



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0083511
(43) 공개일자 2019년07월12일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C25B 11/0405 (2013.01)
C25B 1/003 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0001245</p> <p>(22) 출원일자 2018년01월04일
심사청구일자 2018년01월04일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원</p> <p>(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>윤기용
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
특허법인태백</p> |
|--|---|

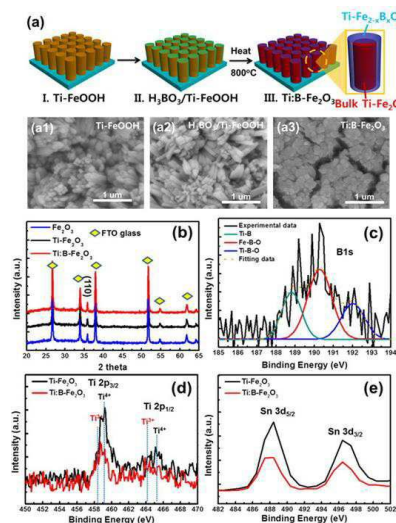
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트 포토애노드는 헤마타이트 표면에서 EHP 재조합을 야기하는 Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 이온의 수를 감소시킬 뿐 아니라, 내부 전계를 발생시켜 손쉽게 정공 추출을 가능하게 함으로써 종래 알려진 가장 우수한 PEC 성능을 갖는 헤마타이트의 최대 길이(500 nm 내지 600 nm)를 890 nm까지 증가시킴으로써 높은 전자-정공 재조합 속도를 초래하는 만성 짧은 정공 확산 길이 문제를 해결할 수 있기 때문에 물 분해 PEC 전지용 포토애노드로서 매우 유용하게 활용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/041 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A2A01005250

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업(중견연구), 핵심개인연구

연구과제명 가시선 영역 물분해를 위한 헤마타이트 수소 생산 전극의 최적화

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

투명전극 기관; 및

상기 투명전극 기관 상에 로드(rod) 형상으로 이루어진 티타늄 및 붕소가 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 투명전극 기관은,

FTO, ZnO, ITO, AZO, GZO, IZO, 및 IGZO로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 포토애노드.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 티타늄 및 붕소가 도핑된 헤마타이트는,

300 nm 내지 890 nm의 평균 길이와, 50 nm 내지 100 nm의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 포토애노드.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 포토애노드는,

FeOOH 박층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토애노드.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 따른 포토애노드를 포함하는 물 분해용 광전기화학 전지(PEC cell).

청구항 6

티타늄 공급원 및 철 공급원을 혼합하여 용액을 준비하는 단계;

상기 용액에 투명전극 기관을 침지시켜 열수 성장법을 통해 투명전극 기관 상에 티타늄이 도핑된 FeOOH(Ti-FeOOH)를 성장시키는 단계;

상기 Ti-FeOOH가 성장된 투명전극 기관을 붕산 용액에 침지시킨 후 열처리하여 티타늄과 붕소가 도핑된 헤마타이트(Ti:B-Fe₂O₃)를 합성하는 단계; 및

상기 Ti:B-Fe₂O₃를 세정하고, 건조하는 단계를 포함하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 포토애노드 제조방법은,

상기 Ti:B-Fe₂O₃ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 티타늄 공급원은,

염화티타늄(TiCl_3), 이산화티타늄(TiO_2), 수소화티타늄(TiH_2), 사염화티타늄(TiCl_4), 질화티타늄(TiN), 및 티타늄이소프로폭사이드($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 9

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 철 공급원은,

염화철·6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 플루오르화철·수화물($\text{FeF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 황화철·수화물($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 철아세테이트($\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) 및 질화철·수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 10

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 투명전극 기판은,

FTO, ZnO, ITO, AZO, GZO, IZO, 및 IGZO로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 11

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 투명전극 기판 상에 티타늄이 도핑된 $\text{FeOOH}(\text{Ti}-\text{FeOOH})$ 를 성장시키는 단계는,

상기 용액에 투명전극 기판을 침지시킨 후 30°C 에서 100°C 까지 1 내지 3시간 동안 열처리한 후, 100°C 에서 2 내지 4시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 12

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 티타늄과 붕소가 도핑된 헤마타이트를 합성하는 단계는,

상기 $\text{Ti}-\text{FeOOH}$ 가 성장된 투명전극 기판을 붕산 용액에 10분 내지 1시간 동안 침지시킨 후 700 내지 900°C 에서 15 내지 30분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

상기 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시키는 단계는,

열수 성장을 통해 상기 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시키는 것을 특징으로 하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토애노드는 높은 전자-정공 재조합 속도를 초래하는 만성 짧은 정공 확산 길이 문제를 해결할 수 있기 때문에 물 분해 PEC 전지로서 매우 유용하게 활용할 수 있는 포토애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에너지 소비가 증가함에 따라, 환경문제도 크게 증가하고 있다. 청정, 저비용, 및 재생 에너지원의 개발은 에너지적 측면 및 환경적 측면 모두를 충족시키는 중요한 과제 중 하나이다.

[0003] 태양광, 바이오매스, 및 지열에너지는 에너지적 측면 및 환경적 측면 모두를 충족시킬 수 있는 청정하고, 재생 가능한 에너지원으로 제시되고 있다. 물분해는 광전기화학(photoelectrochemical; 이하 'PEC') 전지에서 태양에너지에 의해 수소가스를 생성하는 반응 메카니즘이다.

[0004] PEC 전지는 포토애노드(photoanode)와 상대전극의 두 부분으로 이루어져 있으며, 상기 포토애노드(photoanode)는 산소발생반응(oxygen evolution reaction; 이하 'OER', $2\text{H}_2\text{O}+4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2+4\text{H}^+$)이 일어나며, 또한 상기 상대전극은 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; 이하 'HER', $4\text{H}^++4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$)이 발생한다.

[0005] 이렇게 태양광에 의해 수소 및 산소 가스가 발생되는 물 분해용 PEC 전지의 성능 향상은 에너지 및 환경 분야에서 중요한 문제로 대두되고 있고, 이에 값싸고 깨끗한 에너지에 대한 강한 요구가 있다. TiO_2 , ZnO , BiVO_4 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 같은 금속-산화물 반도체는 PEC 물 분해 시스템에 적합한 포토애노드로서 널리 연구되어 왔다.

[0006] 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)는 AM 1.5G 조명 하에서 이론적인 태양-대-수소(STH) 효율(16.8 %), 저렴한 비용, 가시광 흡수를 위한 적절한 밴드 갭(1.8-2.2 eV), 알칼리 및 중성 전해질에서의 우수한 화학적 안정성으로 인해 PEC 시스템을 위한 이상적인 산화-금속 포토애노드이다. 그러나 헤마타이트는 높은 전자-정공 재조합 속도를 가져서 짧은 정공-확산 길이(2-4nm), 나쁜 전도성 및 표면 결함을 야기하기 때문에 헤마타이트의 이론적인 STH 효율의 실현은 여전히 제한적이다. 또한, 낮은 흡수 계수, 낮은 OER 활성 및 느린 전하 이동 동역학으로 인해 헤마타이트의 PEC 성능을 더욱 감소시킨다.

[0007] 이러한 단점을 극복하기 위해 도핑, 나노구조의 합성 및 OER 촉매 증착과 같은 다양한 전략들이 도입되었다. 그 중에서도 헤마타이트에서 도판트의 사용은 전도성을 높이고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 PEC 성능을 향상시키기 위해 널리 사용되어 왔다. 원소 도핑은 금속 이온 도판트(n형 도판트: Ti^{4+} , Sn^{4+} , Pt^{4+} , 및 Zr^{4+} 및 p형 도판트: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ 및 Cu^{2+}), 및 Si 및 P와 같은 비금속 도판트를 이용한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 n형 도판트는 일반적으로 근처의 Fe^{3+} 부위에 전자를 도입하여 Fe^{3+} 를 Fe^{2+} 로 환원시키고 격자 변형으로 폴라론 호핑(polaron hopping) 확률을 증가시켜 헤마타이트의 전기 전도도를 향상시킨다. 또한 도너 농도를 증가시키고 전자의 유효 질량을 줄임으로써 전하 이동을 향상시킨다.

