

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 4월 6일 (06.04.2023)

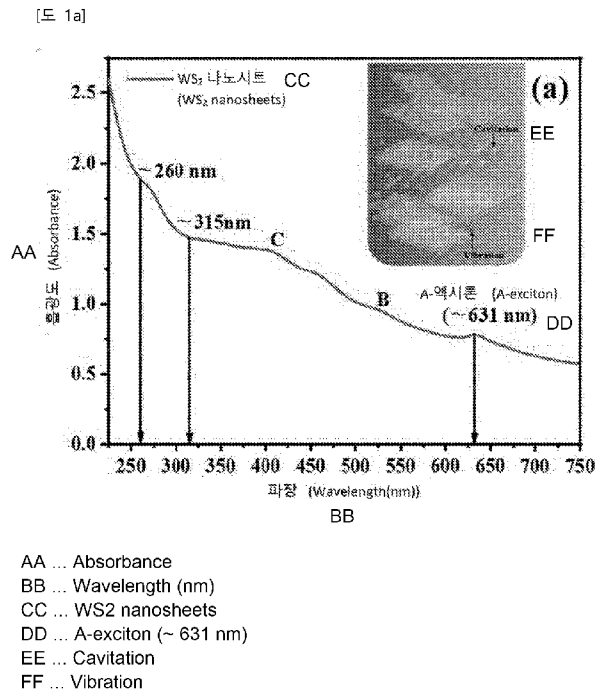


(10) 국제공개번호
WO 2023/054947 A1

- (51) 국제특허분류: *C25B 11/052* (2021.01) *C25B 1/55* (2021.01)
C25B 11/091 (2021.01) *C25B 1/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/013831
- (22) 국제출원일: 2022년 9월 15일 (15.09.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0129795 2021년 9월 30일 (30.09.2021) KR
- (71) 출원인: 울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) [KR/KR]; 44610 울산광역시 남구 대학로 93, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 이병규 (LEE, Byeong Kyu); 44644 울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102-1604, Ulsan (KR). 마소우이 조호레 (MASOUMILARI, Zohrehasadat); 44614 울산광역시 남구 옥현로60번길 43-1, Ulsan (KR). 타예비메이삼 (TAYEBI, Meysam); 44614 울산광역시 남구 옥현로 60번길 43-1, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울특별시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: CORE-SHELL A- Fe_2O_3 @ WS_2 /WOX COMPOSITION, PHOTOCATALYST FOR PHOTOELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 코어-셸 A- Fe_2O_3 @ WS_2 /WOX 조성물, 이를 포함하는 광전기화학전지의 광촉매 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: A heterojunction with an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod is formed by using WS_2 nanosheets prepared through a liquid phase exfoliation process, and a fabricated core-shell $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ WS_2 /WOx structure can be optimized by the concentration, layer, and thickness parameters of the WS_2 nanosheets by means of simple, low-cost synthesis in order to improve the efficiency of PEC performance. In this core-shell $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ WS_2 /WOx structure, the penetration of WS_2 into the pores of a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film can be examined by means of a TOF-SIMS analysis. An optimal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @4 WS_2 /WOx electrode having a 5.7 nm-thick WS_2 shell exhibits a photocurrent density of $0.98 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 1.23 VRHE, which

[다음 쪽 계속]

WO 2023/054947 A1

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

is 14 times higher than that of a pure α -Fe₂O₃ electrode.

(57) 요약서: 액상 박리 공정을 통해 제조된 WS₂ 나노시트를 이용하여 α -Fe₂O₃ 나노로드와 이종접합을 형성하고, 제조된 코어-셸 α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 구조는 PEC 성능의 효율성을 향상시키기 위해 저비용의 간단한 합성 공정을 사용하여 WS₂ 나노시트의 농도, 층 및 두께 매개변수에 의해 최적화될 수 있다. 이러한 코어셸 α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 구조에서 α -Fe₂O₃ 필름의 기공에 대한 WS₂의 침투는 TOF-SIMS 분석에 의해 조사될 수 있다. 5.7 nm 두께의 WS₂ 셸을 갖는 최적의 α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 전극은 1.23 VRHE에서 0.98 mA.cm⁻²의 광전류 밀도를 나타내며, 이는 순수 α -Fe₂O₃ 전극보다 14배 더 높다.

명세서

발명의 명칭: 코어-셸 α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 조성물, 이를 포함하는 광전기화학전지의 광촉매 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 코어-셸 α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 조성물, 이를 포함하는 광전기화학전지용 광촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양 에너지를 전기로 변환될 수 있는 화학 에너지로 변환하는 직접적인 방법 중 하나이다. 앞으로 PEC 물 분해는 지속 가능한 에너지 생산에서 놀라운 역할을 할 것으로 예상된다. 이 분야에서 이미 상당한 양의 연구가 수행되었지만, 태양광에서 수소로의 연료 변환을 위한 고효율 물 분해 전지에 대한 연구가 여전히 필요하다. TiO₂, BiVO₄, ZnO 및 α -Fe₂O₃와 같은 다양한 n형 반도체가 PEC 성능을 향상시키기 위한 광양극 재료로 적용되어 왔다.
- [3] 그 중 적철광(α -Fe₂O₃)은 적당한 밴드갭(2.1eV), 친환경성, 풍부함, ca. 40% 태양 복사의 고 흡수 범위로 인해 많은 관심을 받고 있다. 또한, α -Fe₂O₃는 AM 1.5 G에서 1.23 V vs. RHE 12에서 약 12.6 mA cm⁻²의 광전류 밀도에 해당하는 최대 태양-수소 변환 효율(15.3%)를 가진다. 그러나 α -Fe₂O₃는 또한 상당한 전하 재결합과 짧은 정공 확산 길이(LD = ~(2-4) nm)의 단점을 가지고 있다. 따라서, PEC 성능을 향상시키기 위한 새롭고 효율적인 방법에 대한 연구는 여전히 요구되는 분야이다. 전하 재결합을 극복하기 위한 가장 효과적인 방법 중 하나는 반도체 표면에 적절한 이중 접합을 형성하는 것이다.
- [4] 현재 2차원 물질은 다양한 응용 분야에서 독점적인 잠재력과 특성을 가지고 있다. 2차원 물질 중에서 전이금속 디칼코게나이드(TMD)는 적절한 밴드 위치와 가시광선 영역에서 (5-10)%의 광 흡수로 인해 주목받고 있다. TMD, 특히 MoS₂ 및 WS₂는 우수한 촉매 활성 뿐만 아니라 에너지 애플리케이션을 위한 안정성을 가진다. 이것은 활성 금속 사이트(W 또는 Mo) 및 공유(S 또는 Se) 사이트 두 가지 다양한 활성 사이트를 가진다. WS₂의 박리 층은 높은 열적 안정성 및 화학적 안정성, 낮은 저항 계수 및 향상된 가시광선 흡수를 위한 적절한 밴드 에지를 가진다. 2차원 TMD 재료의 전자적 특성은 형태와 제조 방법에 크게 의존한다. 벌크 형태의 박리된 WS₂는 간접밴드갭(1.35 eV)을 가지며, 단층 또는 소수층 형태에서는 직접 밴드 반도체(2.05 eV)가 되어 탁월한 광전자 특성을 나타낸다. 사용된 용매의 유형에 따라 직접 액체 박리 방법으로 36% 수율로 얻을 수 있으며, 이에 대한 연구가 지속적으로 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 출원에 의하면, WS_2 는 낮은 독성, 무침가 및 생체 적합성의 장점을 갖는 용매 혼합물(에탄올/물)에서 액상 박리 절차를 사용하여 합성된다. WS_2 나노시트는 코어-셸 구조를 제조하기 위한 간단하고 저렴한 드롭 캐스팅 공정에 의해, $\alpha-Fe_2O_3$ 전극 표면에 쉽게 증착될 수 있다. 준비된 WS_2 나노시트 전구체에 대해 농도, 길이, 두께 및 기타 매개변수를 제어한다. 셸로서 WS_2 의 두께와 균일성은 $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드의 표면에 적하하는 시간에 의해 최적화되고, 이러한 구조를 통하여 PEC 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 본 출원의 조성물에 대한 플랫 밴드 전위(Vfb), 공간 전하 층(Wscl), 도너 농도(ND), 나노로드의 기하학 및 전하 이동 저항(Rct) 값은 Mott-Schottky 및 EIS 분석에 의해 체계적으로 확인할 수 있다. PL 및 TRPL 스펙트럼을 측정하여, 전하 캐리어의 평균 붕괴 시간을 산출하고 코어-셸 구조의 $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 나노로드에서 재결합 속도의 감소를 확인할 수 있다. 또한 ToF-SIMS(Time of Flight-secondary ion mass spectrometry)를 사용하여 $\alpha-Fe_2O_3$ 필름의 기공에 WS_2 침투 정도를 조사하고 열처리의 깊이와 표면에 미치는 영향을 확인할 수 있다.

과제 해결 수단

- [6] 본 출원의 일 측면은 광전기화학전지의 전극의 제조 방법에 관한 것이다.
- [7] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 기판을 준비하는 단계; 준비된 기판 상에 $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드 필름을 형성하는 단계; 및 형성된 $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭 캐스팅(drop casting)하여 코어-셸 형상의 $\alpha-Fe_2O_3$ 및 WS_2 의 헤테로 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [8] 일 예시에서, $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드 필름을 형성하는 단계는, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 $NaNO_3$ 를 혼합하는 단계; 및 500 내지 600 °C에서 3 내지 5시간 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [9] 일 예시에서, WS_2 나노시트 전구체는 액체 상 박리법(liquid phase exfoliation, LPE)에 의해 제조될 수 있다.
- [10] 일 예시에서, WS_2 나노시트 전구체는 WS_2 분말을 에탄올 및 물의 혼합용매에 용해하는 단계; 혼합용액을 초음파처리하는 단계; 및 3000 내지 4000 rpm에서 30 내지 90 분 동안 원심분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [11] 일 예시에서, 헤테로 결합시키는 단계는, $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭(drop)하는 단계; 및 400 내지 500 °C에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [12] 일 예시에서, $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭(drop)하는 단계는 6회 이하로 반복될 수 있다.
- [13] 본 출원의 일 측면은 광촉매용 조성물에 관한 것이다.
- [14] 일 예시에서, 코어-셸 형상의 광촉매용 조성물로서, 코어는 $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드를 포함하고, 셸은 WS_2 및 WO_x 의 혼합나노시트를 포함할 수 있다.
- [15] 일 예시에서, 혼합나노시트의 길이는 200 nm 이하일 수 있다.

- [16] 일 예시에서, 혼합나노시트의 평균 두께는 12 nm 이하일 수 있다.
- [17] 본 출원의 다른 측면은 광전기화학전지용 전극에 관한 것이다.
- [18] 일 예시에서, 상기 전극은 기판 및 상기 기판 상에 광전기화학전지의 광촉매용 조성물이 필름형태로 적층될 수 있다.
- [19] 본 출원의 다른 측면은 광전기화학전지에 관한 것이다.
- [20] 일 예시에서, 상기 광전기화학전지는 광전기화학전지용 전극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [21] 액상 박리 공정을 통해 제조된 WS_2 나노시트를 이용하여 $\alpha-Fe_2O_3$ 나노로드와 이중접합을 형성하고, 제조된 코어-셸 $\alpha-Fe_2O_3@WS_2/WO_x$ 구조는 PEC 성능의 효율성을 향상시키기 위해 저비용의 간단한 합성 공정을 사용하여 WS_2 나노시트의 농도, 층 및 두께 매개변수에 의해 최적화될 수 있다. 이러한 코어셸 $\alpha-Fe_2O_3@WS_2/WO_x$ 구조에서 $\alpha-Fe_2O_3$ 필름의 기공에 대한 WS_2 의 침투는 TOF-SIMS 분석에 의해 조사될 수 있다. 5.7 nm 두께의 WS_2 셸을 갖는 최적의 $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 전극은 1.23 VRHE에서 0.98 mA.cm^{-2} 의 광전류 밀도를 나타내며, 이는 순수 $\alpha-Fe_2O_3$ 전극보다 14배 더 높으며, 광생성 전하 캐리어의 효율성 증가, 제조된 코어-셸 이중 접합을 통한 손쉬운 정공 추출, 전자의 감소된 재결합 속도로 인한 저항 감소로 인하여 $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 전극의 PEC 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 (a) UV-Vis 흡수 스펙트럼(내부는 액상 박리 방법에서 초음파 효과의 개략도), (b) 라만 산란 여기 스펙트럼, 및 (c) 박리된 WS_2 나노시트의 AFM 이미지 및 높이 프로파일에 대한 도면이다.
- [23] 도 2는 WS_2 가 2회, 4회 및 8회 도핑된 WS_2 나노 시트에 대한 AFM 이미지 및 가장 높은 프로파일을 나타내는 도면이다.
- [24] 도 3은 선택한 영역에 대한 고해상도 TEM 이미지이고, (c)의 삽입도면은 지그재그 가장자리가 있는 원자의 육각형 배열을 나타내고, (d)는 일반적인 WS_2 샘플의 TEM 이미지와 삽입도면은 WS_2 나노시트에 대한 고속 푸리에 변환(FFT) 패턴에 대한 도면이다.
- [25] 도 4는 (a) 순수 $\alpha-Fe_2O_3$ 및 (b) $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 의 평면도 FE-SEM 이미지이고, (c) $\alpha-Fe_2O_3$, (d) $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 의 단면도 FE-SEM 이미지이고 (e) 및 (f) $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 코어 셸 나노로드 구조체의 HRTEM 이미지, (g) $\alpha-Fe_2O_3@2WS_2/WO_x$ 광양극, (h) $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 광양극, (i) $\alpha-Fe_2O_3@8WS_2/WO_x$ 광양극의 HRTEM 이미지 및 (j) $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 전극에 대한 SEM 매핑 및 EDX 분석에 대한 도면이다.
- [26] 도 5는 $\alpha-Fe_2O_3$ 및 $\alpha-Fe_2O_3@4WS_2/WO_x$ 에 대한 (a)XRD, (b)라만 스펙트럼, (c)UV-vis 흡광도, (d) LHE 결과 그래프이고, (e) $\alpha-Fe_2O_3$ 및 (f) WS_2 에 대한 UV-vis

흡광도 스펙트럼 및 밴드 갭 에너지 E_g 에 대한 그래프이다.

