흡수 스펙트럼의 변화가 없었다. 이러한 결과를 통해 저지는 Co₃O₄는 주로 산소를 발생시키는 촉매 역할을 한다고 보고했다.³¹⁾ 또 다른 예로 Wang *et al.*은 BiVO₄ 표면 위에 산화구리 나노입자를 형성하여 pn 접합을 이루었다.³²⁾

반도체 뿐 아니라, 최근 그래핀 옥사이드나 탄소 나노튜브와의 접합에 대한 다양한 연구가 보고되고 있다. 이러한 물질들은 탄소사이의 sp² 혼성화로 인한 비편재화된 전자들이 충분하기 때문에 접합 구조를 형성하였을 때 전자의 이동을 용이하게 할 수 있기 때문이다. 최근에 BiVO₄의 전자 전달 능력을 향상시키기 위해 그래핀 옥사이드와 BiVO₄가 분산된 용액에 빛을 조사한 뒤, FTO 위에 떨어뜨려 광전극을 형성하였다. 이를 통해 기존에 동일하게 합성한 BiVO₄에 비해 매우 향상된 광전류 값을 얻었다. 이외에도 다층벽 탄소나노튜브와의 접합 구조를 통해 광 변환 효율이 향상된 결과가 보고되었다.³³⁾ 다층벽 탄소나노튜브가 전자 이동 매개체로서의 역할을 했기 때문이다. 그러나, 탄소로 이루어진 물질은 후 열처리가 어려워 부착력이 감소하는 문제가 있다. 탄소 계열의 물질이 BiVO₄와 결합하면 전하가 분리되는 능력이 향상되는 것은 분명하므로 한계를 개선하기 위한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

2.3.3. 도핑

도핑은 물질에 불순물을 첨가하는 것으로 에너지 밴드 구조와 전하 운반자인 전하에 중요한 영향을 미친다. 매

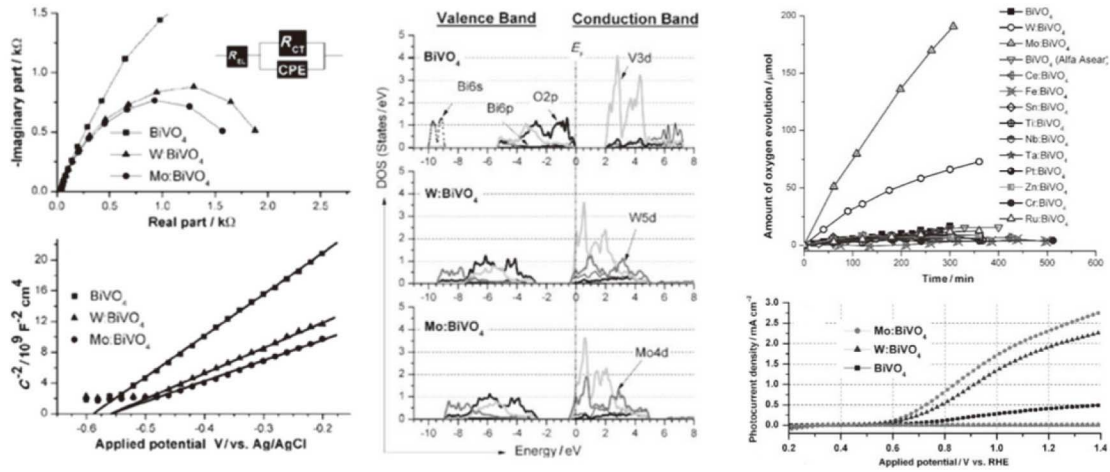


Fig. 13. 다양한 금속 이온을 첨가했을 때, BiVO₄ 광전극의 특성 비교³⁴⁾

우 적은 양의 불순물을 첨가하는 것으로도 반도체의 전기적, 광학적 성질을 상당히 변화시킬 수 있다. 도핑의 종류나 정도에 따라서 에너지 밴드 구조와 위치를 변화시키는 것도 가능하다.