[0008] p형 도판트는 헤마타이트의 밸런스 밴드 위의 추가 상태를 생성하고 표면에서 p-n 접합을 형성한다. p-n 접합은 증가된 내장 전위로 인해 보충적인 전하 분리 구동력을 제공함으로써 전하 재조합을 효과적으로 감소시킨다. 유사하게, 가볍게 도핑된 반도체와 고농도 도핑된 반도체 간의 계면을 야기하는 n-n⁺ 호모-접합은 에너지 밴드의 경미한 밴딩을 유도함으로써 반도체와 금속 접촉부 사이의 접촉 저항을 줄이는 데 사용되어 왔다.

[0009] 지금까지 헤마타이트를 위한 비금속 도판트로서 Si와 P만 보고되어 있다. 비금속 도핑된 헤마타이트의 전자 전도성은 Si 및 P의 높은 전자 캐리어 전위 때문에 Si-O 및 P-O의 공백 반경 궤도에서 전자를 포획하는 것은 어렵기 때문에 비금속 도핑된 헤마타이트의 전자 전도성이 금속 도핑된 헤마타이트의 전자 전도성보다 더 높다. 따라서, 비금속 도판트는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 격자에서 원래의 폴라론 호핑 메카니즘을 통해 전하 이동을 방해하지 않으며 헤마타이트의 PEC 성능을 향상시킨다.

[0010] 한편, 높은 전자-정공 재조합 속도를 초래하는 만성 짧은 정공 확산 길이 문제를 해결할 수 있는 물 분해 PEC 전지용 포토애노드에 대한 연구 개발은 여전히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1520260호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 높은 전자-정공 재조합 속도를 초래하는 만성 짧은 정공 확산 길이 문제를 해결할 수 있는 물 분해 PEC 전지용 포토에노드 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 투명전극 기관; 및 상기 투명전극 기관 상에 로드(rod) 형상으로 이루어진 티타늄 및 붕소가 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토에노드를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 포토에노드를 포함하는 물 분해용 광전기화학 전지(PEC cell)를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 티타늄 공급원 및 철 공급원을 혼합하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 투명전극 기관을 침지시켜 열수 성장법을 통해 투명전극 기관 상에 티타늄이 도핑된 $\text{FeOOH}(\text{Ti}-\text{FeOOH})$ 를 성장시키는 단계; 상기 $\text{Ti}-\text{FeOOH}$ 가 성장된 투명전극 기관을 붕산 용액에 침지시킨 후 열처리하여 티타늄과 붕소가 도핑된 헤마타이트($\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$)를 합성하는 단계; 및 상기 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 세정하고, 건조하는 단계를 포함하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토에노드 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 티타늄과 붕산 이중 도핑 헤마타이트 포토에노드는 높은 전자-정공 재조합 속도를 야기하는 만성 짧은 정공 확산 길이 문제와 이에 따른 헤마타이트의 임계 길이 제한을 해결하는 기술로서, 헤마타이트 표면에서 EHP 재조합을 야기하는 Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 이온의 수를 감소시킬 뿐 아니라, 내부 전계를 발생시켜 손쉽게 정공 추출을 가능하게 함으로써 종래 알려진 가장 우수한 PEC 성능을 갖는 헤마타이트의 최대 길이(500 nm 내지 600 nm)를 890 nm까지 증가시킬 수 있다. 특히, 890 nm의 길이와 70 nm의 직경을 갖는 티타늄과 붕소 이중 도핑된 헤마타이트는 재조합이 훨씬 적은 EHP로 입사 광자를 변환시키고, $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 $1.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $1.50 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 $2.83 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 우수한 광전류 밀도를 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 제작 모식도(a), Fe_2O_3 , $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 XRD 데이터(b), $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 대한 XPS 분석 결과(c, d, e)를 나타낸 것이고,

도 2는 에너지 밴드 다이어그램 전하 이동 공정의 모식도(a: $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, b: $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$)를 나타낸 것이고(r_b 는 재조합을 의미함),

도 3은 Fe_2O_3 , $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 성장주기에 따른 광전류 밀도(a), Fe_2O_3 , $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 I-V 곡선(b), $1.50 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 측정한 Fe_2O_3 , $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 IPCE(c), $1.50 \text{ V}_{\text{RHE}}$, 조명하에서 측정한 Fe_2O_3 , $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 Nyquist plot(d)를 나타낸 것이고,

도 4는 $\text{FeOOH}-\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3의 TEM 이미지(a), $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3 및 $\text{FeOOH}-\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3의 I-V 곡선(b)을 나타낸 것이고,

도 5는 Fe_2O_3 -1, $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1, $\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1 및 $\text{Ti}:\text{B}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1의 SEM 이미지를 나타낸 것이고,

도 6은 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3(\text{a})$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3(\text{b})$ 의 TEM 이미지를 나타낸 것이고,
 도 7은 Fe_2O_3 , $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{B-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 성장 주기에 따른 UV/Vis 분광분석 결과를 나타낸 것이고,
 도 8은 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ -1의 SEM 이미지(a, e, i), $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ -2의 SEM 이미지(b, f, j), $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ -3의 SEM 이미지(c, g, k), $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ -4의 SEM 이미지(d, h, l)를 나타낸 것이고,
 도 9는 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3(1.71 \text{ eV})$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3(1.35 \text{ eV})$ 의 VBM(a), $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 에 대한 2.10 eV 및 2.14 eV 의 최적 밴드갭(E_g)을 제공하는 광자 에너지 함수로서 Tauc plot(b)을 나타낸 것이고,
 도 10은 Fe_2O_3 , $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{B-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 성장 주기에 따른 I-V 곡선을 나타낸 것이고,
 도 11은 AM 1.5 태양 시뮬레이터 하에서 1M NaOH 전해질에서 $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 에서 18시간 동안 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 안정성 데이터를 나타낸 것이고,
 도 12는 Fe_2O_3 , $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{B-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 성장 주기에 따른 EIS 데이터를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 발명은 투명전극 기관; 및 상기 투명전극 기관 상에 로드(rod) 형상으로 이루어진 티타늄 및 붕소가 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토에노드를 제공한다.
- [0020] 상기 투명전극 기관은, FTO , ZnO , ITO , AZO , GZO , IZO , 및 IGZO 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 상기 티타늄 및 붕소가 도핑된 헤마타이트는, 300 nm 내지 890 nm 의 평균 길이와, 50 nm 내지 100 nm 의 평균 직경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 포토에노드는, FeOOH 박층을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 포토에노드를 포함하는 물 분해용 광전기화학 전지(PEC cell)를 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 티타늄 공급원 및 철 공급원을 혼합하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 투명전극 기관을 침지시켜 열수 성장법을 통해 투명전극 기관 상에 티타늄이 도핑된 $\text{FeOOH}(\text{Ti-FeOOH})$ 를 성장시키는 단계; 상기 Ti-FeOOH 가 성장된 투명전극 기관을 붕산 용액에 침지시킨 후 열처리하여 티타늄과 붕소가 도핑된 헤마타이트($\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$)를 합성하는 단계; 및 상기 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 를 세정하고, 건조하는 단계를 포함하는, 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트를 포함하는 포토에노드 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 포토에노드 제조방법은, 상기 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 티타늄 공급원은, 염화티타늄(TiCl_3), 이산화티타늄(TiO_2), 수소화티타늄(TiH_2), 사염화티타늄(TiCl_4), 질화티타늄(TiN), 및 티타늄이소프로폭사이드($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 철 공급원은, 염화철·6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 플루오르화철·수화물($\text{FeF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 황화철·수화물($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 철아세테이트($\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) 및 질화철·수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 투명전극 기관은, FTO , ZnO , ITO , AZO , GZO , IZO , 및 IGZO 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 투명전극 기관 상에 티타늄이 도핑된 $\text{FeOOH}(\text{Ti-FeOOH})$ 를 성장시키는 단계는, 상기 용액에 투명전극 기관을 침지시킨 후 30°C 에서 100°C 까지 1 내지 3시간 동안 열처리한 후, 100°C 에서 2 내지 4시간 동안 유지할 수 있다.
- [0030] 상기 티타늄과 붕소가 도핑된 헤마타이트를 합성하는 단계는, 상기 Ti-FeOOH 가 성장된 투명전극 기관을 붕산 용

액에 10분 내지 1시간 동안 침지시킨 후 700 내지 900℃에서 15 내지 30분 동안 열처리할 수 있다.