- [27] 도 6은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 에 대한 (a) $\text{Fe } 2p$ (b) $\text{O } 1s$ (c) $\text{W } 4f$ 및 (d) $\text{S } 2p$ 에 대한 XPS 스펙트럼 결과 그래프, 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극의 (e) $\text{Fe } 2p$ 및 (f) $\text{O } 1s$, 및 (g) 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 XPS 조사 분석 결과 그래프이다.
- [28] 도 7은 비행시간형 이차이온질량분석(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)에 결과 도면으로서, (a) 내지 (d)는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에서 WS_2 에서 WO_x 로의 분리에 대한 표면 분석 결과 그래프 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에서 (e) 깊이 프로파일 및 (f) 이온의 3D 이미지이다.
- [29] 도 8은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 EPR 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.
- [30] 도 9는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2$ 샘플에 대한 0.3 내지 1.5V의 전위에서 (a) 선형 주사 전압전류법(Linear scan voltammetry, LSV) 및 초평된 LSV 대 RHE의 결과 그래프, (c) 광전류 응답, (d) 광전류 안정성(삽입도면은 장시간(24시간)의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2$ 에 대한 광전류 안정성)에 대한 도면이다.
- [31] 도 10은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 (a) OCP, (b) Mott-Schottky, (c) ND와 V_{fb} 사이의 관계 및 (d) IPCE 플롯에 대한 결과 그래프이다.
- [32] 도 11은 전위 0.9, 1, 1.1 V vs RHE에서 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 에 대한 나이퀴스트 플롯, (c) 전위 1.1 V vs RHE에서의 대한 나이퀴스트 플롯 및 (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 시간분해 형광분광법(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)에 대한 결과 그래프이다.
- [33] 도 12는 (a) 1M NaOH 및 1M NaOH + 0.5M H_2O_2 전해질에서 측정된 선형 주사 전위법(Linear scan voltammetry, LSV), (b) 전하 주입, (c) 전하 분리 효율, 1.23 V vs RHE 전위에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 조명 영역(1cm^2)당 반응 시간 대비 (d) H_2 및 (e) O_2 발생에 대한 결과 그래프이다.
- [34] 도 13는 (a) 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 에 대한 UPS 스펙트럼, 이중 접합 (b) 전 및 (c) 후의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 의 전자 밴드 구조의 개략도 및 (d) 안정적인 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대한 메커니즘 및 구조 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [36] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진

자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[37] 본 출원에서 용어 "나노"는 나노 미터(nm) 단위의 크기를 의미할 수 있고, 예를 들어, 1 내지 1,000 nm의 크기를 의미할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에서 용어 "나노 입자"는 나노 미터(nm) 단위의 평균 입경을 갖는 입자를 의미할 수 있고, 예를 들어, 1 내지 1,000 nm의 평균입경을 갖는 입자를 의미할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[38] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@WS}_2/\text{WO}_x$ 조성물, 이를 포함하는 광전기화학전지용 광촉매 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다. 다만, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@WS}_2/\text{WO}_x$ 조성물, 이를 포함하는 광전기화학전지용 광촉매 및 이의 제조 방법의 범위가 첨부된 도면에 의해 제한되는 것은 아니다.

[39]

[40] 1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@4WS}_2/\text{WO}_x$ 광전극 제조

[41] 적철광($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 전구체는 0.15M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1M NaNO_3 를 혼합하여 제조한다. 혼합물의 pH를 1.5로 조정하기 위해, HCl을 혼합물에 적가한다. 이 후, 80mL의 용액을 세척한 FTO를 바닥에 놓여 있는 테플론 용기에 넣는다. 오토클레이브를 100°C에서 6시간 동안 설정한다. 이 후, 준비된 $\beta\text{-FeOOH}$ 샘플의 표면을 탈이온수로 세척하고, 마지막으로 전극을 500 내지 600 °C에서 3 내지 5시간 소성하고, 예를 들어 550°C, 공기중의 용광로에 4시간 동안 두어, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드를 제조한다.

[42] 박리된 WS_2 나노시트 전구체는 LPE(액상 박리) 방법을 통해 제조한다. WS_2 벌크 분말(300mg)은 에탄올(35mL)과 물(55mL)의 혼합용매에 혼합한다. 전구체를 5일 동안 연속적으로 초음파 처리한다. WS_2 나노시트를 분리하기 위해 분산액을 3000 내지 4000 rpm에서 30 내지 90 분 동, 예를 들어 3,500rpm에서 60분 동안 원심분리한다. 이 후, 얇은 WS_2 나노시트를 포함하는 상층액을 용액의 상부로부터 수집한다.

[43] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 의 코어-셸 구조는 편리하고 저렴한 드롭 캐스팅 절차로 제작된다. WS_2 나노시트 전구체(100 μL)를 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극의 상단 표면에 떨어뜨리고 450 °C에서 5분 동안 용광로에 넣는다. 낙하 과정은 10회 이하, 예를 들어 2, 4 및 8회에 걸쳐 수행할 수 있으며, 각각 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@2WS}_2/\text{WO}_x$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@4WS}_2/\text{WO}_x$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@8WS}_2/\text{WO}_x$ 로 표시한다. 마지막으로, 제조된 모든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ 샘플을 400 내지 500 °C에서 1 내지 3 시간로 열처리, 예를 들어 450 °C에서 2시간 동안 용광로에 넣는다.

[44]

[45] 2. 물성 측정 방법

- [46] α -Fe₂O₃와 α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 박막의 형태학적 조사는 주사전자현미경(SEM, Model Quanta 250 FEG)과 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM- 2100F)를 통하여 조사한다. 제조된 박막의 구조적 및 결정성 특성은 10-55°의 2 θ 범위에서 단색 Cu K α 방사선(λ =1.5406Å)과 레이저를 이용한 라만 스펙트럼을 이용한 Bruker D8Advance인 X선 회절(XRD)과 실온에서 여기 소스로 785 nm의 라인(Bruker, 모델: Senteraa 2009, 독일)을 사용하는 라만 스펙트럼을 통해 조사한다. 화학 성분 및 구성 요소는 단색 AlK α 소스(광자 에너지 1486.6 eV), 스폿 크기 400 μ m, 에너지 단계 크기 1.0 eV, 통과 에너지 200 eV를 사용한 Thermo Scientific Sigma Probe 분광계로 분석하고,ToF-SIMS(Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry)는 단일 스펙트럼에서 질량 범위가 > 9,000 amu인 분자 이온의 검출을 위해 펄스형 1차 이온 빔과 time-of-flight 질량 분석기에 의해 활용된다. 이 기술은 복잡한 샘플 내에서 측면 분해능이 500nm 미만인 화학 물질의 3차원 이미지를 제공할 수 있다. CW/Pulse EPR System(QM09)을 사용하여 X-band(9.64GHz)에서 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance, EPR) 측정을 수행한다. 샘플에 의해 흡수된 전력 1mW는 실온에서 기록된다. 광양극의 광학 특성은 Perkin Elmer UV-Vis-NIR 모델 Lambda 950에 의해 측정된다. 시간 분해 광발광(time-resolved photoluminescence, TRPL)은 Ti: 사파이어 레이저(800nm 파장, 100fs 펄스 폭 및 82MHz 반복 속도)의 2차 고조파 빔으로 측정한다. 수집된 발광 신호를 모노크로메이터(MS3504i, SOLAR TII)로 분산시킨 다음 광전 증폭관(photomultiplier tube)(PMT-100, Becker & Hickl)으로 검출한다.
- [47] 3. 광전기화학 측정
- [48] PEC 성능을 측정하기 위해 표준 3전극 전지를 사용한다. α -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃@2WS₂/WO_x, α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 및 α -Fe₂O₃@8WS₂/WO_x 광양극이 작업 전극으로 적용된다. 상대 전극은 백금 와이어이다. Ag/AgCl은 1M NaOH(PH~12) 전해질에서 기준 전극으로 사용되고, 하기 관계식 1을 통해 RHE로 산출된다.
- [49] [관계식 1]
- [50]
$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059 \times pH$$
- [51] PEC 성능은 0.3 내지 1.5V(vs. RHE) 전압 범위에서 광전극 상단의 300W Xe 램프 조명에서 100mW/cm² 조건에서 측정된다. EIS는 동일한 전극 형성에 의해 다른 전위(0.9, 1, 1.1 V vs. RHE)에서 측정된다.
- [52] 4. 수소 및 산소 발생 측정
- [53] α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 광양극에서의 전체 물 분해는 1M NaOH 전해질에서 100mW.cm⁻² 조사 하에서 RHE 대 1.23V에서 H₂ 및 O₂ 발생을 측정하여 평가된다. 생성된 수소 및 산소 가스의 양은 가스 크로마토그래피(GC) 시스템(YL Instrument, 6500GC System)을 사용하여 측정한다. 측정 전에 물 분해

반응 질소 가스를 2시간 동안 셀로 퍼지하여 반응 용기에 남아 있는 공기를 제거한다. 광원을 켜고 2시간 동안 가스 크로마토그래프를 사용하여 20분마다 밀폐형 주사기로 방출된 산소 및 수소의 양을 측정한다. 가스 샘플을 GC에 주입하고 생성된 피크 면적(AreaH_2 , AreaO_2)을 기록하고, 방출된 수소-산소 가스는 하기 관계식 2를 사용하여 계산한다.

[54] [관계식 2]

$$[55] \quad H_2(\text{or } O_2) \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} = \left(\frac{\text{Area of } H_2(\text{or } O_2) \text{ peak}}{\text{Slope of calibration curve for } H_2(\text{or } O_2)} \right) \times (\text{Head space volume}) \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{24.2 \text{ L}} \right)$$

[56]

[57] 패러데이 효율에 대한 자세한 계산 과정은 다음과 같다.

[58] 패러데이 효율 = 실제 광전류 밀도/이론적 광전류 밀도

[59] 실제 광전류 밀도 = $N \times n\text{H}_2/\text{O}_2 \times F$

[60] F는 $0.096487 \text{ C}/\mu\text{mol}$ 인 패러데이 상수이고, $n\text{H}_2/\text{O}_2(\mu\text{mol})$ 는 기체 크로마토그래피에 의해 결정된 H_2 또는 O_2 발생량이며, N은 한 분자의 H_2 또는 O_2 를 발생시키는 데 필요한 전자의 수이다. 1분자의 H_2 를 생성하기 위해서는 2개의 전자가 필요하고, 1분자의 O_2 에는 4개의 전자가 필요하다고 가정한다.

[61] 이론적인 광전류 밀도 = $Q = I \times t$ (5)

[62] Q는 쿨롱(C) 단위의 전하량(전기)이고, I는 전류(암페어, A)이며 t는 시간(초)이다.

[63] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[64] [실험예]

[65] 1. 제조된 WS_2 의 구조적 특성

[66] 도 1은 (a) UV-Vis 흡수 스펙트럼(내부는 액상 박리 방법에서 초음파 효과의 개략도), (b) 라만 산란 여기 스펙트럼, 및 (c) 박리된 WS_2 나노시트의 AFM 이미지 및 높이 프로파일에 대한 도면이다.

[67] 박리된 WS_2 나노시트의 농도, 길이 및 두께를 측정하기 위해 원자간력 현미경(Atomic force microscopy, AFM)과 자외선(UV) 영역에 대한 근적외선(near-infrared, NIR)을 사용한다. 나노시트의 광 흡수는 전자 밴드 구조에 해당하는 A($\sim 631 \text{ nm}$), B($\sim 522 \text{ nm}$) 및 C($\sim 423 \text{ nm}$)의 세 가지 주요 여기점에서 볼 수 있으며, 이는 박리된 WS_2 나노시트의 존재를 의미한다(도 1a). 도 1a에 도시한 바와 같은 A 및 B 여기 피크는 초음파 처리 시간 및 원심분리기 속도 하에서 층의 축적에 의해 이동될 수 있다. A와 B 사이의 에너지 변화는 층의 축적을 향상시켜 증가할 수도 있다. 피크 C는 반 데르 발스 상호 작용에 기인하며 단층 또는 다층 재료와 관련이 있다. 피크 A, B 및 C에 표시된 값은 몇 층으로 된 나노시트의 상당한 기여를 나타낸다. WS_2 나노시트에 대한 라만 분석은 약 355 및 $425(\text{cm}^{-1})$ 에서 강한 신호를 나타내며 이는 평면 E'_{2g} 및 평면 외부 A'_{1g} 진동 두 가지 모두에 해당한다(도 1b). 이 두 피크는 박리된 WS_2 나노시트에서 관찰된 피크와 일치한다. 도 1b에 도시된 바와 같이, AFM 결과는 이들 3개의 박리된 WS_2

나노시트의 가장 높은 프로파일 다이어그램이 두께 약 10 nm, 길이 140 nm을 나타내는 3개 지점(P1, P2 및 P3)을 의미한다(도 1c). 더 많은 실험 결과를 알아보기 위해 박리된 WS₂ 나노시트의 길이, 두께, 농도를 식으로 추정하였다. 하기 관계식 2를 통해 WS₂ 나노시트의 두께를 계산하는 데 사용할 수 있다.