도핑은 기본적으로 물질의 전하밀도를 증가시키게 되는데, 이는 전극의 광전기 화학적 성질에 몇 가지 영향을 미치게 된다. 먼저, BiVO₄의 페르미 레벨을 RHE 기준으로 할 때, 음의 방향으로 이동시킴으로 인해 BiVO₄의 페르미 레벨과 전해질의 산화환원 전위의 차이가 커져서 공간전하영역에서의 밴드 밴딩을 형성한다. 그러므로 공간전하영역에서 형성되는 전기장의 값이 증가하므로 전자와 정공의 분리를 효율적으로 할 수 있게 된다. 그러나, 도핑 농도가 적정 값을 넘어서면, 오히려 공간전하영역의 너비를 감소시키는 문제가 있다. 그러므로 물질마다 전자와 정공의 분리 효율을 극대화 할 수 있는 적정 농도를 찾는 것이 중요하다. 두 번째는 전기적 전도도를 증가시키는 효과가 있다. 전기전도도의 증가는 전하의 이동속도가 증가하는 것을 의미한다. 도핑에 의한 전하의 이동하는 능력의 향상은 빛을 조사하는 방법(front illumination, back illumination) 에 따른 특성 차이로 확인할 수 있다. BiVO₄ 일반적으로 back side illumination의 경우, 더 우수한 광 특성을 가진다는 연구들이 계속적으로 보고되고 있다. 이는 BiVO₄가 전자의 이동속도가 느리다

는 것을 의미한다.⁶⁾

이번 절에서는 BiVO₄의 광전기화학적 특성의 향상을 위한 다양한 도펀트 중에서도 가장 활발하게 연구되고 있는 텅스텐(W)과 몰리브덴(Mo)의 역할 및 효과에 대해 중점적으로 소개하고자 한다.

BiVO₄의 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 도펀트를 찾기 위한 다양한 연구들이 보고되었다. 그 중에서도 Lee *et al.*은 12개(Mo, W, Ti, Cr, Fe, Zn, Nb, Ru, Pt, Sn, ce, Ta)의 금속 이온을 동일한 농도로 BiVO₄에 첨가하여 가시광 영역에서의 물분해 특성 및 각각의 이온이 BiVO₄의 효율에 미치는 영향에 대해 분석한 결과를 보고하였다. 몰리브덴과 텅스텐 이외의 다른 이온들은 BiVO₄의 특성에 전혀 영향을 주지 않거나, 오히려 저하시키는 결과를 보여주었다.(Fig. 13) 그러므로 텅스텐과 몰리브덴이 어떠한 방식으로 BiVO₄의 광 특성을 향상시키는지에 대한 추가적인 분석을 시행하였다. 매우 적은 양을 첨가했기 때문에 밴드 갭 에너지 및 빛을 흡수하는 정도에는 차이가 없었지만, 임피던스 분석을 통해 전극과 전해질 계면에서 발생하는 저항이 매우 감소한 것을 확인하였다. 또한, 전하의 농도가 1.6-2 배 이상 증가된 결과를 보여주었다. 동일 조건에서 합성된 3가지 경우에 대해서 1.23 V에서 광전류 특성을 비교하였다. 몰리브덴이 첨가 된 경우, 2.38 mA/cm², 텅스텐 도핑의 경우, 1.9



mA/cm^2 , 첨가되지 않은 BiVO_4 의 경우 0.42 mA/cm^2 의 광전류 값이 보고되었다. 더 정확한 비교를 위해 IPCE 분석을 시행하였고, 위 결과와 동일하게 폴리브덴이 첨가되었을 때, 가장 우수한 특성을 보여주었다. 이는, 바나듐 자리를 폴리브덴과 텅스텐이 치환하여 전하의 밀도를 높였을 뿐 아니라, BiVO_4 의 결정 구조를 변화시켜 내부에 국부적인 전기장을 형성하여 전하의 이동을 용이하게 했기 때문이다. 또한, 폴리브덴이 첨가된 경우에 전도대에서의 상태 밀도가 더 높았을 뿐 아니라, 바나듐의 자리를 치환할 수 있는 확률이 더 높기 때문에 텅스텐에 비해서 더욱 효율적인 도펀트로서 사용될 수 있었다. 폴리브덴이 첨가된 BiVO_4 의 효율을 좀 더 개선하기 위해서는 표면 위에 존재하는 폴리브덴 산화물과 같은 전자와 정공의 재결합을 촉진할 수 있는 원인을 제거할 필요가 있다.³⁴⁾