[0031] 상기 Ti:B-Fe₂O₃ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시키는 단계는, 열수 성장을 통해 상기 Ti:B-Fe₂O₃ 표면 상에 FeOOH 박층을 증착시킬 수 있다.

[0032] 보다 상세하게는, 본 발명의 일실시예에 따르면 헤마타이트 기반의 PEC 물 분해 전지의 성능 향상을 위해 in-situ 및 ex-situ 방법을 통해 금속 이온(Ti⁴⁺) 및 비금속(B) 이중 도핑한 α-Fe₂O₃(Ti:B-Fe₂O₃) PEC 물 분해 전지를 제조하였다. Ti:B-Fe₂O₃를 제조하기 위해, TiCl₃ 용액을 이용한 수열 공정을 통해 Ti-도핑된 산화철(III)-수산화물(β-FeOOH) 나노로드를 합성한 후, 붕산 용액(H₃BO₃)에 침지시킨 후 고온 열처리(800 ℃에서 20 분간)를 수행하였다. Ti:B-Fe₂O₃는 1.23 V_{RHE}에서 1.92 mA의 광전류 밀도를 나타내었으며, 이는 α-Fe₂O₃에 비해 약 225% 향상된 PEC 활성도를 의미한다.

[0033] 본 발명에서는 헤마타이트 격자의 금속 이온 농도 감소로 인한 재조합 감소와 Ti:B-Fe₂O₃ 표면에서 n-n⁺ 접합 형성에 의한 정공 추출에 대한 추가적인 전하 분리 구동력의 시너지 효과가 크며, 더 나아가 Ti:B-Fe₂O₃ 표면에 값싼 OER 촉매(FeOOH)를 넣은 후, FeOOH/Ti:B-Fe₂O₃의 광전류 밀도는 1.23 V_{RHE}에서 2.35 mA/cm²에 도달하여 n-n⁺ 접합과 OER 촉매 간의 향상된 전하 이동을 가능하게 하였다.

[0035] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0037] <실시예 1> 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트 포토애노드 제조

[0038] 1. Fe₂O₃ 및 Ti 도핑된 Fe₂O₃ 포토애노드 제조

[0039] 헤마타이트(α-Fe₂O₃) 포토애노드는 이전에 알려진 수용성 케미칼 성장 방법과 연이은 고온 열처리 공정을 통해 불소가 도핑된 산화주석(fluorine doped tin oxide; 이하 'FTO') 유리 기판 상에 성장시켰다. 150 mM 염화제이철 6수화물(FeCl₃6H₂O) 100 mL를 함유한 수용액에서 실험을 수행하였다. 상기 용액을 내측 벽에 기대어지는 FTO 유리의 두 개의 연속된 슬립을 포함하는 캡 밀봉된 유리 바이알에 넣었다. 상기 유리 바이알을 프로그래밍된 온도 제어기를 갖는 강제 대류 오븐에 넣었다. 30℃에서 100℃까지 2시간 동안 가열한 후 3시간 동안 유지하여 β-FeOOH 막대가 FTO 기판 상에 합성되었다. 그 후 탈이온수로 완벽하게 세정하고 N₂ 가스로 건조하였다. FTO 기판 상에 형성된 β-FeOOH를 로 튜브에 800℃ 20분 동안 넣고 주변 조건에서 꺼내었다. 본 실험을 위해 용액 유래 β-FeOOH 막대 성장을 4회 반복하였다. 각 표지를 Fe₂O₃-1, Fe₂O₃-2, Fe₂O₃-3 및 Fe₂O₃-4로 나타내었다. Ti 도핑 Fe₂O₃ 포토애노드는 7 μl TiCl₃ 용액을 150 mM 염화제이철 6수화물(FeCl₃6H₂O) 100 mL에 첨가하여 제조하였다. Ti 도핑 Fe₂O₃ 포토애노드를 제조하는 공정도 4회 반복하였고, 각 표지를 Ti-Fe₂O₃-1, Ti-Fe₂O₃-2, Ti-Fe₂O₃ 및 Ti-Fe₂O₃-4로 나타내었다.

[0041] 2. 붕소 도핑 Fe₂O₃(B-Fe₂O₃) 및 Ti:B 이중 도핑 Fe₂O₃(Ti:B-Fe₂O₃) 포토애노드 제조

[0042] FTO 기판 상에 형성된 β-FeOOH 막대 또는 Ti 도핑 β-FeOOH를 10 mM 붕산(H₃BO₃) 용액에 30분 동안 담근 후 탈이온수로 완전하게 세정하고 N₂ 가스로 건조하였다. 각 시료를 로 튜브에 800℃ 20분 동안 넣고 주변 조건에서 꺼내었다. 붕소 도핑 Fe₂O₃(B-Fe₂O₃)를 B-Fe₂O₃-1, B-Fe₂O₃-2, B-Fe₂O₃-3 및 B-Fe₂O₃-4로 나타내었고, Ti:B 이중 도핑 Fe₂O₃(Ti:B-Fe₂O₃)를 Ti:B-Fe₂O₃-1, Ti:B-Fe₂O₃-2, Ti:B-Fe₂O₃-3 및 Ti:B-Fe₂O₃-4로 나타내었다.

[0043] 도 1(a)에서 Ti:B-Fe₂O₃ 제조공정의 개략도를 나타내었고, 열처리 공정 동안 붕소 이온이 Ti-Fe₂O₃ 표면으로 확산된 후 표면 영역에서 Ti-Fe_{2-x}B_xO₃ 화합물이 합성되었다. Ti:B-Fe₂O₃의 밴드 갭을 증가시킨 바깥 Fe_{2-x}B_xO₃층의

존재는 종래 알려진 보고와 같이 UV-vis spectroscopy와 Tauc plot에 의해 확인하였다(도 7 및 도 9).

[0045] <실시예 2> 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트 포토애노드의 성능 평가

[0046] 도 5는 Fe_2O_3 , $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$, 및 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 직경은 붕산 용액에서 Ti-FeOOH 의 가벼운 부식으로 인해 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 조금 더 작을지라도 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 는 원래 Fe_2O_3 및 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전반적인 웜과 유사한 형태를 유지하였다. XRD 데이터 (도 1(b))에 나타난 것과 같이, 헤마타이트의 격자에서 전자 전달에 중요한 역할을 하는 (110) 면은 Ti와 B의 이중 도핑에 의해 열화되지 않았다.