[68] [관계식 2]

[69]
$$\text{Thickness (N (nm))} = 6.35 \times 10^{-32} \times \exp(\lambda_A/8.51)$$

[70] λ_A 는 도 1a에 표시된 피크 A의 파장이다. 준비된 전구체에서 소수층 WS₂ 나노시트의 두께는 약 10nm로 산출되어, 박리된 다층을 나타내었고 AFM 결과에서 두께에 접근했음을 확인할 수 있다. 또한, WS₂ 나노시트의 길이(~140 nm) 및 농도(~0.04 mg.mL⁻¹)는 관계식 3 및 4에 의해 산출된다.

[71] [관계식 3]

[72]
$$L(\text{nm}) = \frac{(2.3 - \frac{EXT_{235}}{EXT_{290}})}{(\frac{0.02 EXT_{235}}{EXT_{290}} - 0.0185)}$$

[73] [관계식 4]

[74]
$$C(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}) = \frac{\text{Absorbance (265nm)}}{\epsilon_{235\text{nm}}}$$

[75] 관계식 3에서, L은 나노시트의 평균 크기이며 UV-Vis 데이터의 EXT_B 및 EXT₃₄₅ 값으로 추정된다. 관계식 8에서 나노시트의 농도는 파장 265 nm에서의 흡광도 값과 235 nm에서의 흡광 계수에 따라 달라지며 이는 불변이다($\epsilon_{235\text{nm}} = 47.7 \text{ L.g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 또한, 광전극 면적당 WS₂ 전구체의 양은 관계식 9를 통해 산출되고, 이를 표 1에 도시한다.

[76] [관계식 5]

[77]
$$\text{Amount of WS}_2 \text{ nanosheets per area} = \frac{\text{Times of drop} \times 100 \mu\text{L} \times C}{\text{photoelectrode's area}}$$

[78] [표1]

Sample's Name	Time of Drops	Volume of WS2 precursor:0.1 mlxTimes of drop	Concentration of WS2 nanpsheets in precursor (mg.ml)	Amount of WS2 nanosheets on each photoelectrode (mg)	Amount of nanosheets in photoelectrode's area (mg/cm ²)(FTO area=25mmx25mm)
α -Fe ₂ O ₃ @2 WS ₂ /WOX	2	2x0.1=0.2	0.04	0.008	0.0013
α -Fe ₂ O ₃ @4 WS ₂ /WOX	4	4x0.1=0.4	0.04	0.016	0.0026
α -Fe ₂ O ₃ @8 WS ₂ /WOX	8	8x0.1=0.8	0.04	0.032	0.0051

[79] 도 1a의 삽입도면은 수성 계면 활성제 용액 또는 유기 용매에 연속 초음파 또는 진동을 적용하는 초음파 처리의 역할을 나타낸다. 이는 벌크에서 나노시트로로의 변환 과정에서 WS₂의 전자 및 화학적 거동의 변화를 방지하는데 사용할 수 있다. LPE 방식의 초음파는 용매에 작은 기포나 구멍을 형성한다. 초음파 처리 과정에서 공동은 지속적으로 내파되어 에너지 폭발을 형성한다. 공동을 통해 유기 용매 분자가 통과할 때 정상파 패턴에 의해 발생하는 이 에너지는 WS₂ 나노시트를 유지하여 재응집을 방지할 수 있다. 따라서 용매 분자와 WS₂ 나노시트 사이의 계면 반응은 벌크 결정에서 WS₂ 시트를 결합하는 중간 힘보다 크다.

[80]

[81] 도 2는 WS₂가 2회, 4회 및 8회 도핑된 WS₂ 나노 시트에 대한 AFM 이미지 및 가장 높은 프로파일을 나타내는 도면이다.

[82] 도 2에 도시한 바와 같이, 깨끗한 표면에 2, 4, 및 8번 떨어뜨린 WS₂ 나노시트 전구체의 AFM 분석을 통해 증착된 필름의 두께와 균일성을 확인할 수 있다. 이를 통해 표면 위의 균일한 WS₂ 나노시트가 2회 및 4회 드롭 캐스팅 동안 안정화될 수 있음을 확인할 수 있다. 그러나 8회 드롭 캐스팅 하는 경우 공정의 일부에서 WS₂의 두께는 10nm를 초과하여 표면의 균일성을 방해하는 것을 확인할 수 있다. 이 균일성은 α -Fe₂O₃@8WS₂/WO_x 광양극에서 PEC 성능을 감소시키는 이유가 될 수 있다.

[83] 도 3은 선택한 영역에 대한 고해상도 TEM 이미지이고, (c)의 삽입도면은 지그재그 가장자리가 있는 원자의 육각형 배열을 나타내고, (d)는 일반적인 WS₂

샘플의 TEM 이미지와 삽입도면은 WS₂ 나노시트에 대한 고속 푸리에 변환(FFT) 패턴을 도시한다.

- [84] WS₂ 나노시트의 격자 구조는 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지(도 3a 내지 도 3c)와 2차원 고속 푸리에 변환(FFT) 분석(도 3d)를 통해 확인할 수 있다. 도 3a는 LPE 방법에서 연속 초음파 처리를 사용하여 제조된 WS₂ 나노시트 구조를 랜덤하게 도시한다. 도 3b는 (100-200) nm 길이의 WS₂의 2차원 형태의 존재를 명확하게 확인할 수 있다. 도 3c에 도시한 바와 같이, 장시간 초음파 처리 과정에서 WS₂ 나노시트의 육각형 결정 구조가 손상되지 않았음을 확인할 수 있다. 도 3c의 FFT 삽입도면을 참조하면, 지그재그 가장자리를 가진 원자의 육각형 배열을 확인할 수 있다. 도 3d에 도시한 바와 같이, 하나의 나노시트의 내부 부분의 FFT 이미지와 전자 회절 패턴은 (0.27 및 0.16) nm의 2개의 근접한 격자 거리를 갖도록 육각형 배열을 보여주며, 이는 각각 WS₂의 (100) 및 (110) 평면의 표준 면간 거리와 잘 일치한다. 제조된 WS₂ 나노시트의 TEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 구조체는 전체적인 개별 WS₂ 나노시트에서 균일한 텅스텐 및 황 원소 분포에 기인하는 것을 확인할 수 있다.
- [85] 2. α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 광양극의 특징
- [86] 도 4는 (a) 순수 α -Fe₂O₃ 및 (b) α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x의 평면도 FE-SEM 이미지이고, (c) α -Fe₂O₃, (d) α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x의 단면도 FE-SEM 이미지이고 (e) 및 (f) α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 코어 쉘 나노로드 구조체의 HRTEM 이미지, (g) α -Fe₂O₃@2WS₂/WO_x 광양극, (h) α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 광양극, (i) α -Fe₂O₃@8WS₂/WO_x 광양극의 HRTEM 이미지 및 (j) α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 전극에 대한 SEM 매핑 및 EDX 분석에 대한 도면이다.
- [87] 도 4a 내지 도 4d에 도시한 바와 같이, α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 구조의 형태는 SEM 분석에 의해 확인할 수 있다. 도 4a 및 4c의 SEM 이미지에 도시한 바와 같이, α -Fe₂O₃는 FTO 기판 상이 수직으로 배열된 랜덤한 크기의 쌀 형상의 나노로드의 구조이다. 이에 반하여, 도 4b 및 4d의 SEM 이미지에 도시한 바와 같이, 이중 접합으로 제작된 후 코어-셸 α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 나노로드는 더 길고 밀도가 높으며 넓어진다. 또한, 도 4d에 도시한 바와 같이, α -Fe₂O₃@4WS₂/WO_x의 필름의 두께는 약 10 nm로 증가한다. 도 4j에 도시한 바와 같이, EDAX 및 elemental mapping을 나타내고, 광전극 표면에 Fe, O, W, S가 존재함을 확인할 수 있다.
- [88] 도 4e 내지 도 4i는 순수 α -Fe₂O₃ 및 코어-셸 α -Fe₂O₃@WS₂/WO_x 나노로드의 고해상도 TEM 이미지를 보여주며, 여기서 α -Fe₂O₃에 대해 확인된 격자 공간은 ~ 0.25nm이며, 이는 격자판(110)과 관련되고; XRD 분석 결과에서도 나타난다(도 5a 참조). 도 4e에 도시한 바와 같이, WS₂가 α -Fe₂O₃ 나노로드를 완전히 둘러싸고 코어-셸 구조를 형성함을 명확하게 확인할 수 있다. 박리된 WS₂ 나노시트 농도 값은 α -Fe₂O₃ 전극 표면에 드롭-캐스팅을 2WS₂/WO_x, 4WS₂/WO_x, 8WS₂/WO_x로 각각 2회에서 8회로 더 많이 반복함으로써 증가한다(표 1 참조). α -Fe₂O₃

나노로드 표면의 박리된 WS_2 나노시트 농도에 의해 생성된 두께는 PEC 성능의 광 수확 및 전하 분리에 영향을 미친다. 더욱이, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드의 외부 표면에서 WS_2 나노시트의 농도 증가는 셀의 두께 증가에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@2\text{WS}_2/\text{WOx}$ (도 4g), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ (도 4h) 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@8\text{WS}_2/\text{WOx}$ (도 4i)의 고해상도 TEM 이미지는 약 2.5, 5.7 및 11.8 nm의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드에서 WS_2 나노시트의 서로 다른 두께를 보여준다. 마지막으로, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$)에 WS_2 나노시트 전구체를 4회 반복하여 적하한 최적 상태에서 약 5.7nm의 적절한 두께로 셀을 제작할 수 있으며, 이를 통하여 최고의 PEC 성능으로 제공할 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 광전극은 더 많은 전자-정공 쌍을 생성하여 PEC 성능을 높일 수 있는 효율적인 광 수확을 위한 더 조밀한 코어-셸 구조를 제공할 수 있다.

- [89] 도 5는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 에 대한 (a)XRD, (b)라만 스펙트럼, (c)UV-vis 흡광도, (d) LHE 결과 그래프이고, (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 (f) WS_2 에 대한 UV-vis 흡광도 스펙트럼 및 밴드 갭 에너지dp 대한 그래프이다.
- [90] 도 5a는 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 전극의 X선 회절(XRD) 분석을 보여준다. 63.96° , 35.78° 및 33.85° 에서의 피크는 각각 제조된 두 전극에서 적철광 결정 구조의 (300), (110) 및 (104) 평면에 해당한다. 이는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 전극에서 적철광의 결정학적 구조가 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극에서와 동일하다는 것을 나타낸다. 33.75° 및 13.96° 에서의 회절 피크는 (100) 및 (200) 평면에 각각 해당하며, 육각형 WS_2 구조와 관련될 수 있다. 다른 피크는 모든 샘플에서 기판이 검출되었기 때문에, FTO에 기인한다. 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 광양극의 라만 스펙트럼은 도 5b에 도시한다. 221.3 , 289.9 , 404.2 , 607.4 , $1,306.5 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 피크를 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 라만 활성 모드를 확인할 수 있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 필름의 스펙트럼은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 샘플과 비교하여 더 높은 파장으로 이동한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 샘플과 비교하여, 더 높은 파수로 이동하는 것은 Z-방식 이중 접합 후 재료의 향상된 결정도를 나타낸다.
- [91] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드의 광학 효과에 대한 WS_2 셸의 영향을 평가하기 위해, 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 박막에 대해 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정한다(도 5c). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 비교하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WOx}$ 박막의 흡광도는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막에 WS_2 셸을 로드함으로써 어느정도 향상됨을 확인할 수 있다. 또한, 약간의 적색편이는 WS_2 나노시트의 존재를 나타내며 이는 흡광도 강도가 개선되었음을 의미한다. 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 순수 WS_2 광양극의 흡광도와 밴드갭 에너지가 도 5e 및 f에 각각 도시한다. 제조된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 WS_2 의 밴드갭은 T_{auc} 방정식(관계식 6)에 의해 산출된다.