이외에도 Ye *et al.*은 SECM 방법을 이용하여 다양한 금속(W, Fe, B, Cu, Zn, Ti, Nb, Sn, Ag, Ir 등)을 광촉매로서 BiVO_4 에 첨가했을 때의 특성을 보고하였다. 다양한 도펀트 중에서 텅스텐이 첨가되었을 때, 광전류와 IPCE 값이 눈에 띄게 증가했다. 텅스텐을 도핑하여 전하 밀도가 대략적으로 2배 증가하였으나, 플래트 밴드 전위에는 변화가 없었다.³⁵⁾ Luo *et al.* 또한 유기금속착박을 이용하여 다양한 금속 이온(Mo, W, Ta, Zr, Si, Ti, Fe, Ag 등)을 첨가했을 때 미치는 효과를 보여주었다. 결

과적으로 폴리브덴과 텅스텐만이 바나듐의 자리를 치환하여 BiVO_4 의 특성을 향상시킨 결과를 얻었다. 특히, 3%의 폴리브덴이 첨가된 경우, 첨가되지 않은 BiVO_4 에 비해 전하 농도가 80 배 이상으로 증가하였다. 그 결과, 전도도와 정공의 확산 길이가 증가하므로 인해 전자의 이동이 촉진되어 광전류와 IPCE 값이 가장 크게 향상된 결과를 보여주었다.³⁶⁾

또한, 하나의 물질을 첨가하는 것 뿐 아니라, 2개 이상의 물질을 함께 도펀트로 사용한 연구들도 보고되고 있다. 대표적으로 가장 이상적인 물질인 폴리브덴과 텅스텐을 함께 사용한 연구 결과가 보고되었다.

금속 원소 이외에도 인(P)과 같은 물질이 첨가된 연구 결과가 보고되고 있다. 이는 광화적인 흡수나 결정 구조의 변화를 가져오진 않으나, 전하의 이동을 저해하는 저항을 감소시키는 것으로 밝혀졌다.³⁷⁾

2.3.4. 산소 발생 촉매

지금까지 형태 제어와 조성을 조절하여 전하의 분리 및 이동을 용이하게 하여 BiVO_4 의 광전기화학적 특성을 향상시킨 연구 결과에 대해 소개하였다. 그러나 만약 광전극 표면에서의 광촉매 특성이 저하되거나, 산소발생이 매우 느리게 일어난다면 우수한 물분해 특성을 얻기 어렵다. 또한, 광전극과 전해질 계면에 정공이 계속적으로 쌓이게 된다면, 광부식(photo corrosion)이 발생하여 전극