[0047] $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 표면 특성을 밝히기 위해, 도 1(c)와 같이 X-선 광전자 분광분석(XPS)을 수행하였다. B1s 영역의 XPS 스펙트럼은 Ti-B, Fe-B-O 및 Ti-B-O의 결합 에너지(BE)에 각각 상응하는 188.8, 190.3 및 192.0 eV를 중심으로 3개의 피크로 분리되었다. 187.9 eV와 188.3 eV의 결합 에너지(BE)를 갖는 Fe-B와 $\text{Fe}_2\text{-B}$ 의 산소 결합은 B1s 전자 밀도를 감소시켰고 Fe-B-O의 BE는 187.9 eV의 Fe-B로부터 190.3 eV로 증가하였다. 192.0 eV의 XPS 신호는 Ti-B-O의 BE에 해당하며, 이는 헤마타이트에서 B의 간극 도핑을 의미한다. B_2O_3 의 BE가 XPS 피크에서 192.0 eV에서 검출되었지만, Fe_2O_3 상의 외부 B_2O_3 층은 고 알칼리성 용액(1M NaOH)에서의 약한 화학적 안정성으로 인해 TEM 이미지(도 6)에서 관찰되지 않았다.

[0048] 도 1(d)에 나타난 바와 같이, $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 459.0 eV($\text{Ti } 2\text{P}_{3/2}$)과 465.0 eV ($\text{Ti } 2\text{P}_{1/2}$)에 두 개의 피크가 있고, 이는 Fe_2O_3 에 Ti^{4+} 가 있음을 의미한다. $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 의 표면에 B 이온을 가한 후, $\text{Ti } 2\text{P}_{3/2}$ 의 하향 이동된 XPS 피크는 458.3 eV에서 나타났으며, 이는 Ti^{3+} 종의 생성에 따른 것이다. $\text{Ti } 2\text{P}_{3/2}$ 및 $\text{Ti } 2\text{P}_{1/2}$ 의 전체 XPS 피크는 감소하였고, 이는 헤마타이트의 격자에서 치환된 Ti 이온이 붕소 이온으로 대체되었음을 의미한다. B^{3+} 는 전하 보상 메커니즘을 통해 Ti^{4+} 에 전자를 제공하기 때문에 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 Ti^{3+} 가 생성되었다.

[0049] 도 1(e)에서 알 수 있듯이 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 는 모두 각각 Sn $3\text{d}_{5/2}$ 및 Sn $3\text{d}_{3/2}$ 의 BE에 해당되는 486.4 및 494.4 eV에서 Sn 3d 피크를 나타내었다. 이는 Sn^{4+} 이온은 고온 변환 과정에서 FTO 기판에서 헤마타이트 격자로 확산하는 것(800 °C에서 20 분간 Ti:B-FeOOH/FTO 에서 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ 로)으로 알려져 있다. $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 에서의 Sn^{4+} 이온의 피크 강도는 도 1(e)에 나타난 바와 같이 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 의 것보다 더 낮았다. 이는 Fe(+3)과 동일한 원자가 B(+3)가 H_3BO_3 처리로 손쉽게 Sn(+4)보다 더 쉽게 헤마타이트에 도핑을 도왔다는 것을 의미한다.

[0051] <실시예 3> 티타늄 및 붕소로 이중 도핑된 헤마타이트 포토애노드의 효과 검토

[0052] 이하에서는 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 $n\text{-n}^+$ 호모-접합의 생성과 전하 이동 과정에서의 헤마타이트의 Ti 및 B의 이중 도핑에 따른 긍정적 효과에 대해 살펴본다.

[0053] $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가전자대 최대(VBM)는 1.71 eV의 $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ (도 9a)와 비교하여 상위 레벨(1.35 eV)에 위치하고 있으며, 이는 정공 추출을 위한 내부 전계 생성을 의미한다. Tauc 플롯(도 9b)에 나타난 바와 같이, $\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Ti:B-Fe}_2\text{O}_3$ 의 광학 밴드 갭은 각각 2.10 eV와 2.14 eV였다. 도 2에 나타난 바와 같이, VBM과 광 밴드 갭을 결합하여 전해질에서 $n\text{-n}^+$ 호모 접합을 갖는 n형 반도체($\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$)의 에너지 밴드 갭 다이어그램을 그렸다.

[0054] 도 2(a, I)에 나타난 바와 같이, 전하 추출을 위한 특별한 구동력의 부재로 인해 재조합 된 벌크 영역에서 생성된 전자-정공쌍(EHPs)은 밴드 밴딩에 의해 생성된 공간 전하 영역(SCR)의 정공만이 $\text{Ti-F}_2\text{O}_3$ 에서 전해질로 방출되었다.

[0055] 또한, 치환된 Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 이온이 헤마타이트의 전도성을 향상시키는 것으로 보고되었지만, $\text{Ti-F}_2\text{O}_3$ 표면 근처의

Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 이온은 재조합 부위가 되며, $\alpha-Fe_2O_3$ 의 전도대 최소(CBM) 근처 격자에서 금속 도핑을 통해 생성된 구조적 변화로 인해 헤마타이트와 전해질 사이의 전하 이동을 방해하여 PEC 성능을 저하시킨다. 한편, $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 벌크 $Ti-Fe_2O_3$ 영역으로부터의 정공은 $Ti-Fe_{2-x}B_xO_3$ 층에 의해 유도된 내부 전기장으로 인해 전해질 속으로 쉽게 방출되어 도 2b (II)와 같이 재조합을 의미있게 감소시켰다.

[0056] 또한, XPS 데이터에서 입증된 바와 같이, $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 표면에서 격자의 구조 변화는 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 표면에서 감소된 Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 이온으로 인해 최소화되었으며, ex-situ B-도핑 공정 (II) 동안 붕소 이온의 짧은 확산 길이로 인해 벌크 영역 내의 Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 이온은 동일하게 유지되었다. 그러므로 본 발명에 따른 in-situ 및 ex-situ 공동 도핑 방법은 헤마타이트의 가장자리에서 재조합을 감소시켰을 뿐만 아니라 헤마타이트 내부의 전도도를 증가시켜 전반적인 PEC 성능을 향상시켰다.

[0057] 도 3a는 시료의 길이에 따라 AM 1.5 태양 시뮬레이터 하에서 1M NaOH 용액에서 1.23 V_{RHE} 에서 Fe_2O_3 , $Ti-Fe_2O_3$ 및 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도를 나타낸 것이다. 각 시료의 길이는 300 nm, 630 nm, 890 nm 및 1.45 μm 로 설정되었고 성장주기는 1에서 4 배로 증가시켰다(도 5).

[0058] 도 8에 나타난 바와 같이, 헤마타이트 덩어리의 도메인 크기는 또한 성장주기의 증가에 따라 200 nm에서 0.62 μm , 1.54 μm 및 3.92 μm 로 증가하였다. 헤마타이트의 포토에노드는 길이에 따라 Fe_2O_3 -1 (300 nm), Fe_2O_3 -2 (630 nm), Fe_2O_3 -3 (890 nm) 및 Fe_2O_3 -4 (1.45 μm)로 표시되며 다른 시료도 같은 방식으로 명명하였다. 각 포토에노드의 I-V 곡선은 도 10에 요약되어 있다.