[92] [관계식 6]

[93]
$$(\alpha \cdot hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$$

- [94] $h\nu$ 는 광자 에너지이며, E_g 및 A 는 비례 상수이다.
- [95] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 박막의 LHE(light-harvesting efficiency)는 더 많은 광자를 포착하고 더 많은 전하 캐리어를 생성하는 데 효과적인 광 흡수의 향상을 나타낸다. 도 4d에 도시된 바와 같이, LHE는 관계식 7로 의한다.
- [96] [관계식 7]
- [97]
- $$\text{LEH}=1-10^{-A(\lambda)}$$
- [98] $A(\lambda)$ 는 다른 파장에서의 흡광도이다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극의 흡광도가 더 높은 경우 LHE 값이 더 높아짐을 나타낸다. LHE 향상은 WS_2 나노시트와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이중접합의 조합이 광학 특성에 주목할만한 보완 효과가 있고, 셀로서의 WS_2 나노시트가 광 포착 효율에 중요한 역할을 한다는 사실에 기인한다.
- [99] 도 6은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 에 대한 (a) Fe_{2p} (b) O_{1s} (c) W_{4f} 및 (d) S_{2p} 에 대한 XPS 스펙트럼 결과 그래프, 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극의 (e) Fe_{2p} 및 (f) O_{1s} , 및 (g) 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 XPS 조사 분석 결과 그래프이다.
- [100] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 박막에 대해 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 측정하여 표면의 원소 조성을 확인한다(도 6a 내지 도 6g). 제조된 전극 표면에 O, Fe, W 원소가 존재함을 확인할 수 있다. XPS 장비의 탄소 오염 및 외래 탄소는 289.1 eV에서 C_{1s} 피크로 나타난다(도 6g). Fe_{2p} 의 XPS 스펙트럼은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 박막의 경우 약 710 및 723 eV에서 두 개의 피크를 나타내고(도 6a) 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 711 및 724 eV(도 6e)에서 나타나고, 이는 각각 $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ 및 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 에 해당하는 것이다. 도 6b는 -OH 및 Fe-O의 약 532 및 530 eV에서 두 개의 명백한 회절 O_{1s} 피크의 결합 에너지를 나타낸다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플에서 deconvoluted O_{1s} 피크의 면적은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극(도 6f)에 비해 증가하며, 이는 열처리(어닐링)에 의한 산물로서, WS_2 에서 WO_x 로의 전환에 기인한 것이다. W의 XPS는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ 샘플에 대해 각각 $\text{W}_{4f_{7/2}}$ 및 $\text{W}_{4f_{5/2}}$ 에 대해 약 35 및 37 eV에서 두 개의 피크를 나타낸다(도 6c). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플의 S_{2p} 피크를 통해 황의 존재를 확인할 수 있다. S_{2p} 피크는 각각 $\text{S}_{2p_{1/2}}$ 및 $\text{S}_{2p_{3/2}}$ 를 나타내는 약 161.9 및 163.3 eV에서 나타난다(도 6d). XPS 분석 결과를 통해 모든 박막 구조가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다.
- [101] 도 7은 비행시간형 이차이온질량분석(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)에 결과 도면으로서, (a) 내지 (d)는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에서 WS_2 에서 WO_x 로의 분리에 대한 표면 분석 결과 그래프 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에서 (e) 깊이 프로파일 및 (f) 이온의 3D 이미지이다.
- [102] 최적화된 샘플의 TOF-SIMS를 조사하여, 깊이에 따라 발생한 상황에 대한 세부 정보를 얻을 수 있다. 도 7e 내지 도 7f는 각각 TOF-SIMS 스펙트럼의 깊이 프로파일, 3차원 이미지 및 표면 분석을 나타낸다. FeO^+ , Fe_2O_3^+ , WS_2^+ , W^+ , S^+ , O^-

및 Sn^+ 이온의 강도는 스퍼터링 시간의 함수로 검출된다. 그 결과는 소성 과정 후 $\text{WO}_x(x=2,3)$ 로의 약간의 WS_2 산화를 명확하게 보여준다. 도 7e의 TOF-SIMS 깊이 프로파일은 표면의 WS_2^+ , S 및 W^+ 이온과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 구조를 각각 보여준다. WS_2^+ , S 및 W^+ 이온 강도는 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 점차적으로 감소한다. 이는 WS_2 가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드의 상부 영역에 셀로 고르게 분포되어 있음을 의미한다. 따라서, TOF-SIMS 깊이 프로파일은 WS_2 , W^+ 및 S (WS_2)가 삽입되어, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 광양극과 화학적으로 결합되었음을 명확하게 확인할 수 있다. 따라서, WS_2 이 박막에 지배적으로 연결되고, TOF-SIMS 측정의 높은 감도로 인해 감지할 수 있는 전극에서 생성된 소량의 WO_x (WS_2 로부터 산화됨)가 존재함을 확인할 수 있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극의 TOF-SIMS 스펙트럼은 0-240 질량 범위의 음극 및 양극에서 수집된다. 이를 통해 텅스텐 산화물(WO_x , $x=2, 3$)의 응축된 형태의 존재를 분명히 확인하고, 이 샘플의 W-O-W 브리지는 외부 표면에서 존재한다. 이중 접합의 SIMS 프로파일의 3차원(3D) 시각화를 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 박막에서 균일한 이온의 분포를 확인할 수 있다(도 7f). 형태화학적 응용을 위한 구조에서 Fe^{3+} , Fe^{2+} , O^{2+} , W^+ , WS_2^+ , S^{2-} 이온이 검출된다. 이를 통해, 표면에 셀로 존재하는 WS_2^+ 및 S^{2-} , 중간층에 W 이온의 침투를 확인하고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 WS_2/WO_x 사이의 내부 계면에서 Fe^{2+} 를 확인할 수 있다.

- [103] 도 8은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 전자스핀공명법(Electron Spin Resonance, EPR) 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.
- [104] 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플의 공극 밀도는 ESR 스펙트럼 분석을 사용하여 조사한다(도 8). 상자성 신호의 강도는 이중접합을 만든 후 크게 증가한다. 따라서 이러한 결과는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극이 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극보다 결합이 더 많다는 것을 나타낸다. 또한 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2$ 광양극의 g 값은 각각 약 2.002 및 1.989에서 감지된다. g 값은 낮은 숫자로 이동하며, 이는 전자가 부족한 정전용량 및 높은 산화 반응과 관련될 수 있다. 특히, ESR 결과는 음이온이 짝을 이루지 않은 전자를 제공할 수 있기 때문에 황 결손이 존재함을 나타내며, 이는 수소 생산을 위한 광전기화학적 성능을 향상할 수 있다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드 표면의 초박형 WS_2 셀은 전극/전해질 계면으로의 정공 이동을 촉진하고 산화 반응을 향상시킬 수 있다.
- [105] 3. 광양극의 PEC 성능
- [106] 도 9는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2$ 샘플에 대한 0.3 내지 1.5V의 전위에서 (a) 선형 주사 전압전류법(Linear scan voltammetry, LSV) 및 초평된 LSV 대 RHE의 결과 그래프, (c) 광전류 응답, (d) 광전류 안정성(삽입도면은 장시간(24시간)의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2$ 에 대한 광전류 안정성)에 대한 도면이다.
- [107] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 모든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대해 광전류 밀도 대 전위를 전해질로서 1M NaOH 용액에서 (0.3~1.5) V 대 RHE 사이에서 선형 주사 전압전류법(LSV)과 초평 LSV를 통해 조사한다(도 9a 및 b). 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극의 광전류 밀도는 1.23V 대 RHE에서 $\sim 0.07\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 를 얻었다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 전극에 WS_2

나노시트를 증착한 후, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대해 1.23V vs. RHE에서 가장 높은 광전류 밀도가 $0.98\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에 도달한다(도 9a). 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 의 광전류 밀도는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 WS_2 사이의 이종 접합을 사용하여 14배 증가한다. 이 구조는 동시에 전하 분리를 향상시키고 전하 캐리어의 재결합을 감소시킬 수 있다. 그러나 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 추가된 WS_2 으로 인해 광전류 밀도 값을 크게 감소시킨다. 이러한 감소는 과도한 WS_2 가 광양극의 광 흡수를 차단할 수 있기 때문일 수 있다(도 9a 내지 도 9b). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 광양극 표면의 WS_2 나노시트의 이종 접합이 시작 전위를 더 낮은 인가 전압(0.38 VRHE)으로 상당히 감소시킨다.

[108] 제조된 모든 광전극에 대한 광전류 밀도 및 시작 전위 값은 도 9e에서 명확하게 비교할 수 있다. 도 9b의 초빙 LSV는 2초 조명 켜기/끄기에서 측정되었으며 이는 LSV 결과와 일치한다(도 9a). 이는 우수한 성능의 광양극으로서 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드 구조가 광에 빠르게 반응할 수 있고 0에서 평형 값까지 신속하게 광전류를 생성할 수 있음을 확인할 수 있다. 도 9c는 간헐적 광 조사(조명 켜기/끄기) 하에서 4 사이클 동안 스캔한 크로노암페로메트리를 도시한다. 조명 켜기 및 끄기 인터벌에 대한 동일한 응답은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극의 우수한 재현성을 나타낸다. 다른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플에 대한 광전류의 안정성은 연속 조명 하에서 측정된다(도 9d). 제조된 모든 광전극은 15분 동안 큰 하락 없이 안정적인 광전류를 보인다. 또한, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대한 광전류의 긴 안정성은 24시간 동안 연속 조명 하에서 도 9d의 삽입도면에 도시한다. 상부 표면에 WO_x 가 형성되어 얇은 보호층이 광 부식을 방지하고, 알칼리 전해질(NaOH) 용액에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 광양극 표면의 알칼리 약한 WS_2 의 안정성을 향상시키고, 알칼리에 약한 MoS_2 와 NaOH 전해질 사이를 효과적인 분리시킬 수 있다.

[109] 제작된 모든 광전극에 대한 광전류 밀도 및 시작 전위 값을 도 9e에서 비교할 수 있다. 상이한 방법에 의하여 제작된 광양극에 대한 비교 결과가 도 9e에 도시한다, 이는 $\text{Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에서 더 낮은 바이어스에서 수명이 긴 홀이 나타남을 확인할 수 있다. 발병 잠재력의 음의 이동은 TRPL 및 장기간 안정성 결과와 잘 일치한다. 또한, 도 9f를 참조하면, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극의 ABPE 값은 전해질로 1M NaOH(pH=14)에서 측정된 전위 범위에서 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 높다. 가장 낮은 전위(0.9 VRHE)에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극(0.194%)에서 가장 높은 효율이 얻어졌으며, 이는 0.01%의 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 보다 19.4배 더 높다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극은 제작된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 기반 광전극 중에서 가장 높은 PEC 수분 분해를 보인다.

[110] 도 9f에 표시된 다양한 인가 전위에서 적용된 바이어스 광자-전류 변환 효율(applied bias photon-to-current conversion efficiency, ABPE)은 하기 관계식 8에 의해 산출된다.

[111] [관계식 8]

[112]

$$ABPE (\%) = \left(\frac{J \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) \times (1.23 - V_b) (V)}{P \left(\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right)} \right)$$

[113] J는 다양한 인가 전위에서의 광전류 밀도이고, V_b 는 인가된 바이어스 대 RHE를 의미하고, P는 입사광의 전력 밀도(100 mW/cm^2)이다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@WS_2/WO_x$ 전극의 ABPE 값은 전해질로서 1M NaOH(pH=12)에서 측정된 전위 범위에서 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 높다. 가장 낮은 전위(0.9 VRHE)에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 전극에서 가장 높은 효율(0.194%)을 제공할 수 있으며, 이는 0.01%의 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 효율 보다 19.4배 더 높다. 따라서, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 광양극은 제조된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 기반 광전극 중에서 가장 높은 PEC 물 분할 효과를 나타낸다.

[114] 도 10은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 전극에 대한 (a) 개방 회로 광전압(open circuit photovoltage, OCP), (b) Mott-Schottky, (c) ND와 V_{fb} 사이의 관계 및 (d) IPCE 플롯에 대한 결과 그래프이다.

[115] 광생성 전하 캐리어 거동에 대한 자세한 내용은 개방 회로 광전압(OCP) 측정을 사용하여 조사한다(도 10a). OCP 플롯에서 조명 시간의 더 낮은 전위는 더 많은 광 생성 전자 생성과 더 높은 전도도를 나타낸다. 광전극은 램프를 켜 후 음의 전압을 가지며, 이는 광생성 전자가 FTO로 향하는 방향을 나타내고, 다른 광전기화학적 분석에서 양극 광전류를 확인한다. 또한, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 광양극은 조명 상태에서 암 평형(dark equilibrium)으로 돌아오는 데 약 44초가 더 걸린다. 이는 이중 접합을 제조한 후 크게 연장되는 광생성 전하 캐리어의 수명에 기인할 수 있다. 따라서, 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 나노로드 구조의 전도도는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 광전극에서 전하 캐리어의 감소된 재결합뿐만 아니라 증가된 가용 광생성 전자 농도로 인해 증가한다.

[116] Mott-Schottky(MS) 플롯은 도 10b에 도시하고, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@2WS_2/WO_x$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@8WS_2/WO_x$ 광양극은 전자를 전하 캐리어로 갖는 n형 반도체의 특성을 의미하는 이중접합 전후의 양의 기울기를 나타낸다. MS 파라미터, 플랫 밴드 전위(V_{fb}), 공간 전하 영역의 폭(W_{SCL}) 및 전도대 전자 밀도(N_D)는 각각 관계식 9, 10 및 11에 의해 산출된다.