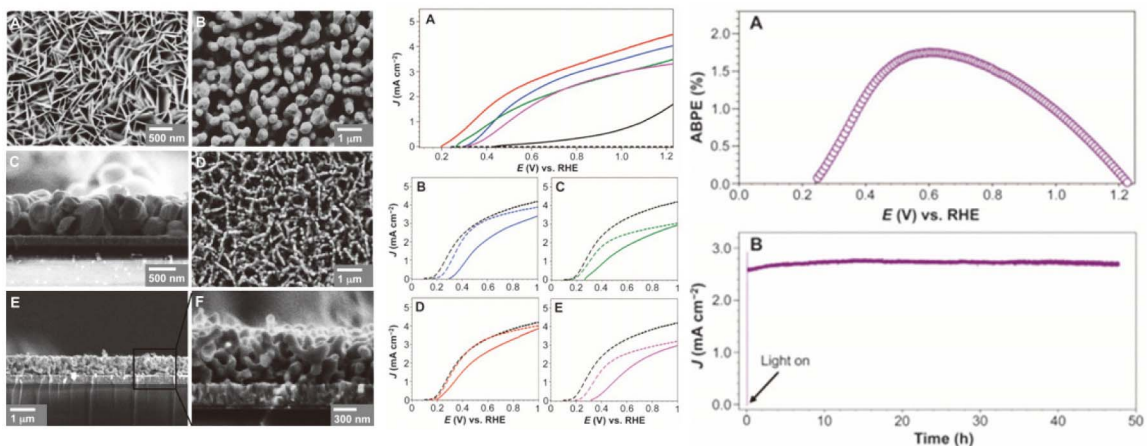


Fig. 14. 나노구조를 가진 BiVO_4 합성 및 FeOOH 와 NiOOH 를 산소 발생 촉매로 사용했을 때의 광전극 특성 비교.⁴⁰⁾



의 안정성을 매우 저하시키는 원인이 된다. 일반적으로 BiVO_4 의 경우 표면에서의 광촉매 반응 속도가 느리다는 한계를 가지는 것으로 보고되었다. 이는 아황산염(sulfite), 과산화수소, 카보네이트(carbonate)와 같은 홀 억셉터의 유무에 따라 광 특성의 차이가 생기는 것을 통해 확인 할 수 있다. 홀 억셉터가 물 분해를 위한 전해질에 존재하게 되면, 전극과 전해질 간 계면에 도달하는 정공의 속도가 매우 증가하게 되므로 계면에서 발생하는 정공과 전자의 재결합이 되는 정도를 감소시킨다.^{6,7)}

그러므로 BiVO_4 표면의 광촉매 특성을 향상시키기 위해 코발트 포스페이트(Co-Pi), 산화코발트(Co_3O_4), 수산화철(FeOOH), 수산화니켈(NiOOH)와 같은 산소 발생을 위한 촉매가 광범위하게 연구되고 있다.

현재까지 가장 일반적으로 사용된 산소 발생 촉매는 Co-Pi다. Co-Pi는 포스페이트 버퍼 용액 내에서 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 이온으로 산화되면서 형성된다. Co^{2+} 의 산화는 전기화학적 방법이나 광화학적 방법을 통해 일어난다. Co-Pi는 주로 BiVO_4 표면 위에 정공이 쌓이지 않게 하고, 물의 산화를 위한 정공의 효율적인 사용을 통해 전자와 정공의 재결합을 줄이는 것이 주요 역할이다. 이를 통해 낮은 전압 하에서 증가된 광전류 값을 얻을 수 있었다. 광 전기화학적 물 분해의 경우, Co-Pi OEC 층의 두께가 특성에 미치는 영향이 크다는 연구 결과가 보고되었다.^{37,38)}

Zhong *et al.*은 텅스텐을 첨가한 BiVO_4 위에 Co-Pi를 촉매로 사용하여 IPCE 효율을 33 %까지 증가시켰고, 개시전위를 음의 방향으로 440 mV 이동시켰다. 이는 표면에서의 정공과 전자의 재결합을 완전히 제거한 결과이다. 또한, Co-Pi가 BiVO_4 표면의 광 특성을 확실하게 향상시키는지 알아보기 위해서는 과산화수소와 같은 홀 억셉터를 첨가한 전해질과 첨가하지 않은 전해질에서의 광 특성을 비교해 보는 방법이 있다. Co-Pi와 같은 촉매를 첨가하지 않은 경우, 홀 억셉터의 유무에 따라 광 특성에서 매우 큰 차이를 보였으나, 촉매를 첨가한 후에는 특성이 매우 유사해짐을 알 수 있었다.³⁷⁾

이러한 결과로 볼 때, 전자와 정공의 재결합을 상당히 감소시켰으며, 물의 산화에 있어서 가장 문제가 되는 부분이 전하 분리 효율의 저하라는 것을 알 수 있다.

이외에도 Ye *et al.*은 BiVO_4 에 IrO_x , Co_3O_4 , Co-Pi, Pt를 산소 발생 촉매로 사용하였을 때의 결과를 비교하였다. Pt를 사용한 경우 가장 좋은 광전류 특성을 보여주었고, 다음으로 Co-Pi, Co_3O_4 순이었다.³⁹⁾

IrO_x 를 촉매로 이용한 BiVO_4 의 경우, 광특성이 전혀 향상되지 않았다. 다른 전도성이 있는 기판 위에 동일한 산소 발생 촉매를 증착한 경우에는 오히려 IrO_x 를 사용한 경우가 가장 특성이 우수했다. 이를 통해 산소 발생 촉매를 통한 광 특성의 향상은 물질 고유 성질과 물질과 촉매 및 전해질 계면의 특성에 따라 매우 상이함을 알 수 있다. 이는, 전극 물질과 촉매의 계면이나, 산소 발생 촉매 자체로 전극 물질 내에서의 전하의 이동, 분리, 재결합에 영향을 미치기 때문에 나타날 수 있는 결과이다.³⁹⁾