[0059] 전반적으로, $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도는 $Ti-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도보다 더 높았고, Fe_2O_3 보다 훨씬 더 높았다. 630 nm의 높은 나노 막대(Fe_2O_3 -2)를 사용한 Fe_2O_3 -2의 광전류 밀도는 금속 이온이 없는 넓은 SCR(흑색)로 인해 300 nm의 Fe_2O_3 -1보다 더 높았다. 헤마타이트와 전해질 사이의 밴드 벤딩(band bending)으로 인해 더 넓은 SCR에서 전기장에 의해 더 많은 EHP가 추출되었기 때문에 Fe_2O_3 -2의 EHP는 헤마타이트의 짧은 정공 확산 길이 문제를 극복하여 광전류 밀도가 Fe_2O_3 -1보다 더 높았다. 그러나 길이가 870 nm가 되면 다른 보고와 같이 EHP를 추출하기가 어렵다. $Ti-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도는 성장주기가 증가함에 따라 감소하였다. 그러나, Ti 도핑에 의해 달성된 향상된 도전성으로 인해 동일한 길이의 Fe_2O_3 보다 더 컸다. 실제로, Fe_2O_3 -2 (0.85 mA/cm^2)의 가장 높은 광전류 밀도는 $Ti-Fe_2O_3$ -2 (0.96 mA/cm^2)보다 여전히 낮았다. $Ti-Fe_2O_3$ -2의 광전류 밀도는 헤마타이트 내부의 정공의 연장된 이동 경로에 의한 재조합 증가로 인해 $Ti-Fe_2O_3$ -1의 광전류 밀도보다 낮았다. 헤마타이트의 길이가 ~ 500 nm 이상일 때 높은 전기 저항률을 갖는 헤마타이트에서 재조합이 우세해지는 것으로 보고되어 있다. 따라서 재조합과 EHP 생성이 가장 균형을 이루는 대부분의 최근 연구(어떤 경우에도 700 nm 이하)에서는 헤마타이트 최적 길이가 약 500 nm로 설정되었다. 그러나, $n-n^+$ 호모-접합을 갖는 $Ti:B-Fe_2O_3$ 에서 광전류 밀도는 금속 도펀트에 의한 재조합 감소로 인한 높은 전도성 및 $n-n^+$ 접합에 의해 바람직한 전계로 인해 3 번째 성장주기 (890 nm 길이의 시료, 파란색)까지 증가하였다.

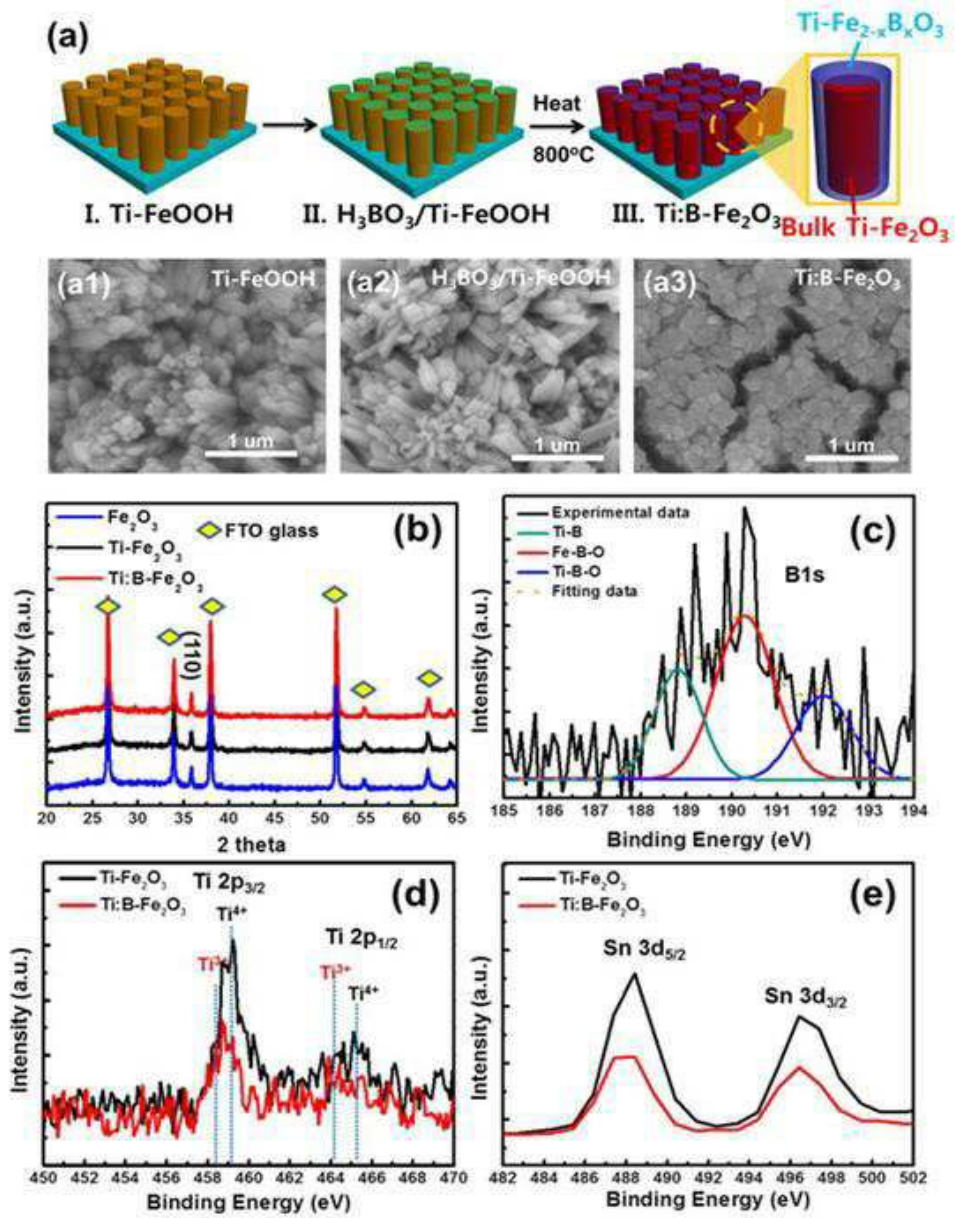
[0060] $Ti:B-Fe_2O_3$ -3 (1.23 V_{RHE} 에서 1.92 mA/cm^2)의 높은 광전류 밀도는 UV-Vis 분광분석(도 7)에서 보여준 바와 같이 두꺼운 헤마타이트로부터의 광 흡수가 증가하기 때문이다. 다르게 준비된 시료의 전반적인 성능을 비교하기 위해 가장 좋은 것 (이하, Fe_2O_3 -2, $Ti-Fe_2O_3$ -1 및 $Ti:B-Fe_2O_3$ -3은 각각 단순히 Fe_2O_3 , $Ti-Fe_2O_3$ 및 $Ti:B-Fe_2O_3$ 이라고 함)을 대표 표본으로 선정하였다. Ag/AgCl 기준 전극을 갖는 A.M 1.5 태양 시뮬레이터 하에서 1M NaOH 용액에서 Fe_2O_3 , $Ti-Fe_2O_3$ 및 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 I-V 곡선을 도 3(b)에 나타내었다. $Ti-Fe_2O_3$ 는 1.50 V_{RHE} 에서 1.68 mA/cm^2 의 광전류 밀도 및 0.91 V_{RHE} 의 개시 전위를 가지며, $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도는 1.50 V_{RHE} 에서 2.83 mA/cm^2 에 도달하였으며, 개시 전위는 0.92 V_{RHE} 였다. 이는 표면에서의 Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 이온의 감소 및 $n-n^+$ 접합에 의한 내부 전기장의 생성으로 인한 감소된 재조합의 시너지 효과가 헤마타이트의 길이 제한(~ 500 nm)을 극복함을 명확하게 보여

주었고, 물 분해 반응에서 PEC 성능을 향상시켰다.