[117] [관계식 9]

[118]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right)$$

[119] 여기서 V는 CB 전위(V), V_{fb} 는 플랫 밴드 전위(V), k는 볼츠만 상수, T는 온도(K), e 전자의 전하(C), ϵ 는 비유전율, ϵ_0 유전 상수, ND는 단위 부피당 도너

농도(cm^3), C_{sc} 는 표면 전하 커패시턴스(F/cm^2)이다. 전극의 양의 기울기가 n형 반도체를 나타내는 Mott-Schottky 플롯을 기반으로 도너 농도에 대한 정성적 정보를 얻을 수 있다. 공간 전하층(W_{SCL})의 폭은 N_D 와 V_{fb} 에 의존하는 푸아송 방정식을 풀면 관계식 10과 같이 산출할 수 있다.

[120] [관계식 10]

[121]

$$W_{SCL} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - V_{fb})}{eN_D}}$$

[122] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@WS_2/WO_x$ 전극에 대한 Mott-Schottky 방정식 및 일정 부피는 하기와 같다:

[123] [관계식 11]

[124]

$$\begin{aligned} \frac{1}{C^2} &= \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} (V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e}) & \epsilon &= 25 \text{ for } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \\ & & \epsilon_0 &= 8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \\ \text{Slope} &= \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \rightarrow N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e (\text{Slope})} & e &= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \\ V_{fb} &= \text{intercept} - \frac{K_B T}{e} \rightarrow \text{intercept} = V_{fb} + \frac{K_B T}{e} & K_B &= 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \\ & & T &= 298 \text{ K} \end{aligned}$$

[125] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@2WS_2/WO_x$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@8WS_2/WO_x$ 광전극에 대한 다음 관계를 기반으로, 측정값을 표 2에 나타낸다.

[126] [표2]

Sample	slope	Intercept (x-axis)	ND(cm^3)	Vfb(v)	W(nm)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4.63E+09	0.7	3.05E+20	0.67	6.86
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@2WS_2/WO_x$	2.11E+09	0.63	6.70E+20	0.60	4.54
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$	1.04E+09	0.55	1.35E+21	0.52	3.12
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@8WS_2/WO_x$	1.68E+09	0.61	8.39E+20	0.58	4.03

[127] 도 10b에 도시한 바와 같이, MS 곡선의 기울기는 크게 감소하고, 인가된 전위는 음극 이동을 나타낸다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4WS_2/WO_x$ 광전극의 가장 높은 N_D 와 가장 낮은 V_{fb} 는 각각 $1.35\text{E}+27\text{m}^3$ 및 0.52V 로 산출되고(도 10c), 이는 전도대에서 증가된

전자 밀도에 기인할 수 있으며, 최적의 셀 두께에 의해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 박막에서 전하 캐리어 분리가 향상된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플에서 W_{SCL} 의 최고 값은 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (6.86nm)의 약 54%이다. 이를 통해 전하 캐리어 전달을 증가시킴으로써 PEC 성능을 개선할 수 있다. 가시광선 영역 조사에서 모든 샘플에 대한 광전기화학적 성능은 관계식 12를 사용하여 입사 광자 전류 효율(incident-photon-to-current-efficiencies, IPCE) 측정에 의해 확인할 수 있다.

[128] [관계식 12]

[129]

$$IPCE, \% = \left(\frac{1240}{\lambda} \times \frac{J_{\text{light}}}{P_{\text{light}}} \right) \times 100$$

[130] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극의 가장 높은 IPCE 값은 325nm에서 각각 1.65 및 15.5%이다(도 10d). 가장 높은 IPCE 값은 WS_2 나노시트와의 이중접합 효과이다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대해 확인된 IPCE는 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 비해 9.4배 더 높다. 향상된 IPCE 곡선은 가시광선 하에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 샘플에 대한 광 흡수 분석 스펙트럼의 보다 나은 결과에 해당한다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극은 정공을 제거하지 않더라도 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 기반 광양극의 PEC 용량을 크게 향상시킬 수 있다.

[131]

[132] 도 11은 전위 0.9, 1, 1.1 V vs RHE에서 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 에 대한 나이퀴스트 플롯, (c) 전위 1.1 V vs RHE에서의 대한 나이퀴스트 플롯 및 (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 시간분해 형광분광법(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)에 대한 결과 그래프이다.

[133] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광전극의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 측정하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{WS}_2$ 전해질 계면에서 광생성된 전자 전달 과정에서 WS_2/WO_x 셀의 역할을 조사한다. 도 11a 내지 도 11c는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광전극에 대한 서로 다른 전위(0.9, 1.1 V vs. RHE)에서 나이퀴스트 플롯을 도시한다. 이들은 본질적으로 일정하고 작은 직렬 저항(R_s), 계면 전하 이동 저항(R) 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{WS}_2$ 과 전해질 계면의 공간 전하 커패시턴스(C)를 포함하는 Randles 회로 모델(도 11c 삽입도면)에 의해 잘 맞는다. 그래프 내부의 표는 저항과 공간 전하 커패시턴스 값을 보여주며, 이는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에서 가장 낮은 저항과 가장 높은 커패시턴스가 얻어졌음을 나타낸다. 도 11a 및 11b의 내부 표에 도시된 바와 같이, 전하 전달 저항은 전자 전달 속도의 증가로 인한 과전위의 증가에 의해 감소한다. 도 11c에 도시한 바와 같이, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광전극의 계면 전하 전달 저항에 해당하는 1.1V vs. RHE의 전압에서 가장 낮은 반원 직경이 크게 감소함을 보여준다. 이러한 거동은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 셀로서 WS_2 박막으로 정공 추출을 개선한

WS₂ 나노시트를 사용하여 코어-셸 형태의 이종접합을 제조한데 기인할 수 있다. 결과적으로, α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 코어-셸은 TRPL 데이터와 완전히 일치하는 α-Fe₂O₃ 박막에서 전하 캐리어의 재결합 속도를 감소시킬 수 있다.

- [134] 전하 이동의 영향에 대한 더 많은 정보를 조사하기 위해, PL 수명을 측정하여, 순수 α-Fe₂O₃ 및 α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x의 전자 이동을 조사한다(도 11d). α-Fe₂O₃ 및 α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 광양극 맞춤의 정규화된 TRPL은 연한 회색 곡선으로 표시되는 이중 지수이며, 이는 관계식 13에 의해 산출된다.

- [135] [관계식 13]

[136]
$$PL(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + y_0$$

- [137] 여기서 τ₁ 및 τ₂는 각각 수명이 긴 구성요소와 짧은 구성요소의 수명이고 A₁과 A₂는 각 구성 요소의 스케일링 계이다. 평균 수명(τ)은 관계식 14를 통해 산출된다.

- [138] [관계식 14]

[139]
$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

- [140] 표 3은 등가 회로 모델에서 적합한 광양극의 TRPL 매개변수를 나타낸다.

- [141] [표3]

	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ @4WS ₂ /WO _x
A1	0.30579	0.12725
t1	1.96626	2.81576
A2	0.65808	0.30107
t2	0.51369	0.50204

- [142] TRPL 스펙트럼은 α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 전하 캐리어의 평균 붕괴 시간(τ_{ave} = 2.13 ns)이 순수 α-Fe₂O₃ (τ_{ave} = 1.44 ns)보다 더 길다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 상당히 향상된 산출 τ_{ave}은 이종 접합으로서 WS₂ 나노시트의 사용이 α-Fe₂O₃와 WS₂ 반도체 사이에 효율적인 전하 이동이 발생함을 의미하는 것을 보여준다. 결과적으로 전자-정공 쌍을 보다 잘 분리하여, α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 전극에서 전하 캐리어를 보다 잘 전달함으로써, PEC 물 산화 효율을 높일 수 있다. 이를 통해, 광전극 표면의 전하 캐리어 트래핑을 효과적으로 억제하고, α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x/전해질 계면에서의 전하 재결합을 감소시키며, α-Fe₂O₃@4WS₂/WO_x 광양극의 전자 주입 효율을 향상시킬 수 있다. 도 12는 (a) 1M NaOH 및 1M NaOH + 0.5M H₂O₂ 전해질에서 측정된 선형 주사 전위법(Linear scan voltammetry, LSV), (b) 전하 주입, (c) 전하 분리 효율, 1.23 V vs RHE 전위에서

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 전극에 대한 조명 영역(1cm^2)당 반응 시간 대비 (d) H_2 및 (e) O_2 발생에 대한 결과 그래프이다.

- [143] WS_2 나노시트를 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드에 로딩하여, 전극/전해질 계면을 통한 정공 수송을 개선함으로써, 반응 장벽을 극복할 수 있다. 도 12a에 도시한 바와 같이, 더 빠른 산화 동역학으로 인해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광전극에 대해 H_2 O_2 가 존재할 때 광전류 밀도와 명백한 개시 전위 이동이 크게 향상된다. 광전류는 일반적으로 반도체의 광 흡수, 광생성 전하 캐리어의 분리 및 PEC 성능을 위한 표면 전하 주입을 통해 발생한다. 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 광양극과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극의 표면 전하 주입 효율(η_{inj})과 전하 분리 효율(η_{sep})을 도 12a 및 도 12b에 도시한다. 광생성 캐리어의 전하 분리 효율(η_{sep}) 및 전해질에 대한 전하 주입 효율(η_{inj})은 널리 인정되는 정공 제거 방법을 사용하여 서로 다른 적용된 바이어스에서 하기 관계식 15, 16 및 17에 의해 산출된다.

[144] [관계식 15]

[145]
$$\eta_{inj} = J_{\text{H}_2\text{O}} / J_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

[146] [관계식 16]

[147]
$$\eta_{sep} = J_{\text{H}_2\text{O}_2} / J_{abs}$$

[148] [관계식 17]

[149]
$$J_{\text{H}_2\text{O}} = J_{abs} \times \eta_{sep} \times \eta_{inj}$$

[150] 여기서 $J_{\text{H}_2\text{O}}$ 및 $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 는 각각 1M NaOH 및 1M NaOH + 0.5M H_2O_2 의 전해질에서 측정된 광전류 밀도를 나타낸다.

[151] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드의 표면에 WS_2 나노시트를 셀로 로드함으로써 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 η_{inj} 가 0.6 V_{RHE} 에서 약 0.15 내지 0.88 증가한다(도 12b). η_{sep} 및 η_{inj} 는 2D- WS_2 나노시트로 이중접합을 제작하여, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드 코어-셸에서 향상된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 광양극과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대해 η_{sep} 의 값은 V_{RHE} 에서 약 0.003 내지 0.09이다(도 12c).

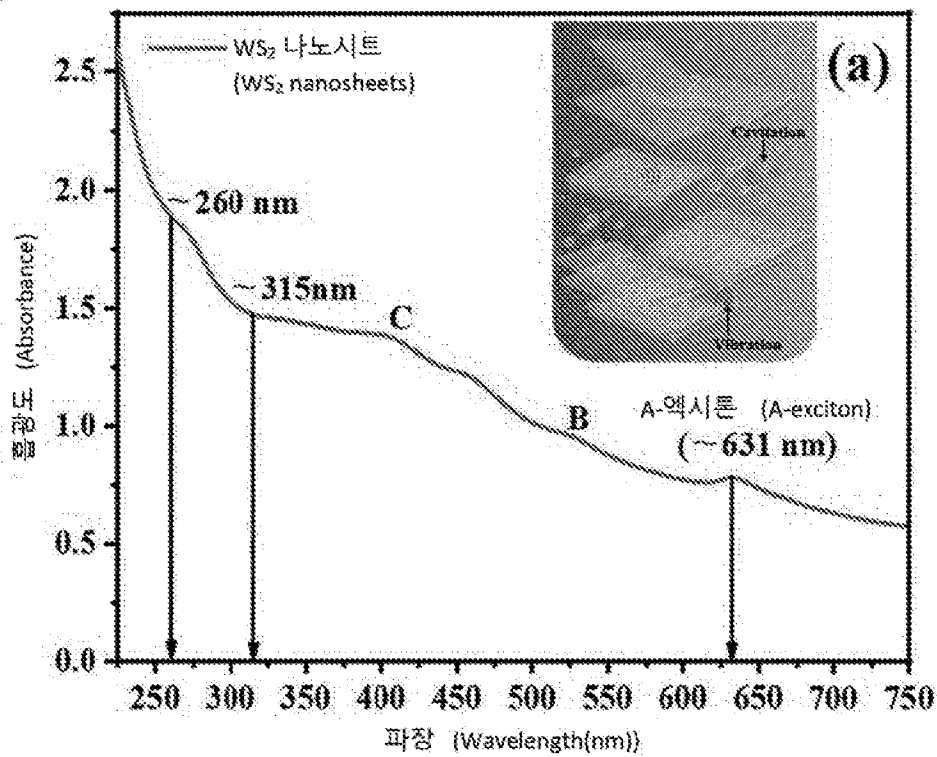
[152] 비교를 위해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극의 전체 물 분해는 1M NaOH 전해질에서 $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 조사 하에서 1.23 V vs RHE에서 H_2 및 O_2 발생을 측정하여 평가한다. 도 12c 및 도 12d에서 도시한 바와 같이, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대한 조사 2시간 후 생성된 총 H_2 는 각각 1.39 및 32 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이고 생성된 총 O_2 는 각각 0.69 및 15.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 로 물 분해 반응의 2:1 비율을 나타낸다. H_2/O_2 가스 발생 과정은 도 9d의 크로노암페로메트리에 의해 제시된 안정적인 광전류 밀도를 동반한다. 또한, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대한 O_2 및 H_2 발생의 패러데이 효율은 82% 내지 86%로 산출되며, 이는 대부분의 광생성 정공이 물 산화 반응에 사용되었음을 의미한다.