최근에 가장 활발하게 연구되고 있으며 매우 우수한 특성을 보여주는 산소 발생 촉매는 FeOOH 나 NiOOH 와 같은 수산화 물질이다. FeOOH 는 적절한 과전압에서 산소를 발생시킬 수 있는 이점을 가지나, 현재까지는 Co-, Ni-기반 촉매보다는 중점적으로 연구되지 않았다.

Choi *et al.*은 Fe 이온을 포함한 용액 내에서 BiVO_4 의 광반응으로 인해 형성된 정공을 이용하여 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시켰다. Fe^{3+} 는 용액 내에 녹을 수 없기 때문에 석출이 일어나 BiVO_4 위에 얇은 FeOOH 층을 형성하게 된다. 그 결과, FeOOH 를 사용하기 이전에는 아황산염과 같은 홀 억셉터를 첨가하지 않은 전해질에서의 광 반응은 매우 작았으나, $\text{FeOOH}/\text{BiVO}_4$ 는 홀 억셉터 없이도 매우 우수한 광 특성을 얻을 수 있었다. 이를 통해 FeOOH 는 BiVO_4 로부터 발생한 정공을 효율적으로 수집하여 산소를 발생시키는데 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었다. 또한, FeOOH 는 물 분해 반응이 일어나는 동안 발생하는 광 부식을 억제하는 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.¹³⁾

이 후, Choi *et al.*은 기존의 연구에 차별화를 두기 위한 전략으로 서로 다른 특성을 지닌 FeOOH 와 NiOOH 를 산소 발생 촉매로 사용하였다.(Fig. 14) 그 결과, 광반응으로 인해 BiVO_4 촉매 내에서 발생하는 정공을 효율적으로 사용하여 광전극과 촉매, 촉매와 전해질 사이 계면에서 발생하는 정공과 전자의 재결합을 상당히 감소시킬



수 있었다. FeOOH에 비해 NiOOH의 사용한 경우 산소 발생 속도가 훨씬 빠른 것으로 보고되었다. 그러나 계면에서 정공과 전자의 재결합이 상당히 광전극 표면에 도달할 수 있는 정공의 양이 매우 줄어들기 때문에 광전류가 FeOOH를 적용한 경우보다 낮았다. 그러나 광촉매 반응이 더 빠르게 일어날 수 있도록 할 뿐 아니라, 낮은 전압에서는 오히려 광전류 값이 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 NiOOH를 사용한 경우에 더 음의 값의 플랫밴드 전위를 갖는 것을 의미한다. 그러므로 BiVO₄ 위에 FeOOH, NiOOH 순으로 산소 발생 촉매 층을 형성하면, FeOOH는 계면에서의 재결합을 감소시키고 NiOOH는 BiVO₄의 페르미 에너지가 더 음의 값을 갖도록 하여 광전극 표면에서 빠른 속도로 물분해가 가능하도록 하였다. 즉, FeOOH는 주로 전하의 이동을 가속하기 위해 BiVO₄와의 계면 특성을 개선하는 역할을 하고, NiOOH는 전해질과 전극 간 계면에서의 산화 속도를 높이기 위한 촉매로 작용할 수 있도록 하였다.

결과적으로 추가적인 도핑이나 조성 조절 없이도 매우 낮은 전압인 0.2 V에서 광촉매 반응이 일어날 수 있었으며, 1.23 V에서 4.61 mA/cm²의 광전류 특성을 갖는 매우 우수한 광 전극을 형성하였다.⁴⁰⁾

그러므로 특성 향상을 위한 전략을 추가적으로 적용한다면 지금보다 우수한 특성을 갖는 BiVO₄ 기반 광전극을 형성할 수 있을 것으로 전망된다.