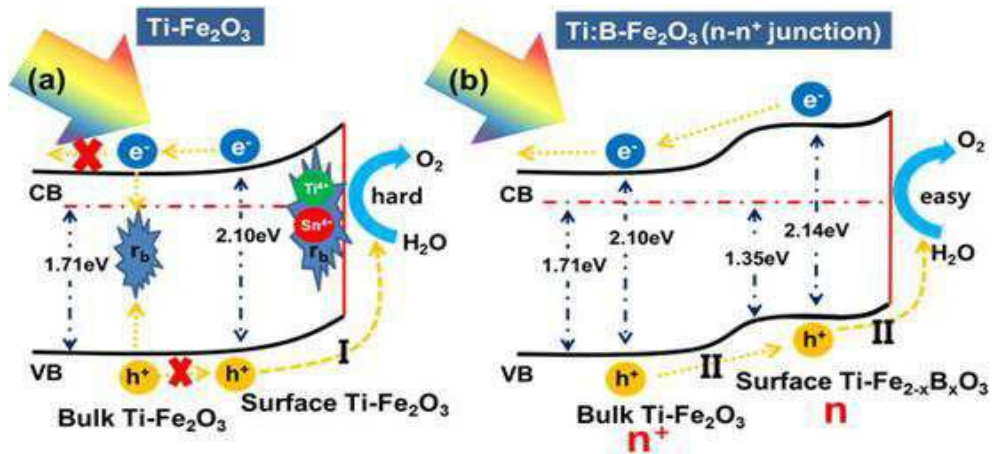
- [0061] 도 3c의 IPCE 데이터는 I-V 곡선과 일치하는 1M NaOH 용액을 사용하여 1.23 V_{RHE} 에서 300 nm에서 550 nm 범위의 Fe_2O_3 및 $Ti-Fe_2O_3$ 에 비해 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 광전류 밀도가 더 높았다. $Fe_{2-x}B_xO_3$ 층은 도 9에서와 같이 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 밴드 갭을 약간 증가시켰지만, 모든 시료의 IPCE 값 그래프는 매우 유사한 경향을 보여 $Fe_{2-x}B_xO_3$ 박막의 존재가 550 nm에서 600 nm의 범위에서의 광반응에 매우 가볍게 영향을 미침을 시사한다. $Ti:B-Fe_2O_3$ 는 도 11에서와 같이 18 시간 동안 1M NaOH 용액에서 매우 안정한 성능을 나타내었다.
- [0062] 벌크 헤마타이트 영역과 전해질과 헤마타이트의 표면의 계면에서 전하 이동 메커니즘을 밝히기 위해, 도 3(d)와 같이 전기 화학 임피던스 분광법(EIS)을 측정하였다. 등가 회로 모델을 사용하여 도 3(d)의 삽입 그림에 표시된 것처럼 Fe_2O_3 , $Ti-Fe_2O_3$ 및 $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 Nyquist 플롯을 분석하였다. 등가 회로는 벌크 헤마타이트 내부의 저항, R_1 , 벌크 헤마타이트의 계면에서의 공간 전하 용량, C_1 , 전해질과 헤마타이트의 표면 간의 전하 이동 저항, R_2 , 전해질과 헤마타이트 표면 간의 계면에서의 공간 전하 용량, C_2 , 그리고 헤마타이트/FTO의 면저항, R_s 으로 이루어진다.
- [0063] 도 12에 나타난 바와 같이, 벌크 헤마타이트 저항(R_1) 및 $Ti-Fe_2O_3$ 의 헤마타이트의 전해질/표면 간의 전하 이동 저항(R_2)은 길이가 630 nm보다 클 때 증가하며, 이는 벌크 헤마타이트 영역에서의 불충분한 전하 전달 특성 및 광 여기 정공을 추출하기 위한 금속 이온 도핑된 헤마타이트의 좁은 SCR을 갖는 짧은 밴드 밴딩 영역으로 인한 높은 재조합을 갖는 헤마타이트의 전해질/표면 사이의 전하 전달 저항을 의미한다.
- [0064] 도 3 (d)에 도시된 바와 같이, $Ti:B-Fe_2O_3$ 의 R_1 및 R_2 는 Fe_2O_3 및 $Ti-Fe_2O_3$ 보다 낮았으며 $n-n^+$ 접합으로부터의 정 전기 전위로 인해 벌크 헤마타이트 내부 뿐만 아니라 전해질/헤마타이트의 표면 사이의 계면에서 우수한 전하 이동을 나타내었다. 이는 내부 n형 도핑과 외부 p형(붕소) 도핑 방법의 조합이 헤마타이트의 두께, 즉 길이를 증가시키고 헤마타이트의 길이 제한을 성공적으로 극복함으로써 UV-Vis 흡광도를 증가시키는 것을 도와줌을 시사한다.
- [0065] $Ti:B-Fe_2O_3$ -3의 PEC 성능을 더욱 향상시키기 위해, 도 4(a)와 같이 값싸고 좋은 산소발생반응(OER) 조촉매인 $FeOOH$ 박층 1-2 nm를 열수 성장에 의해 $Ti:B-Fe_2O_3$ -3의 표면에 증착시켰다. $FeOOH-Ti:B-Fe_2O_3$ -3은 1.23 V_{RHE} 에서 0.835 V_{RHE} 의 시작 전위와 2.35 mA/cm^2 의 광전류 밀도를 나타내어 도 4(b)에 도시된 바와 같이 $Ti:B-Fe_2O_3$ -3 (개시 전위 : 0.920 V_{RHE} , 광전류 밀도는 1.23 V_{RHE} : 1.92 mA/cm^2)의 그것과 비교하여 1.2배 향상된 PEC 성능을 나타내었다. 이는 재조합 사이트의 표면 상태의 부동태화 효과와 헤마타이트 표면의 개선된 물 산화 동역학에 의한 것이었다.
- [0067] 결론적으로, 본 발명에서는 고성능 PEC의 포토애노드를 생산하기 위해 in-situ 및 ex-situ 방법에 의해 제조된 $n-n^+$ 접합부를 갖는 Ti 및 B로 동시 도핑된 헤마타이트를 개발하였다. 헤마타이트에서 Ti와 B의 동시 도핑은 헤마타이트 표면에서 EHP 재조합과 관련된 Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 이온의 수를 줄였을 뿐 아니라 용이한 정공 추출을 위한 내부 전계를 생성시켰다. 890 nm 길이의 $Ti:B-Fe_2O_3$ 는 재조합 감소가 매우 작았으며 1.23 V_{RHE} 에서 1.92 mA/cm^2 , 1.50 V_{RHE} 에서 2.83 mA/cm^2 의 우수한 광전류 밀도를 나타내었다. 이에, 본 발명에서는 EHP의 재조합을 줄이고 잠재적으로 PEC 물 분해 성능을 향상시키는 짧은 정공 확산 길이를 갖는 헤마타이트의 길이 제한 문제를 해결하는 방법을 제시한 최초의 발명이다.
- [0069] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