- [153] 도 13는 (a) 순수 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 에 대한 UPS 스펙트럼, 이종 접합 (b) 전 및 (c) 후의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 의 전자 밴드 구조의 개략도 및 (d) 안정적인 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에 대한 메커니즘 및 구조 개략도이다.
- [154] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드의 에너지 밴드 굽힘은 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드 구조에서 평형을 달성했으며, 이는 UPS 분석과 일함수 계산을 사용하여 확인할 수 있다(도 13a). 이종 접합 전후의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 의 개략적인 전자 밴드 구조는 UPS 스펙트럼에 의해 확인할 수 있다(도 13b 및 c). 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 구조에서 이러한 밴드 정렬은 전하 분리가 증가하고 전하 이동을 촉진하기 때문에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막과 비교하여 가시광선에서 더 높은 광 흡광도를 나타낸다. 도 13d는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 광양극에서 전하 캐리어 이동 경로의 개략도를 도시한다. 또한, VB의 전자는 가시 광선 조명에서 에너지를 얻었고, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 반도체 모두에서 가전자대(VB)에서 전도대(CB)로 전달된다. 개선된 PEC 성능에 따라 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드 구조체의 제조 후 전하 분리가 증가한다. 전자-정공 쌍의 재결합 속도는 계면에서의 저항 감소와 전하 캐리어 수명 증가에 따라 크게 감소한다. 또한 전자는 WS_2 의 CB에서 다른 에너지 수준에 있는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 CB로 이동할 수 있다. 같은 이유로 정공은 정전기장에 의해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 VB에서 WS_2 의 VB로 동시에 이동한다. 이 내부 정전기장은 공간 전하 영역에서 더 많은 전하 캐리어를 추출할 수 있다. 결과적으로 코어-셸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@4\text{WS}_2/\text{WO}_x$ 나노로드 구조체는 광전극 표면에 더 많은 전자와 정공을 생성할 수 있고 전자-정공 분리를 촉진하여, PEC 성능을 향상시킬 수 있다.
- [155] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

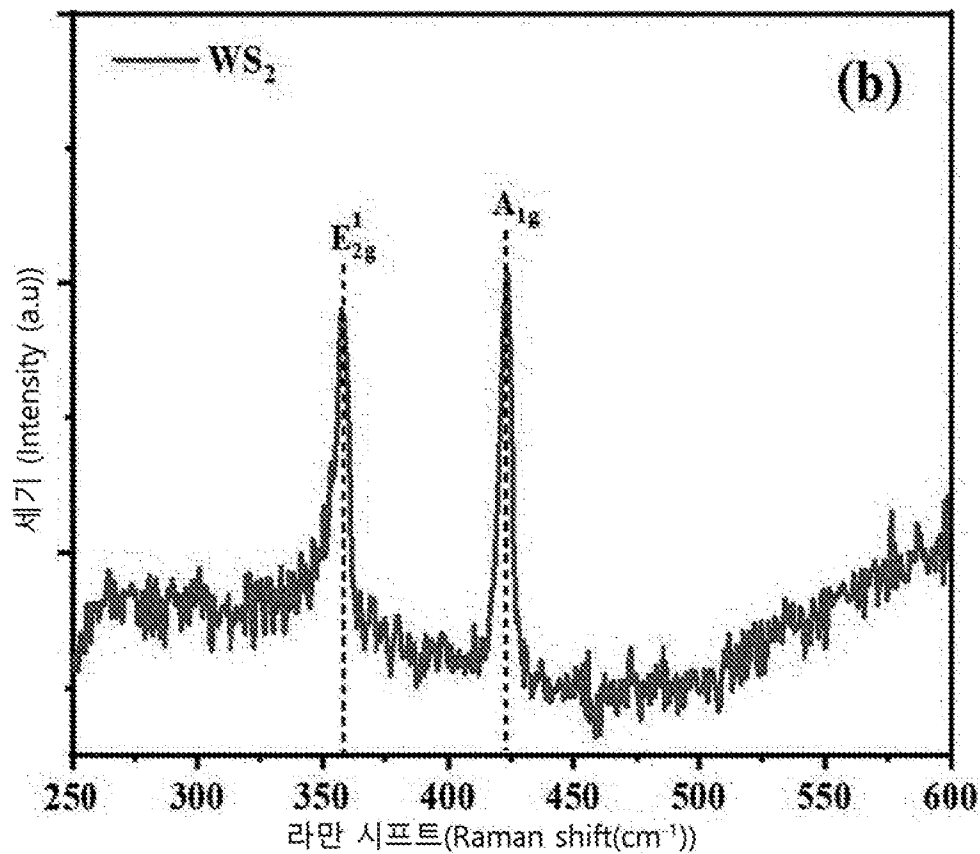
청구범위

- [청구항 1] 기판을 준비하는 단계;
준비된 기판 상에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드 필름을 형성하는 단계; 및
형성된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭
캐스팅(drop casting)하여 코어-셸 형상의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 WS_2 의 헤테로
결합시키는 단계를 포함하는 광전기화학전지의 전극의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노 로드 필름을 형성하는 단계는,
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 NaNO_3 를 혼합하는 단계; 및
500 내지 600 °C에서 3 내지 5시간 소성하는 단계를 포함하는 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 WS_2 나노시트 전구체는 액체 상 박리법(liquid phase exfoliation, LPE)에
의해 제조되는 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 WS_2 나노시트 전구체는 WS_2 분말을 에탄올 및 물의 혼합용매에 용해하는
단계;
혼합용액을 초음파처리하는 단계; 및
3000 내지 4000 rpm에서 30 내지 90 분 동안 원심분리하는 단계를
포함하는 방법에 의해 제조되는 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
헤테로 결합시키는 단계는,
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭(drop)하는 단계; 및
400 내지 500 °C에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는
방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드 필름에 WS_2 나노시트 전구체를 드롭(drop)하는 단계는
6회 이하로 반복되는 방법.
- [청구항 7] 코어-셸 형상의 광촉매용 조성물로서,
코어는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노로드를 포함하고, 셸은 WS_2 및 WO_x 의
혼합나노시트를 포함하는 조성물.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
혼합나노시트의 길이는 200 nm 이하인 조성물.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서,
혼합나노시트의 평균 두께는 12 nm 이하인 조성물.
- [청구항 10] 기판 및 상기 기판 상에 제 7 항에 따른 광전기화학전지의 광촉매용
조성물이 필름형태로 적층된 광전기화학전지용 전극.
- [청구항 11] 제 10 항에 따른 광전기화학전지용 전극을 포함하는 광전기화학전지.

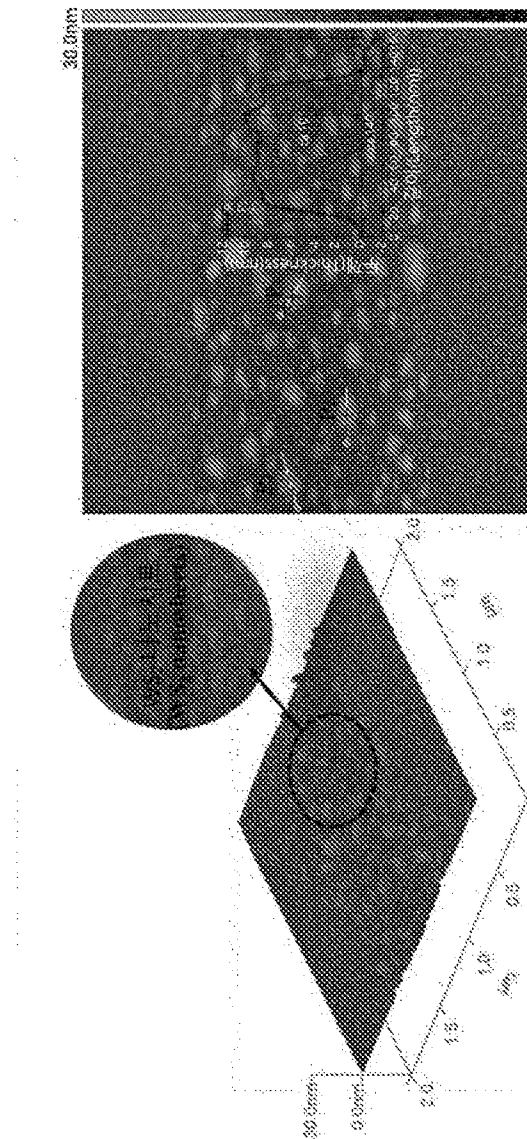
[도 1a]



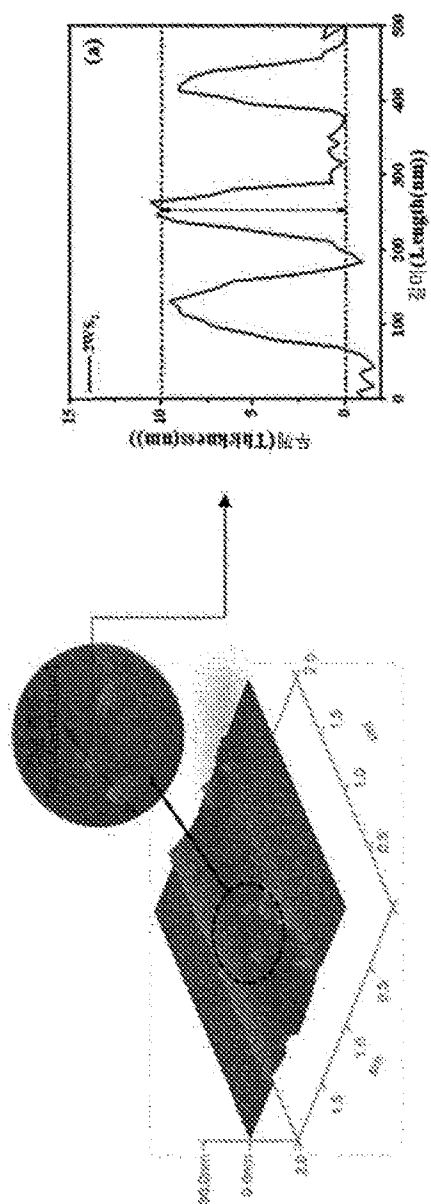
[도 1b]



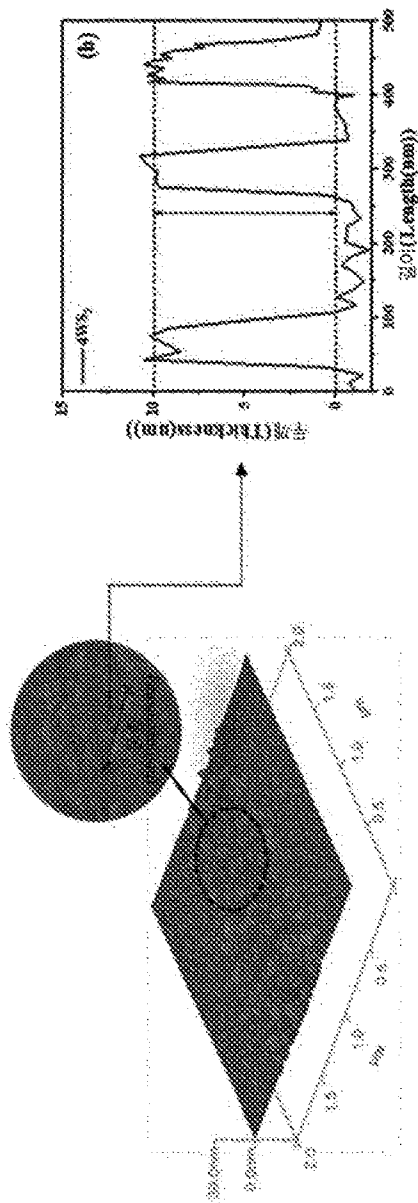
[도 1c]



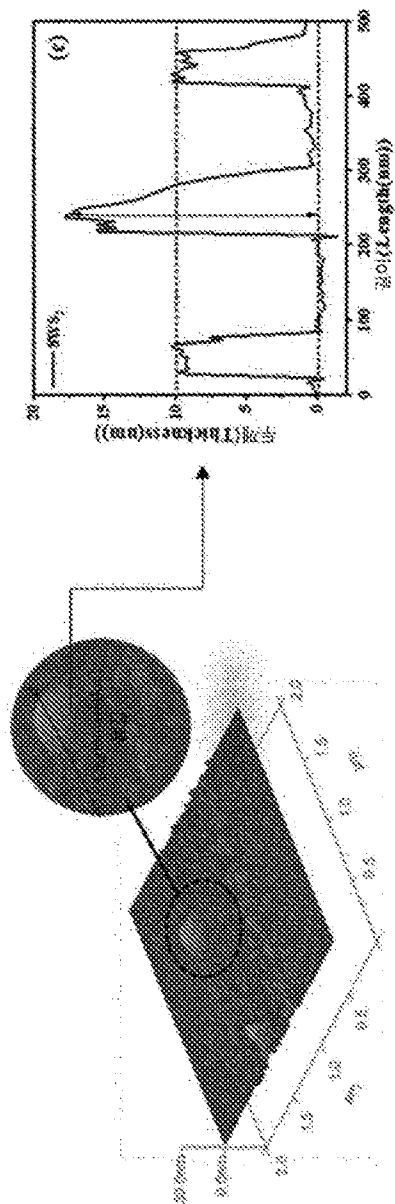
[도 2a]



