

## Type-II ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조 합성 및 광촉매활성 평가

이우형<sup>1</sup>, 최광일<sup>1</sup>, 강동천<sup>1</sup>, 백수웅<sup>1</sup>, 이석호<sup>1</sup>, 임철현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 녹색에너지연구원 기술사업실

### Synthesis and Characteristics of Type-II ZnO/ZnSe Core/Shell Heterostructures for High Efficient Photocatalytic Activity

Woo-Hyoung Lee<sup>1</sup>, Kwang-Il Choi<sup>1</sup>, Dong-Cheon Kang<sup>1</sup>, Su-Woong Beak<sup>1</sup>,  
 Suk-Ho Lee<sup>1</sup>, and Cheol-Hyun Lim<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Renewable Energy R&D Team, Green Energy Institute, Mokpo 530-400, Korea

(Received January 13, 2014; Accepted February 24, 2014)

**Abstract:** Recently, various type of nanomaterials such as nanorod, nanowire, nanotube and their core/shell nanostructures have attracted much attention in photocatalyst due to their unique properties. Among them, Type-II core/shell heterostructures have extensively studied because it has exhibited improved electrical and optical properties against their single-component nanostructure. Such structures are expected to offer high absorption efficiency and fast charge transport due to their stepwisely energetic combination and large internal surface area. Thus, it has been considered as potential candidates for high efficient photocatalytic activity. In this work, we introduce a novel chemical conversion process to synthesize Type-II ZnO/ZnSe core/shell heterostructures. A plausible conversion mechanism to ZnO/ZnSe core/shell heterostructures was proposed based on SEM, XRD, TEM and XPS analysis. The ZnO/ZnSe heterostructures exhibited excellent photocatalytic activity toward the decomposition of RhB dye compared to the ZnO nanorod arrays due to enhanced light absorption and the type-II cascade band structure.

**Keywords:** Photocatalyst, Type-II, Core/shell, ZnO, ZnSe

### 1. 서론

최근, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 투명전도성 산화물을 이용하여 광촉매활성 및 태양 에너지 변환 효율 향상을 위한 많은 노력이 진행되고 있다. 그 중 광촉매의 광촉매 활성도를 향상시키기 위한 전략 중 가장 널리 사용되고 있는 방법은 입자 크기를 나노

스케일까지 줄임으로써 비표면적을 증가시키는 방법이다 [1]. 하지만 이러한 입자 크기의 감소는 광활성을 향상시키는 반면 표면결합을 증가시킴으로써 빛에 의해 생성된 전하의 분리 및 이동에는 적합하지 않고 보고되고 있다 [2]. 이러한 이유로 최근에는 에너지 밴드갭이 서로 다른 이중의 물질을 이용한 Type-II 에너지 밴드 구조를 갖는 1차원 나노구조의 광촉매 연구가 활발히 이뤄지고 있다 [3]. Type-II 에너지 밴드의 계단형 밴드 구조는 빛에 의해 생성된 전자와 정공이 이중접합의 양 단으로 신속하게 분리될 수 있게 해줄 뿐만 아니라, 전하의 재결합 수명을 연장시켜 재결합 손실 또한 감소시키는 장점을 갖는

a. Corresponding author; [chlim@gei.re.kr](mailto:chlim@gei.re.kr)

다 [4]. 결과적으로 type II 에너지 밴드 구조는, 태양광 흡수 영역을 가시광선 영역까지 확장하여 빛의 효율적 흡수를 가능하게 하고, 전하의 분리 및 수송 능력을 향상시켜 광촉매 활성을 촉진시키기 위한 효과적인 대안이라고 할 수 있다 [5].