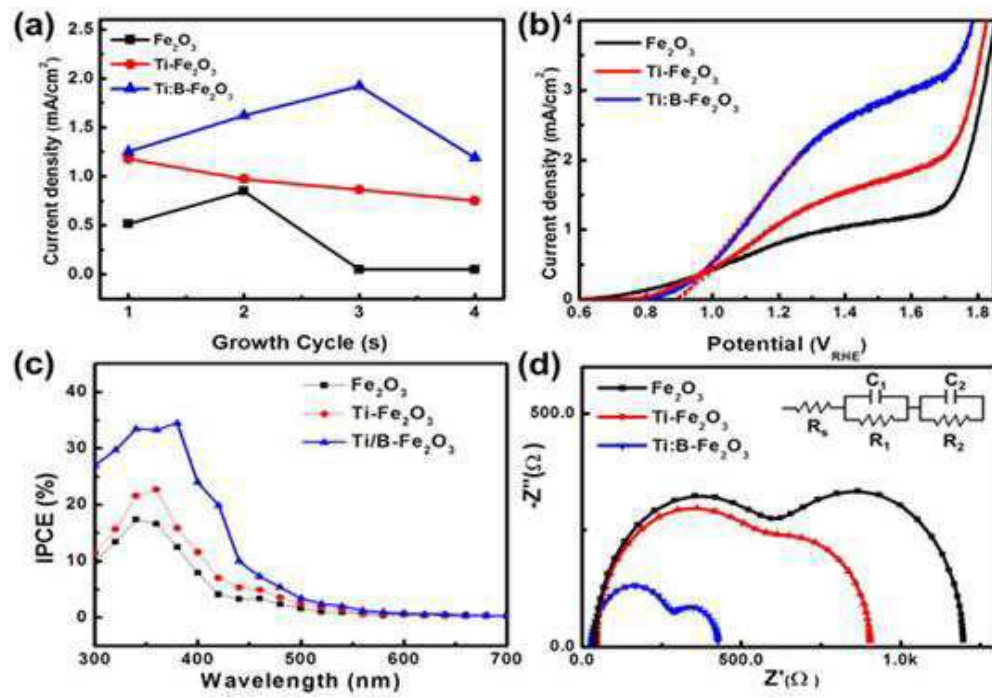
도면1



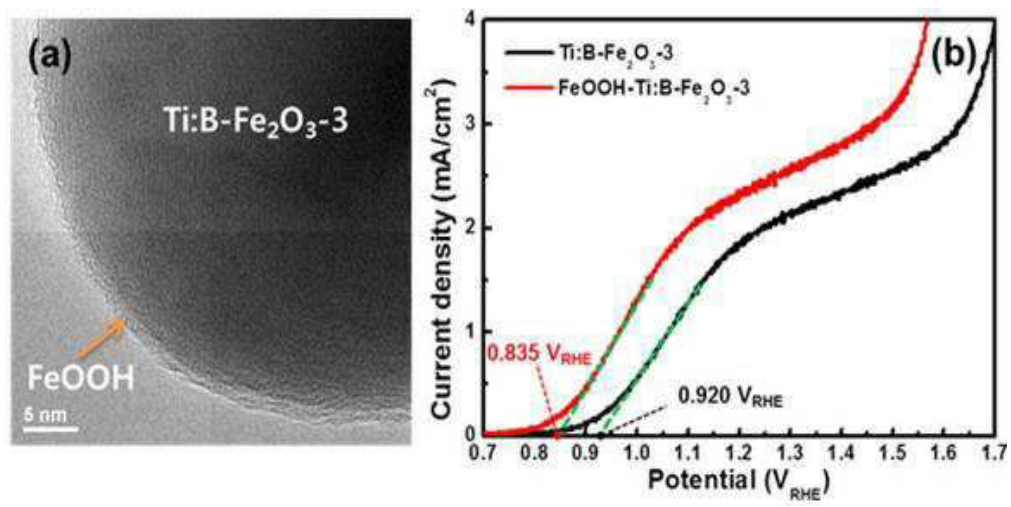
도면2



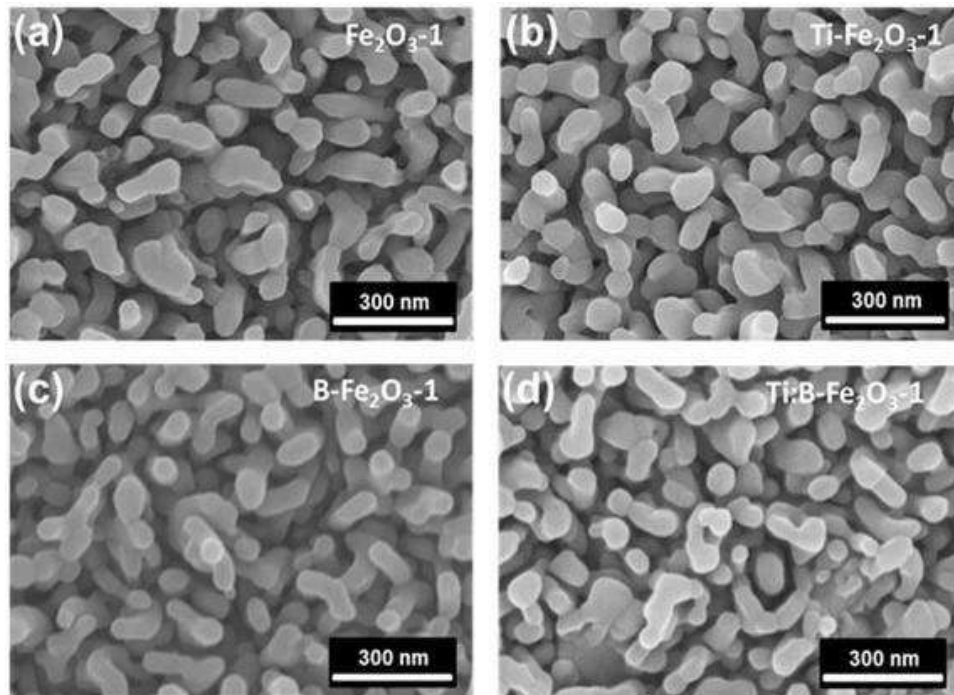
도면3



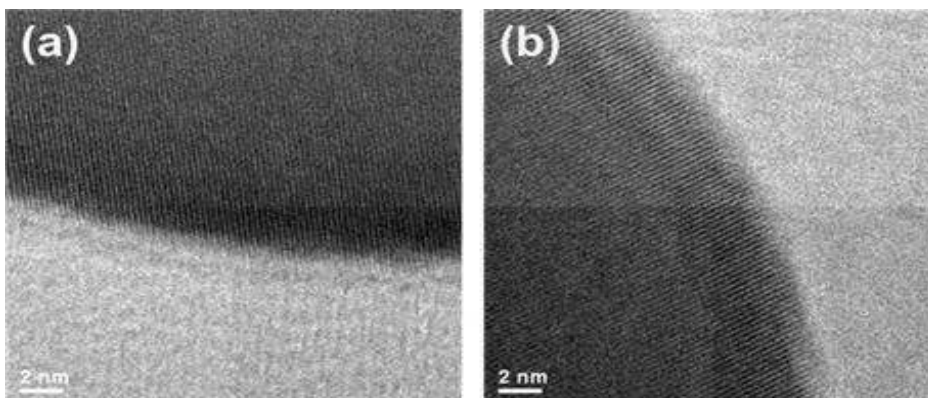
도면4



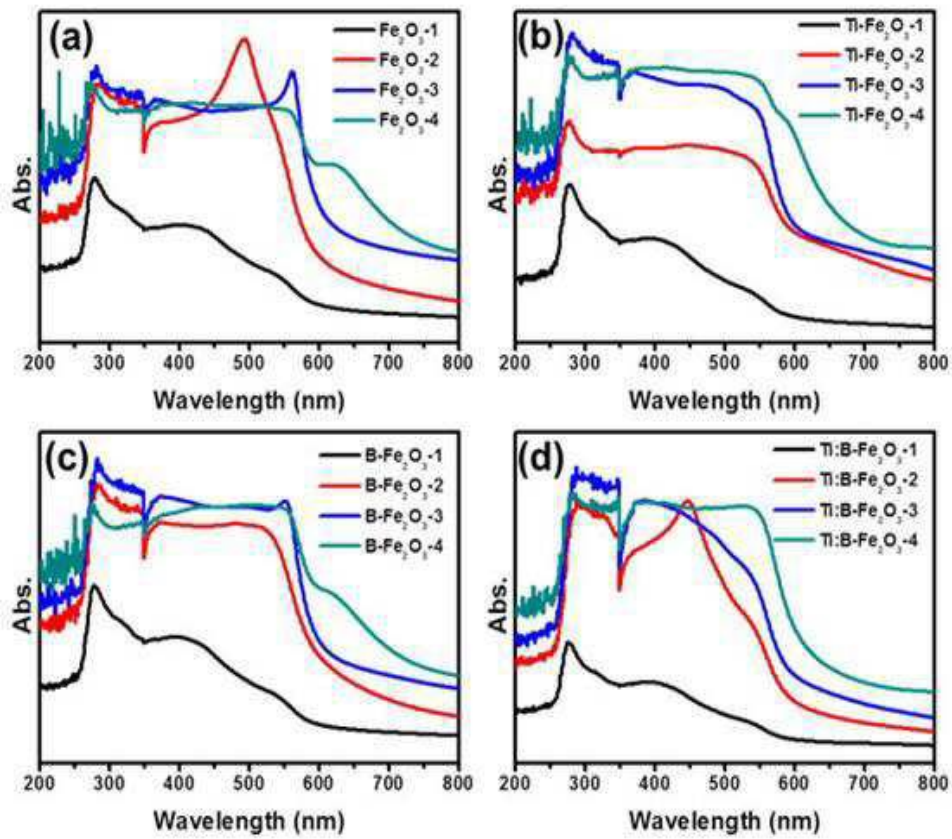