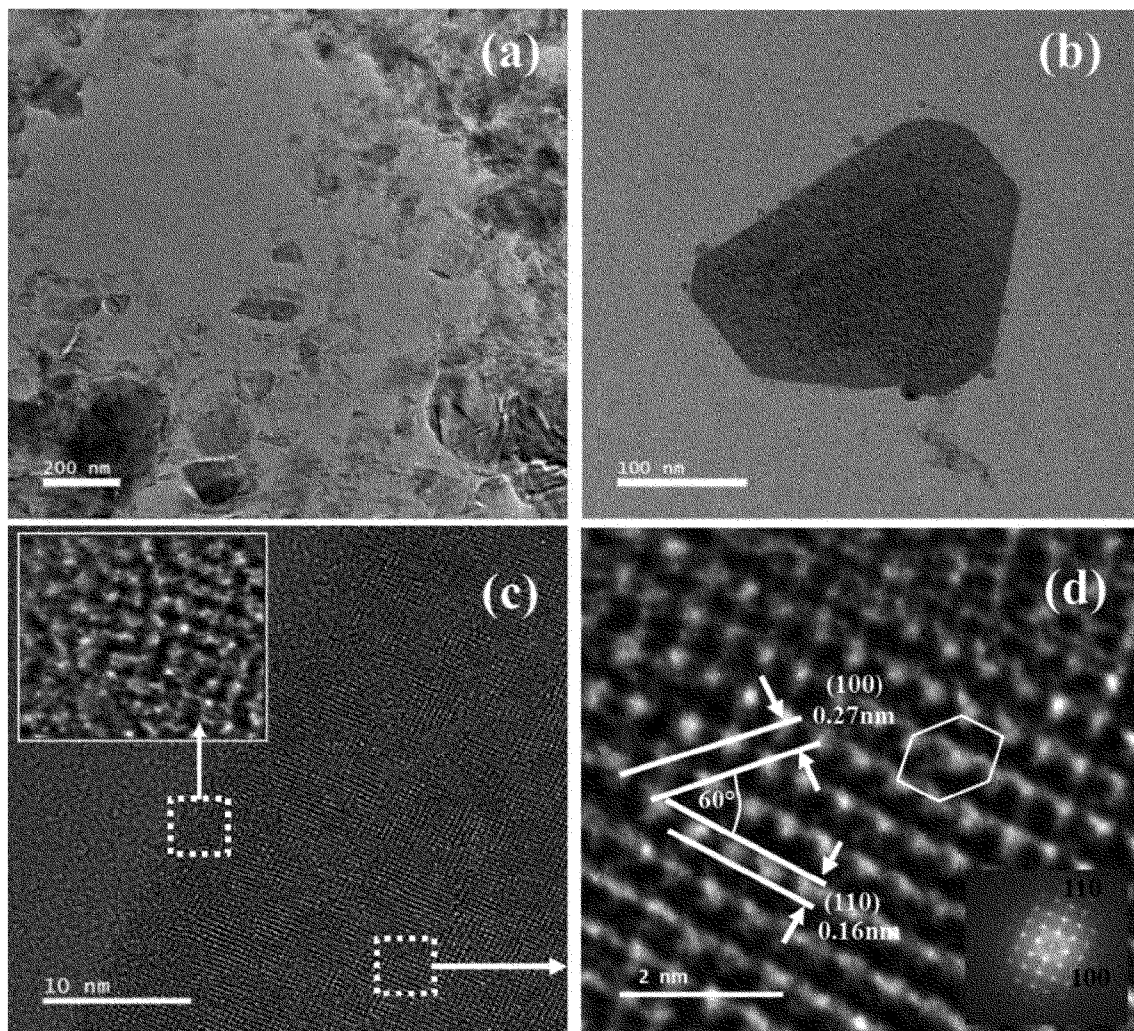
[도 2b]



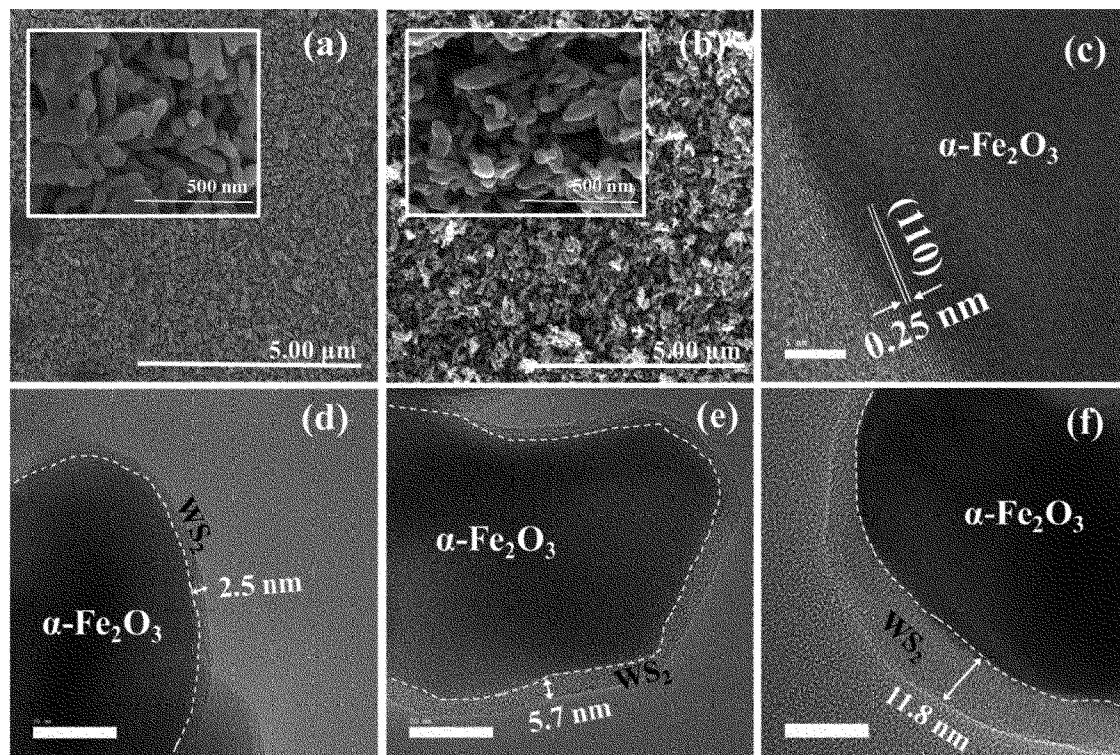
[도 2c]



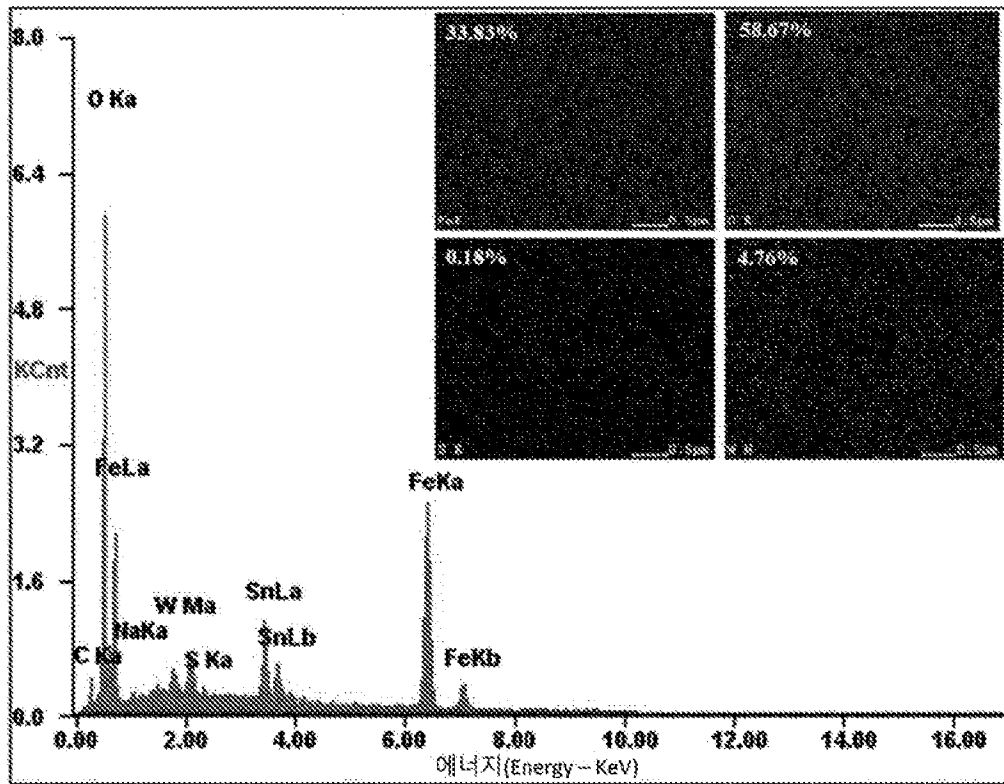
[도3]



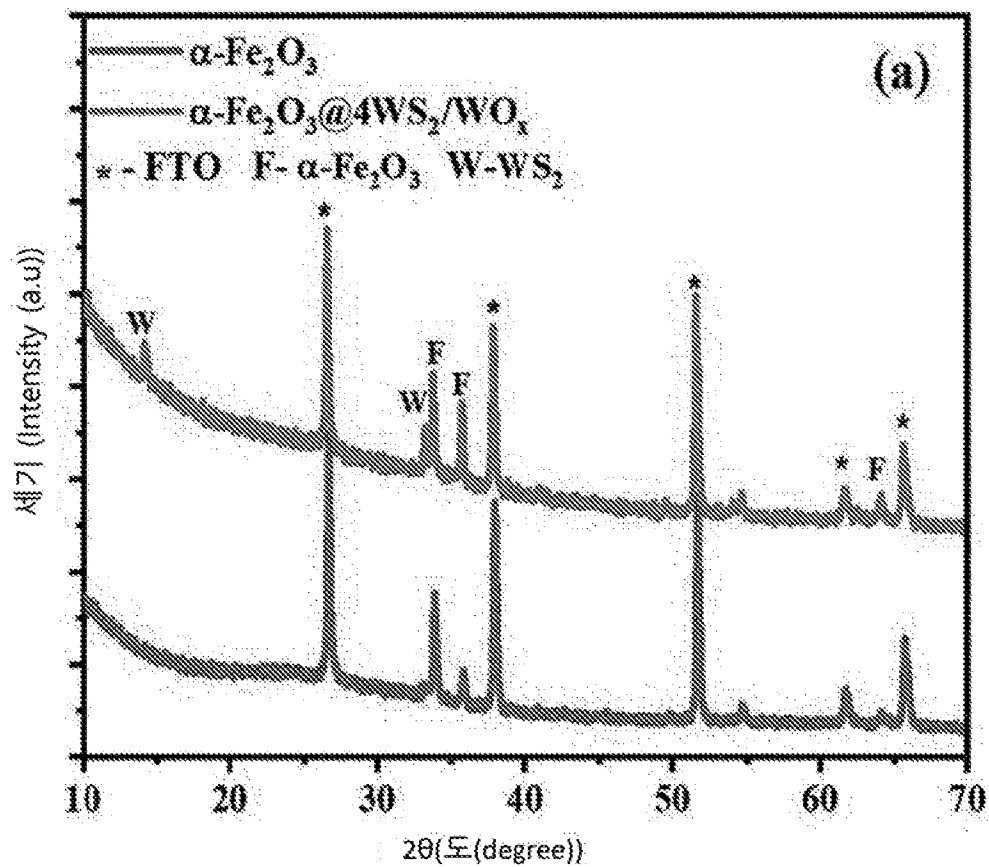
[도4a]