ZnO 물질은 최근 빠르게 성장하고 있는 나노과학 및 나노 기술과 더불어 높은 광촉매활성도, 안정성, 다양한 나노 구조, 낮은 비용 그리고 친환경적 요소 등 다양한 이점으로 TiO<sub>2</sub>를 대체하는 차기 광촉매로써 각광받고 있다 [6]. 이러한 ZnO 광촉매의 높은 광촉매활성을 제한하는 주된 요인으로는 전체 태양광 흡수 스펙트럼 중 일부 자외선 영역의 좁은 광흡수 영역과 빛에 의해 생성된 전자와 홀의 빠른 재결합 손실에 기인한다 [3,7,8]. 그러므로 태양광 흡수를 가시광선 영역까지 확장시킬 수 있는 구조적 설계와 생성된 전자와 홀의 빠른 분리 및 이동할 수 있도록 ZnO의 특성을 개질하는 것이 필수적이다 [9,10]. 이와 관련하여 ZnSe는 2.67 eV의 좁은 에너지밴드 갭을 가지고 있어 광흡수 영역을 가시광선 영역까지 확대함으로써 광촉매 활성을 향상시킬 수 있는 매우 중요한 물질이다. 또한 ZnSe의 전도대와 가전자대는 ZnO와 Type-II 이종 구조를 형성하여 전하의 이동을 촉진시키기 위해 적합하다 [11-13].

따라서 본 연구에서는 용액상 화학적 변환법을 통해 1차원 나노구조의 Type-II ZnO/ZnSe 코어/셸 이종 구조를 합성하고 그 특성을 분석하고자 한다. 아울러 RhB 용액의 분해반응에 제조된 광촉매를 이용하여 광 분해율을 비교 분석하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 ZnO 나노로드 합성

ZnO/ZnSe 코어/셸 구조를 얻기 위한 첫 번째 단계는 ZnO 나노로드를 합성하는 것이다. ZnO 나노로드를 성장시키기 앞서 RF 마그네틱 스퍼터를 이용하여 핵 생성을 위한 100 nm 두께의 ZnO seed 층을 유리 기판 위에 증착하고 배향성이 우수한 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해 450°C에서 30분 동안 열처리하였다. 성장용액은 25 mM 농도의 Zinc nitrate hexahydrate [Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98%,] 100 ml에 Ammonia hydroxide (28 wt% NH<sub>3</sub> in water, 99.99%, Aldrich)를 첨가하여 pH를 조정하였으며

90°C의 온도 조건에서 수열합성법을 통해 2시간 동안 ZnO 나노로드를 성장시켰다.

### 2.2 ZnO/ZnSe 코어/셸 합성

ZnO 나노로드를 ZnO/ZnSe 코어/셸 이종 구조로 변환시키기 위해서 Se powder (100 mM)와 Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>, 200 mM)를 증류수에 녹여 화학변환 용액을 제조하였다. 합성된 ZnO 나노로드를 화학변환 용액에 담지시킨 후 90°C의 온도 조건에서 일정시간 동안 반응시켜 ZnO/ZnSe 코어/셸 이종 구조를 얻었다. 이 때, 반응이 진행됨에 따라 점차 흰색에서 노란색으로 색이 변하는데 이는 ZnSe 층의 형성으로 인한 결과이다. 반응이 완료된 후 얻어진 샘플은 분석 및 후속 실험을 위해 증류수로 수차례 세척한 후 건조하였다.

### 2.3 분석 및 측정장비

성장된 ZnO 나노로드와 ZnO/ZnSe 코어/셸 이종 구조 각각의 형상은 FE-SEM (JEOL, JSM-7500F), 결정구조는 X선 회절 분석기 (Rigaku Rotaflex, RU-200B)을 통해 분석하였다. 미세구조 분석을 위해 TEM (Philips, TECNAI F20 TEM) 및 STEM, EDX를 통해 보다 자세한 구조 분석을 하였다. 또한, XPS (Perkin-Elmer, model 5600 with Mg Ka X-ray source)를 통해 chemical conversion 전 후의 성분 변화를 확인하였다. 마지막으로 RhB 용액 (200 mL, 5.0 × 10<sup>-5</sup> M) 분해 반응에 의한 광촉매활성도를 UV-Vis spectrometer (UV-2600; SHIMADZU, Japan)를 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 수열합성법에 의해 얻어진 ZnO 나노로드와 화학변환 반응 후의 ZnO/ZnSe 코어/셸 이종 구조의 표면 형상 및 각각의 결정 구조를 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 화학변환 반응 후 육각기둥 모양의 표면 형상으로부터 거칠고 오돌토돌한 돌기 모양의 형상으로 눈에 띄게 달라짐을 확인할 수 있다. 이는 나노로드 표면에 새롭게 형성된 ZnSe 셸층에 의한 결과로 이러한 변화를 통해 비표면적 또한 증가될 수 있음을 쉽게 예상할 수 있다.