3. 요약 및 결론

태양에너지원을 이용해 물을 직접적으로 광분해 하여 차세대 청정 대체에너지원인 수소로 전환하고자 하는 물 분해 기술은 자연계의 광합성 현상을 그대로 모방하여 수소를 제조하는 가장 이상적인 환경 친화적 에너지 시스템 기술이다. 본 기술의 핵심은 물로부터 수소를 생산하는 광화학 반응의 효율을 극대화할 수 있는 새로운 광촉매 물질의 개발과 시스템 기술의 확보에 있다고 볼 수 있다.

BiVO₄는 물 분해를 위한 광전극으로 사용하는데 있어 매우 주목할 만한 물질이다. 그러나 이 물질은 전하 이동

속도, 전하의 재결합 등 광전극의 효율을 저하시킬 수 있는 몇 가지 한계를 가지고 있다. 이를 해결하기 위한 다양한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 지금까지 BiVO₄의 구조 및 성질, 합성 방법 및 광전기화학적 특성을 향상시키기 위한 전략에 대해 서술하였다. 이를 통해 현재까지 보고된 BiVO₄ 광전극 특성의 향상 및 앞으로 나아가야 할 방향에 대해 알 수 있었다. 그리고 BiVO₄의 효율을 저하시키는 가장 큰 요인은 광 반응으로 인해 형성된 전자와 정공의 분리 효율이 30 % 미만의 값을 가진다는 것이다. 그러므로 전자와 정공의 재결합을 줄이기 위한 형상 제어, 조성 조절, 전극의 구조 디자인 등의 연구가 지속되어야 한다.

현재까지 보고된 가장 높은 효율은 흡수된 광자가 광전류로 변환되는 효율이 100 %라고 가정했을 때, Park *et al.*, Choi *et al.*에서 각각 5.35 mA/cm², 4.61 mA/cm²이다.²⁷⁻³⁹⁾ 그러나, BiVO₄의 이론적인 효율이 7.6 mA/cm²인 것을 감안하면 계속적인 연구가 필요함을 시사한다. 또한, 현재까지 BiVO₄의 조성 조절 및 도핑 기술을 이용하여 밴드 갭 에너지를 감소시킨 실험적, 이론적 연구가 거의 보고되지 않았다. 그러나 밴드 갭 에너지의 조절은 광전극의 특성을 향상시키기 위한 매우 중요한 요소이다. 그러므로 이러한 기술에 대한 연구가 더욱 필요하다. 또한, BiVO₄ 기반 pn 접합에 대한 연구 결과가 매우 미미함을 알 수 있었다.

본고에서는 BiVO₄의 광 특성 향상을 위한 전략, 합성 방법 등에 대해 몇 가지 예를 중점적으로 소개하였으나, 이외에도 BiVO₄의 이론적 효율에 도달하기 위한 다양한 연구들이 활발하게 진행되고 있으므로 무한한 발전 가능성을 지니고 있다. 그러므로 BiVO₄를 기반으로 한 광전기화학 셀의 구현은 고효율, 저비용 수소에너지 개발에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. M. Andoshe, J. M. Jeon, S. Y. Kim, and H. W. Jang. "Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanomaterials for Solar Water Splitting," *Electron. Mater. Lett.*, **11** 323-35 (2015).
2. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W.



- Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, "Solar Water Splitting Cells," *Chem. Rev.*, **110** 6446-73 (2010).
3. L. Yang, H. Zhou, T. Fan, and D. Zhang, "Semiconductor Photocatalysts for Water Oxidation: Current Status and Challenges," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** 6810-26 (2014).
 4. Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, "Photoelectrochemical Water Splitting," Springer (2013).
 5. M. S. Prevot, K. Sivula, "Photoelectrochemical Tandem Cells for Solar Water Splitting," *J. Phys. Chem. C.*, **117** 17879-93 (2013).
 6. Z. F. Huang, L. Pan, J. J. Zou, X. Zhang, and L. Wang, "Nanostructured Bismuth Vanadate-based Materials for Solar-energy-driven Water Oxidation: a Review on Recent Progress," *Nanoscale*, **6** 14044-63 (2014).
 7. Y. Park, K. J. McDonald, and K-. S. Choi, "Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation," *Chem. Soc. Rev.*, **42** 2321-37 (2013).
 8. K. Sayama, A. Nomur, Z. Zou, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa, "Photoelectrochemical Decomposition of Water on Nanocrystalline BiVO₄ Film Electrodes Under Visible Light," *Chem. Commun.*, 2908-09 (2003).
 9. W. Luo, Z. Wang, L. Wan, Z. Li, T. Yu, and Z. Zou, "Synthesis, Growth Mechanism and Photoelectrochemical Properties of BiVO₄ Microcrystal Electrodes," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **43** 405402 (2010).
 10. G. Xi and J. Ye, "Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-light Photocatalytic Properties," *Chem. Commun.*, **46** 1893-95 (2010).
 11. D. Wang, R. Li, J. Zhu, J. Shi, J. Han, X. Zong, and C. Li, "Photocatalytic Water Oxidation on BiVO₄ with the Electrocatalyst as an Oxidation Co Catalyst: Essential Relations between Electrocatalyst and Photocatalyst," *J. Phys. Chem. C.*, **116** 5082-89 (2012).
 12. N. Myung, S. Ham, S. Choi, Y. Chae, W. G. Kim, Y. J. Jeon, K. J. Paeng, W. Chanmanee, N. R. Tacconi, and K. Rajeshwar, "Tailoring Interfaces for Electrochemical Synthesis of Semiconductor Films: BiVO₄, Bi₂O₃, or Composites," *J. Phys. Chem. C.*, **115** 7793-800 (2011).
 13. J. A. Seabold and K-. S. Choi, "Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, **134** 2186-92 (2012).
 14. H. Yoon, M. G. Mali, J. Y. Choi, M. W. Kim, S. K. Choi, H. Park, S. S. Al-Deyab, M. T. Swihart, A. L. Yarin, and S.S Yoon, "Nanotextured Pillars of Electrospayed Bismuth Vanadate for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting," *Langmuir*, **31** 3727-37 (2015).
 15. S. P. Berglund, D. W. Flaherty, N. T. Hahn, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Photoelectrochemical Oxidation of Water Using Nanostructured BiVO₄ Films," *J. Phys. Chem. C.*, **115** 3794-802 (2011).
 16. K-. S. Choi, "Shape Effect and Shape Control of Polycrystalline Semiconductor Electrodes for Use in Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** 2244-50 (2010).
 17. K. J. McDonald and K-. S. Choi, "A New Electrochemical Synthesis Route for a BiOI Electrode and its Conversion to a Highly Efficient Porous BiVO₄ Photoanode for Solar Water Oxidation," *Energy Environ. Sci.*, **5** 8553-57 (2012).
 18. G. Li, D. Zhang, and J. C. Yu, "Ordered Mesoporous BiVO₄ through Nanocasting: A Superior Visible Light-Driven Photocatalyst," *Chem. Mater.*, **20** 3983-92 (2008).
 19. S. K. Pilli, T. E. Furtak, L. D. Brown, T. G. Deutsch, J. A. Turner, and A. M. Herring, "Cobalt-phosphate (Co-Pi) Catalyst Modified Mo-doped BiVO₄ Photoelectrodes for Solar Water Oxidation," *Energy Environ. Sci.*, **4** 5028-34 (2011).
 20. S. Eda, M. Fujishima, and H. Tada, "Low Temperature-synthesis of BiVO₄ Nanorods Using Polyethylene Glycol as a Soft Template and the Visible-light-activity for Copper Acetylacetonate Decomposition," *Appl. Catal. B-Environ.*, **125** 288-93 (2012).
 21. H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. Ye, "Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges," *Adv. Mater.*, **22** 229 (2012).
 22. R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han, and C. Li, "Spatial Separation of Photogenerated Electrons and Holes among {010} and {110} Crystal Facets of BiVO₄," *Nat. Commun.*, **4** 1432 (2012).
 23. R. Li, H. Han, F. Zhang, D. Wang, and C. Li, "Highly Efficient Photocatalysts Constructed by Rational Assembly of Dual-co Catalysts Separately on Different Facets of BiVO₄," *Energy Environ. Sci.*, **7** 1369-76 (2014).
 24. S. J. Hong, S. Lee, J. S. Jang, and J. S. Lee, "Heterojunction BiVO₄/WO₃ Electrodes for Enhanced Photoactivity of Water Oxidation," *Energy Environ. Sci.*, **4** 1781-87 (2011).
 25. P. Chatchai, Y. Murakami, S-. Kishioka, A. Y. Nosaka,