도면5



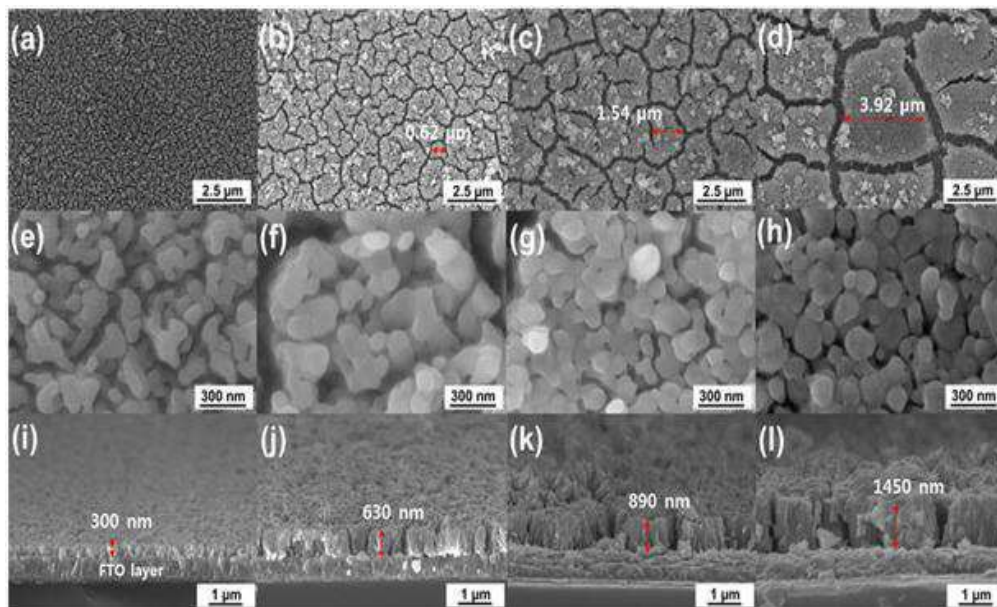
도면6



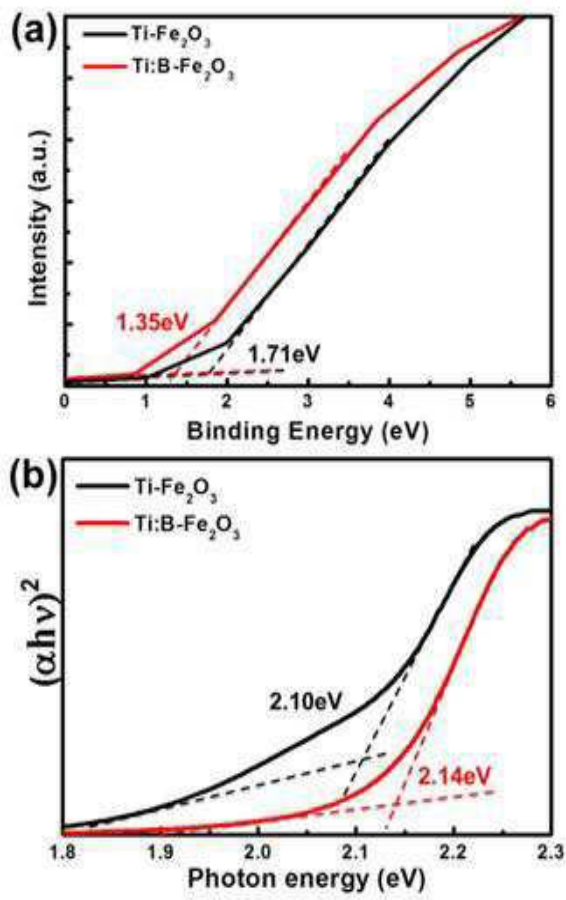
도면7



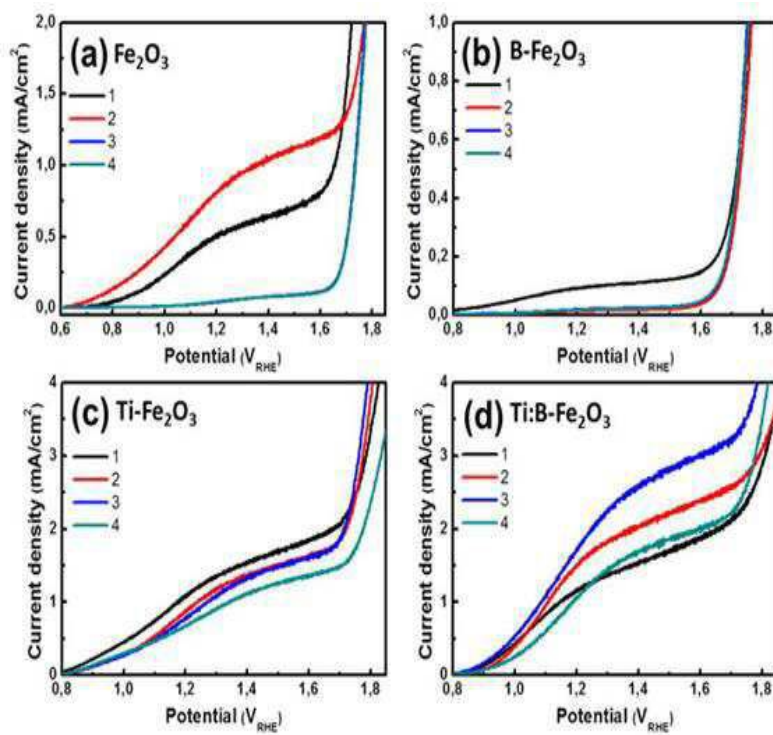
도면8



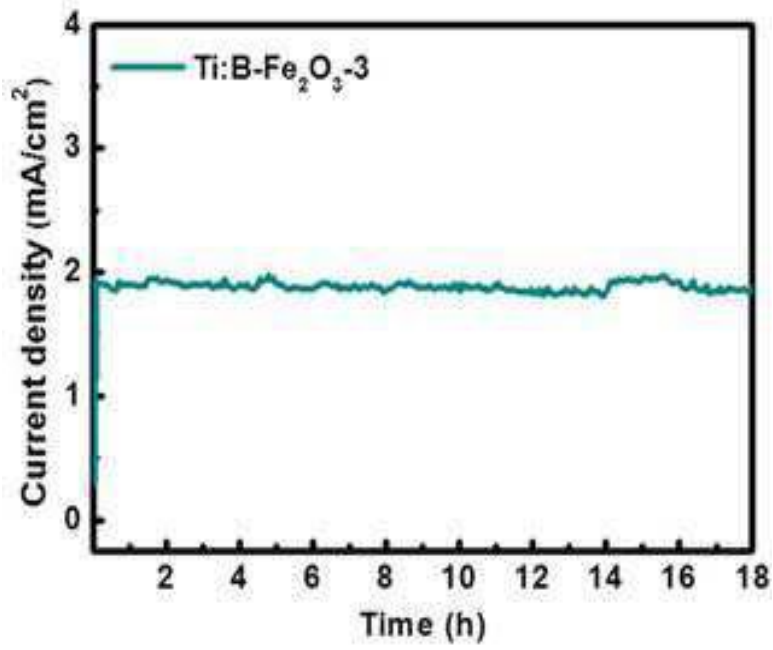
도면9



도면10



도면11



도면12