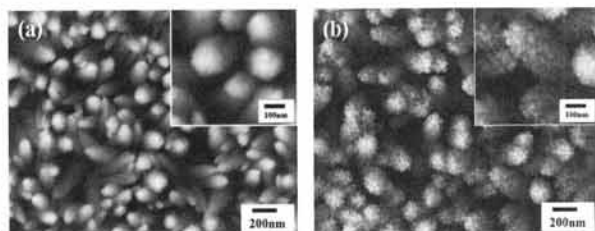


Fig. 1. FE-SEM images of ZnO nanorod arrays and ZnO/ZnSe core/shell heterostructures for different chemical conversion reaction time of (a) 0 h, (b) 12 h, respectively.

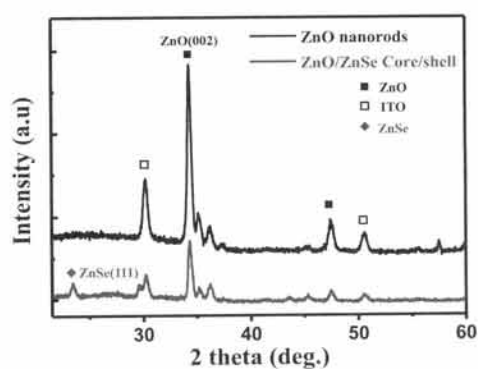


Fig. 2. X-ray diffraction results of ZnO nanorod arrays and ZnO/ZnSe core/shell heterostructures.

그림 2는 화학변환 전 후의 XRD 결과로 ZnO 나노로드에서는 매우 강한 (002) 피크가 관찰되었으며, 이로부터 c축 (0001)면의 배향성을 갖는 육방정계 wurtzite 구조의 ZnO(JCPDS No. 36-1451)가 안정적으로 성장하였음을 알 수 있다. 반면 코어/셸 이중 구조에서는 육방정계 ZnO (JCPDS No. 36-1451)와 입방정계 ZnSe (JCPDS No. 37-1463)의 두 피크를 관찰할 수 있다. 이와 더불어 ZnO(002) 피크의 감소를 확인할 수 있는데 이는 ZnSe의 형성이 나노로드의 표면에서부터 주로 이뤄짐에 따라 나타나는 결과이다.

ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조로 변환되는 화학변환 메커니즘을 그림 3에 나타내었다. 화학변환 용액 내에서의 반응 메커니즘은 확산 및 이온변환 과정으로 잘 설명될 수 있다 [14]. 일반적으로 ZnO의 용해도 상수 ( $K_{sp}$ )는  $6.8 \times 10^{-17}$ 로 ZnSe의  $3.6 \times 10^{-26}$  보다 훨씬 크다. 이는 곧 ZnO가 코어/셸 이중 구조를 형성하기 위한 전구 물질로서  $Zn^{2+}$  이온을 제공해 줄 수 있음을 의미한다.

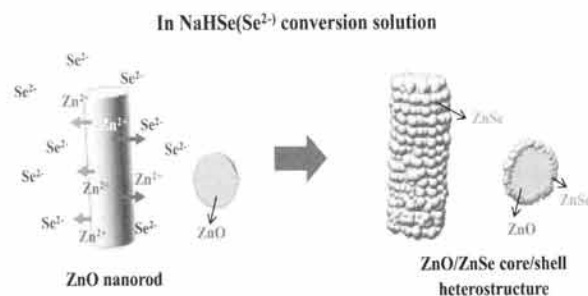
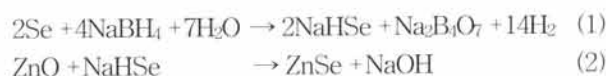


Fig. 3. Schematic illustrations for chemical conversion process from ZnO nanorods to ZnO/ZnSe core/shell heterostructures with a conversion solution of NaHSe.