- and Y. Nosaka, "Efficient Photocatalytic Activity of Water Oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Composite under Visible Light Irradiation," *Electrochimica Acta.*, **54** 1147-52 (2009).
26. J. Su, L. Guo, N. Bao, and C. A. Grimes, "Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting," *Nano Lett.*, **11** 1928-33 (2011).
 27. P. M. Rao, L. Cai, C. Liu, I. S. Cho, C. H. Lee, J. M. Weisse, P. Yang, and X. Zheng, "Simultaneously Efficient Light Absorption and Charge Separation in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Core/Shell Nanowire Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation," *Nano Lett.*, **14** 1099-105 (2014).
 28. X. Shi, I. Y. Choi, K. Zhang, J. Kwon, D. Y. Kim, J. K. Lee, S. H. Oh, J. K. Kim, and J. H. Park, "Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Production from Bismuth Vanadate-decorated Tungsten Trioxide Helix Nanostructures," *Nat. Commun.*, **5** 4755 (2014).
 29. Y. Liang, T. Tsubota, L. P. A. Mooij, and R. Krol, "Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO_4 Photoanodes," *J. Phys. Chem. C.*, **115** 17594-98 (2011).
 30. R. Saito, Y. Miseki, and K. Sayama, "Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting using a Thin Film Photoanode of $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2/\text{WO}_3$ Multi-composite in a Carbonate Electrolyte," *Chem. Commun.*, **48** 3833-35 (2012).
 31. Mingce, Weimin, and H. Kisch, "Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n- BiVO_4 and n- $\text{BiVO}_4/p\text{-Co}_3\text{O}_4$," *J. Phys. Chem. C.*, **112** 548-54 (2008).
 32. W. Wang, X. Huang, S. Wu, Y. Zhou, L. Wang, H. Shi, Y. Liang, and B. Zou, "Preparation of p-n Junction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ Heterogeneous Nanostructures with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity," *Appl. Catal. B-Environ.*, **1** 134 293-301 (2013).
 33. Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, and R. Amal, "Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO_4 Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** 2607-12 (2010).
 34. K. P. Parmar, H. J. Kang, A. Bist, P. Dua, J. S. Jang, and J. S. Lee, "Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Oxidation over Metal-Doped Monoclinic BiVO_4 Photoanodes," *ChemSusChem*, **5** 1926-34 (2012).
 35. H. Ye, J. Lee, J. S. Jang, and A. J. Bard, "Rapid Screening of BiVO_4 -Based Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) and Studies of Their Photoelectrochemical Properties," *J. Phys. Chem. C.*, **114** 13322-28 (2010).
 36. W. Luo, Z. Yang, Z. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, S. Yan, T. Yua, and Z. Zou, "Solar Hydrogen Generation from Seawater with a Modified BiVO_4 Photoanode," *Energy Environ. Sci.*, **4** 4046-51 (2011).
 37. W. J. Jo, J.-W. Jang, K.-Kong, H. J. Kang, J. Y. Kim, H. Jun, K. P. Parmar, and J. S. Lee, "Phosphate Doping into Monoclinic BiVO_4 for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Activity," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** 3147-51 (2012).
 38. D. K. Zhong, S. Choi, and D. R. Gamelin, "Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by "Co-Pi" Catalyst-Modified W: BiVO_4 ," *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 18370-77 (2011).
 39. H. Ye, H. S. Park, and A. J. Bard, "Screening of Electrocatalysts for Photoelectrochemical Water Oxidation on W-Doped BiVO_4 Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy," *J. Phys. Chem. C.*, **115** 12464-70 (2011).
 40. T. W. Kim, and K.-S. Choi, "Nanoporous BiVO_4 Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting," *Science*, **343** 990-94 (2014).

●● 이미경



- 2014년 아주대학교 신소재공학과 학사
- 2014-현재 서울대학교 재료공학부 석·박사 통합과정

●● 장호원



- 2004년 포항공과대학교 신소재공학과 박사
- 2006-2009년 위스콘신대학교 박사후연구원
- 2009-2012년 한국과학기술연구원 선임연구원
- 2012년-현재 서울대학교 재료공학부 조교수