또한, 이 반응에서 ZnO 나노로드는 주형의 역할을 함으로써  $O^{2-}$  음이온 교환을 통해 보다 안정적인 ZnSe 셸층의 형성에 기여한다. 화학변환 용액 내에서 용해도 상수의 차이에 의해 용액상의  $Se^{2-}$  이온은 나노로드의 표면으로 확산되고, ZnO 나노로드의  $O^{2-}$  이온과의 이온교환 반응을 통해  $Zn^{2+}$  이온과 반응하여 ZnO 나노로드 표면에 ZnSe 셸층을 형성함으로써 케이블 형태의 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조를 이루게 된다. 다음은 화학변환 용액 내에서의 화학 반응식을 나타내었다.



화학변환 전 후 각 샘플의 미세구조 분석을 위해 TEM, HR-TEM 및 EDS line profile을 실시하였다. 그림 4(a)의 ZnO 나노로드의 HR-TEM에서 확인할 수 있듯이 앞의 XRD 결과와 마찬가지로 (002)면에 해당하는 0.52 nm의 면간 거리를 갖는 육방정계 wurtzite 구조를 확인할 수 있었다. EDS line profile (그림 4(b))에서는 나노로드 전체적으로 Zn와 O가 비슷한 비율로 조성되어 있음을 확인할 수 있다. 반면 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조를 살펴보면 (그림 4(c)) SEM 이미지에서와 마찬가지로 나노로드 표면에 입자형태의 셸층이 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, HR-TEM 이미지로부터 이 입자가 0.32 nm의 면간 거리를 가지는 입방정계 cubic상의 (111)면 방향을 가지는 ZnSe임을 알 수 있다. 그림 4(d)의 line profile 또한 ZnO 나노로드와는 다른 거동을 보인다. Zn 원자의 강도가 상대적으로 나노로드의 양 끝단에서 약해지며 Se 원자의 강도는 양 끝단에서 강하게 나타난다.

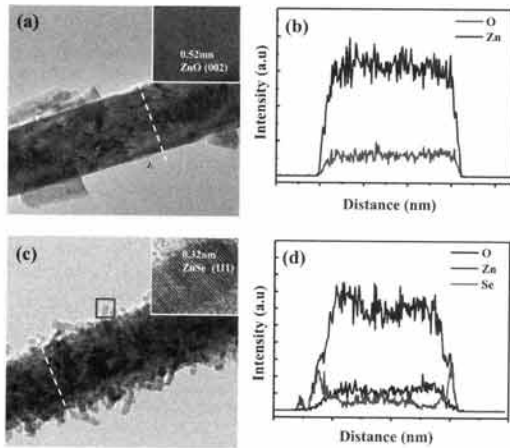


Fig. 4. TEM, HR-TEM(inset) and compositional line profiles of ZnO nanorod(a-b), ZnO/ZnSe core/shell heterostructure(c-d), respectively.

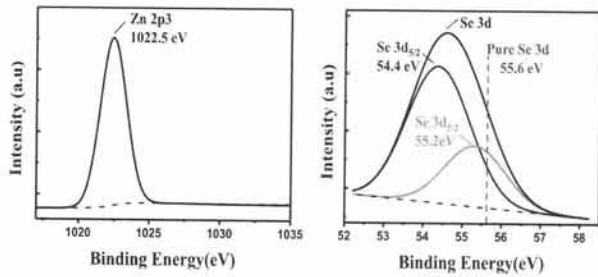


Fig. 5. The XPS scanning spectrum for ZnO/ZnSe core/shell heterostructure and detailed scan for (a) Zn 2p and (b) Se 3d, respectively.

특히, 이때 O 원자의 강도를 살펴보면 주로 가운데 부분에서 크게 나타나며 양 끝단에서는 매우 작게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 곧 화학변환 용액 내에서  $Se^{2-}$  이온과  $O^{2-}$  이온의 이온교환 반응을 통해 Se 원자가 O 원자 자리를 대체하면서 ZnSe 셸층이 형성되었음을 의미한다.

그림 5는 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조의 Zn 2p와 Se 3d의 결합에너지를 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 이용하여 분석한 결과를 각각 나타내었다. 그림 5(a)에 도시된 바와 같이 Zn  $2p_{3/2}$ 의 결합에너지 (1022.5 eV)는 문헌상에 보고된 값과 일치한다 [15]. Se 3d 스펙트럼은 Se  $3d_{5/2}$  피크(54.4 eV)와 Se  $3d_{3/2}$  피크(55.2 eV)의 중첩으로 55.4 eV에 해당하는 결합에너지를 보여주며, 두 피크의 결합에너지 차이 0.8 eV은 스핀에너지에 기인한 결과이다.

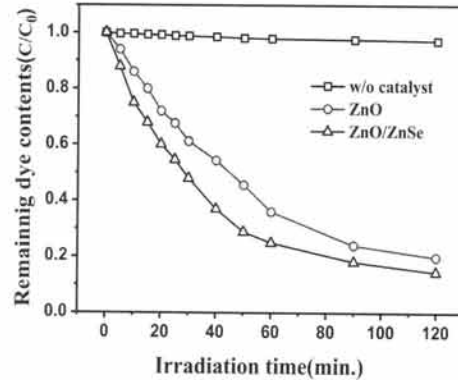


Fig. 6. Normalized Concentrations (with respect to the optical absorbance at 553 nm) of the 200 ml RhB solution without catalyst, with ZnO nanorods and with ZnO/ZnSe core/shell heterostructures as a function of irradiation times.

이때, 주목할 만한 결과는 Se(EB=55 eV) 또는  $SeO_2$ (EB=59 eV)과 관련된 Se 3d 피크가 나타나지 않은 것으로, 이는 화학변환 과정 중에 발생할 수 있는 예기치 않은 Se 또는  $SeO_3$ 의 생성 없이 ZnSe 셸층이 성공적으로 형성되었음을 의미한다. 이와 더불어 ZnSe 형성과 관련된 피크의 네거티브 시프트를 관찰할 수 있다. 일반적으로 순수한 Se과 관련된 Se  $3d_{5/2}$ 의 결합에너지는 55.6 eV로, 얻어진 54.0 eV에 해당하는 결합에너지는  $Se^{2-}$ 의 에너지준위에 해당하는 에너지로 Zn-Se간의 결합으로부터 기인한다. 즉, Zn과 Se 원자의 산화수는 각각 +2와 -2로, Se의 경우 전하는 낮은 결합에너지 상태로 이동하는 Zn 원자에서 Se 원자로 이동한다. 또한, O 원자의 전기음성도는 Zn 원자보다 훨씬 큰 3.5로 Zn-Se 결합은 Se-O 결합보다 약한 결합이 되어 네거티브 시프트가 나타나게 된다. 결과적으로 Se 3d 피크의 네거티브 시프트는 ZnSe 셸층이 성공적으로 형성되었음을 의미한다.

ZnO 나노로드와 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조 각각에 대한 자외선-가시광선 영역에서의 광조사 시간에 따른 RhB 염료 ( $5.0 \times 10^{-5}$  M, 200 ml)의 광촉매적 활성을 그림 6에 표시하였다. 자외선-가시광선 광조사에 대해 촉매가 없는 경우의 광활성은 무시할 수 있을 정도로 거의 나타나지 않는 것으로 확인되었고, ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조를 촉매로 사용한 조건에서는 ZnO 나노로드에서보다 우수한 특성을 나타내었다. 이는 ZnSe에 의한 가시광선 영역의 광흡수 영역

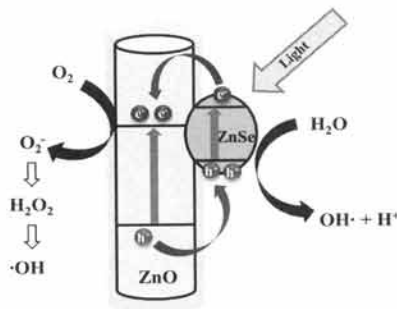


Fig. 7. Schematic illustration of the photoexcited charge separation/transfer mechanism in the ZnO/ZnSe core/shell heterostructures.

확장과 Type-II 에너지 밴드 구조로 빛에 의해 생성된 전자와 홀이 재결합손실 없이 빠르게 이동되어 나타나는 결과로 사료된다.

그림 7에 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조에서의 Type-II 에너지밴드 구조와 광촉매활성 메커니즘을 나타내는 개념도를 도식하였다. 그림에서와 같이 ZnO의 전도대가 ZnSe의 전도대와 가전자대 사이에 위치함으로써 Type-II 에너지밴드 구조를 형성한다. 이는 광조사 시 ZnSe의 전도대에 위치하고 있는 전자가 빛에 의해 쉽게 ZnO의 전도대로 이동할 수 있으며, ZnO 가전자대에 위치하고 있던 홀 또한 높은 ZnSe의 가전자대로 빠르게 이동할 수 있음을 의미한다. 즉, Type-II 에너지밴드 구조 형성을 통해 재결합 손실을 억제하고 전하의 분리 및 이동을 촉진함으로써 효율적으로 광촉매 효율을 향상시킬 수 있었다.

#### 4. 결론

최근, Type-II 이중 구조는 광학적, 전기적 우수한 특성으로 인해 광촉매 및 태양광에너지변환 분야에 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구는 ZnO 광촉매의 단점인 좁은 광흡수 영역 및 전하의 재결합 손실을 억제하기 위해 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조를 화학변환 과정을 통해 합성하고 그에 따른 광촉매활성을 확인하고자 하였다. SEM, XRD, TEM 및 XPS 등의 다양한 분석을 통해 ZnO 나노로드 및 ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조의 구조적 특성을 파악하고, 확산 및 이온교환 반응에 의한 화학변환 메커니즘을 논하였다. 마지막으로 RhB 염료를

통한 광촉매활성 평가를 통해 Type-II ZnO/ZnSe 코어/셸 이중 구조의 광학적 특성이 ZnO 나노로드에서 보다 향상되었음을 확인함으로써 Type-II 이중 구조의 우수한 광촉매적 특성을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2011년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 신재생에너지융합원천기술개발사업 (No. 20113020010010) 및 2013년도 한국산업기술진흥원 (KIAT)의 지역특화기술융복합연구개발사업 (No. 1415127923-R0002040) 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

#### REFERENCES

- [1] T. Froschl, U. Hormann, P. Kubiak, G. Kucerova, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Husing, U. Kaiser, K. Landfester, and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5313 (2012).
- [2] C. Vericat, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3258 (2005).
- [3] Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, S. Muhammad, and J. He, *Nanoscale*, 5, 8326 (2013).
- [4] M. Shim, H. McDaniel, and N. Oh, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2722 (2011).
- [5] L. Jing, W. Zhou, G. Tian, and H. Fu *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9509 (2013).
- [6] Y. Hong, C. G. Tian, B. J. Jiang, A. P. Wu, Q. Zhang, G. H. Tian, and H. G. Fu, *J. Mater. Chem. A*, 1, 5700 (2013).
- [7] S. H. Cho, J. W. Jang, J. W. Kim, J. S. Lee, W. Y. Choi, and K. H. Lee, *Langmuir*, 27 10243 (2011).
- [8] W. Yang, F. Wan, S. Chen, and C. Jiang, *Nanoscale. Res. Lett.*, 4, 1486 (2009).
- [9] R. Wang, G. Jiang, Y. Ding, Y. Wang, X. Sun, X. Wang, and W. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 4154 (2011).
- [10] W. Ho and J. C. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 247, 268 (2006).
- [11] Z. Wu, Y. Zhang, J. Zheng, X. Lin, X. Chen, B. Huang, H. Wang, K. Huang, S. Lia, and J. Kang, *J. Mater. Chem.*, 21, 6020 (2011).
- [12] K. Wang, J. Chen, W. Zhou, Y. Zhang, Y. Yan, J. Pern, and A. Mascarenhas, *Adv. Mater.*, 20, 3248

- (2008).
- [13] S. H. Cho, J. W. Jang, S. H. Lim, H. J. Kang, S. W. Rhee, J. S. Lee, and K. H. Lee, *J. Mater. Chem.*, 21, 17816 (2011).
- [14] J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V. A. L. Roy, W. Zhang, and C. S. Lee, *Nano Lett.*, 11, 4138 (2011).
- [15] S. A. Vanalakar, S. S. Mali, R. C. Pawar, N. L. Tarwal, A. V. Moholkar, J. H. Kim, and P. S. Patil, *J. Appl. Phys.*, 112, 044302 (2012).