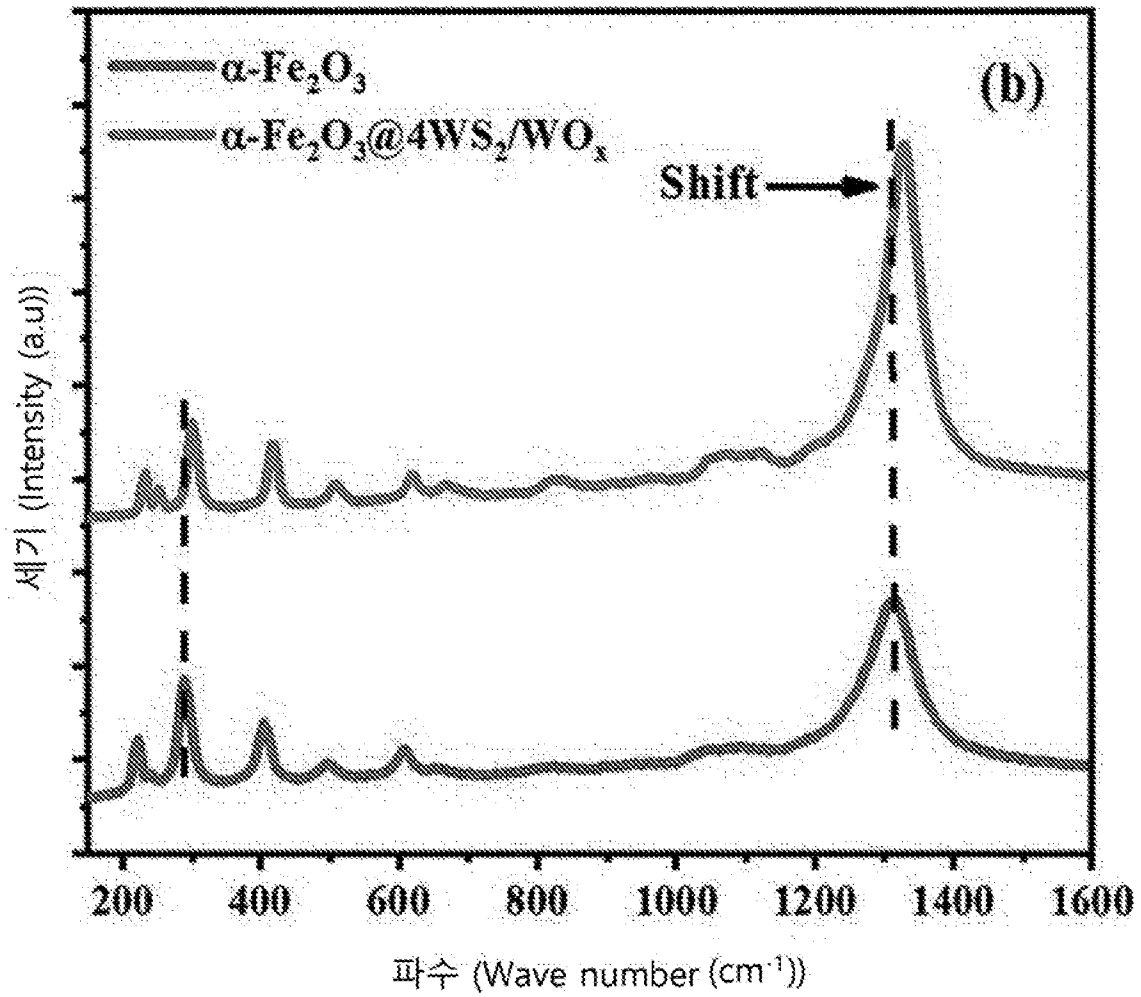
[도 4b]



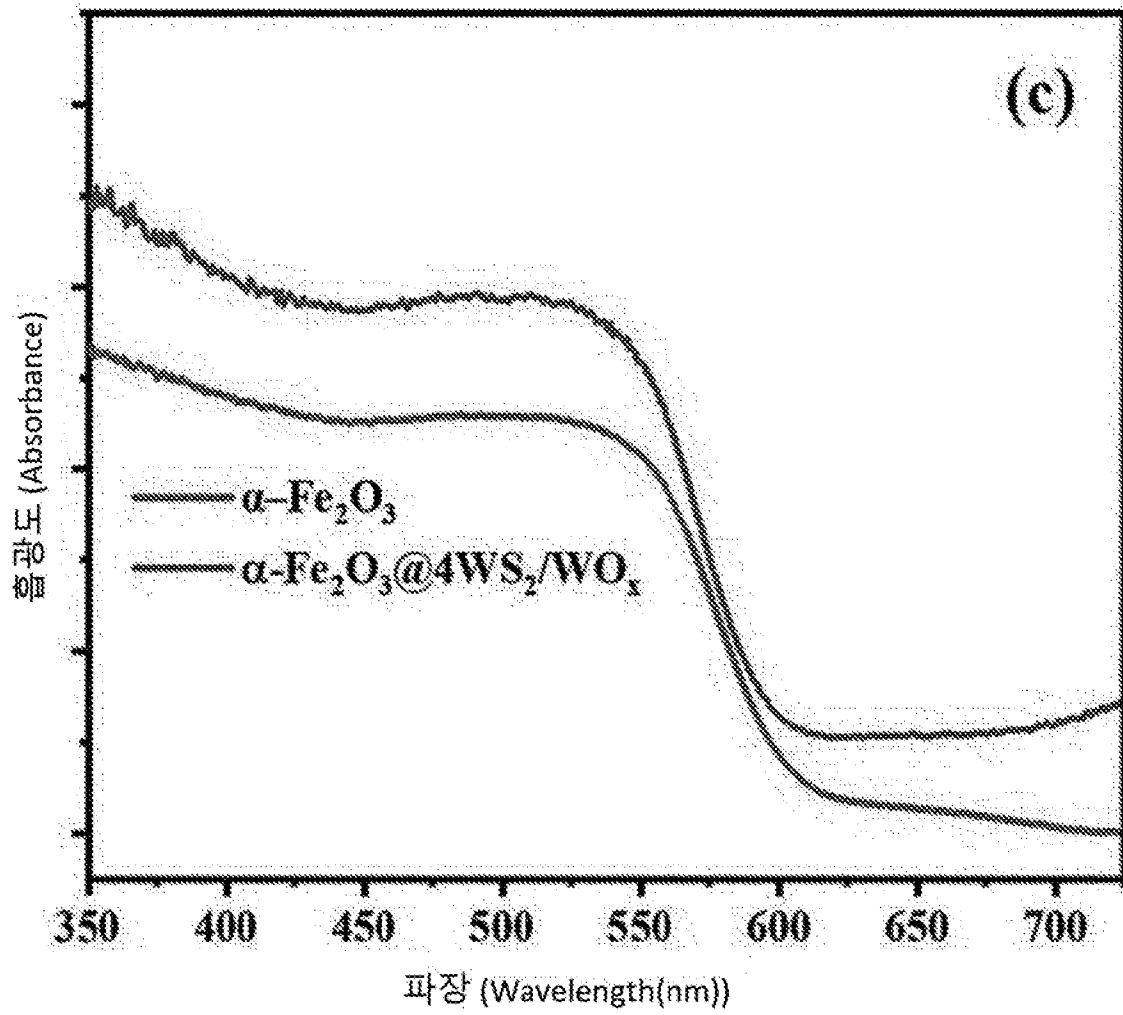
[도 5a]



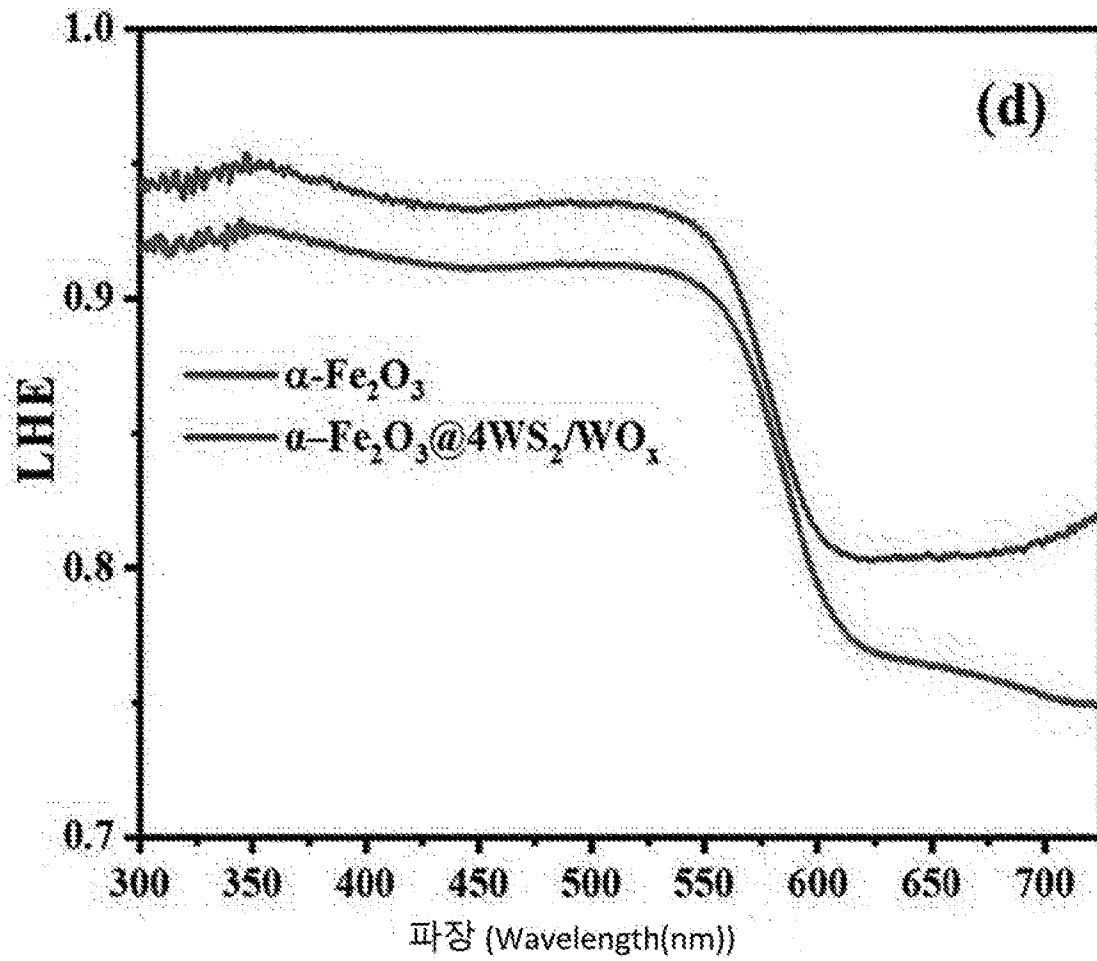
[도 5b]



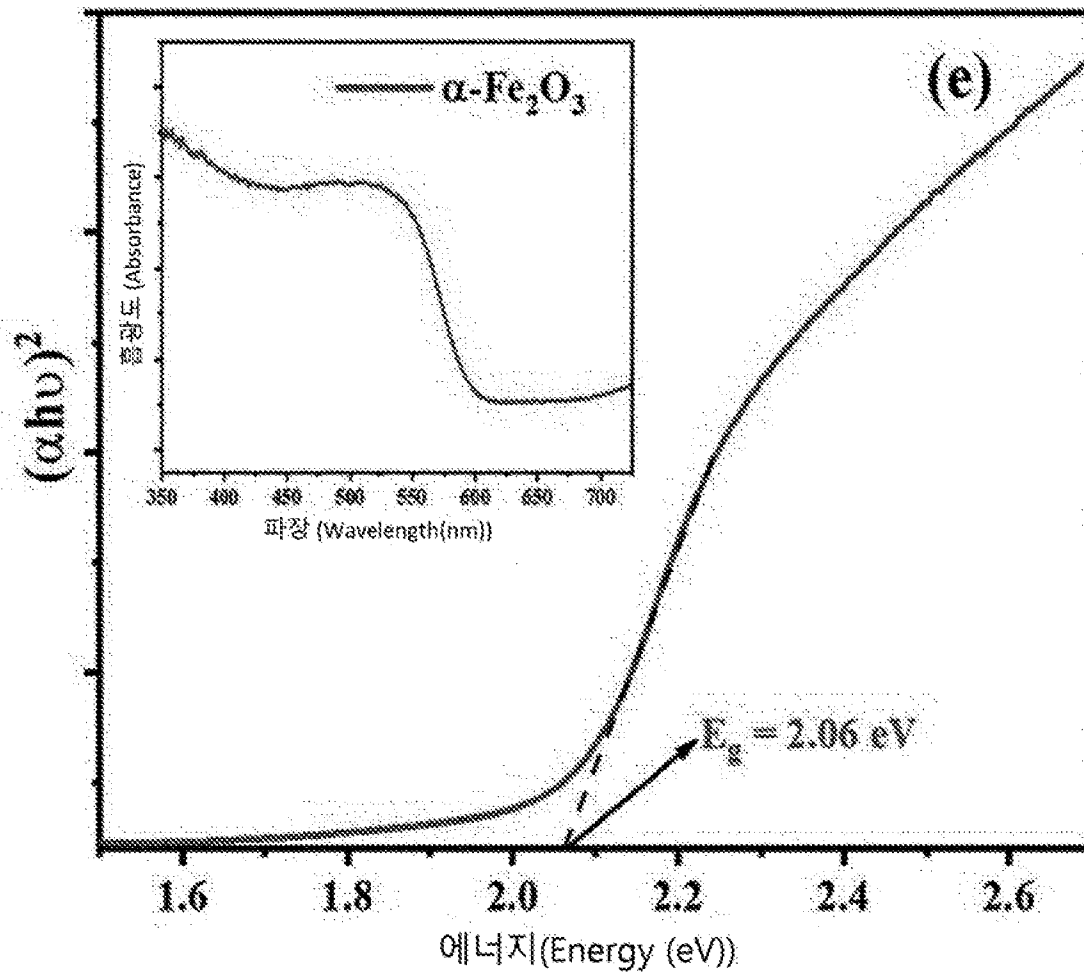
[도 5c]



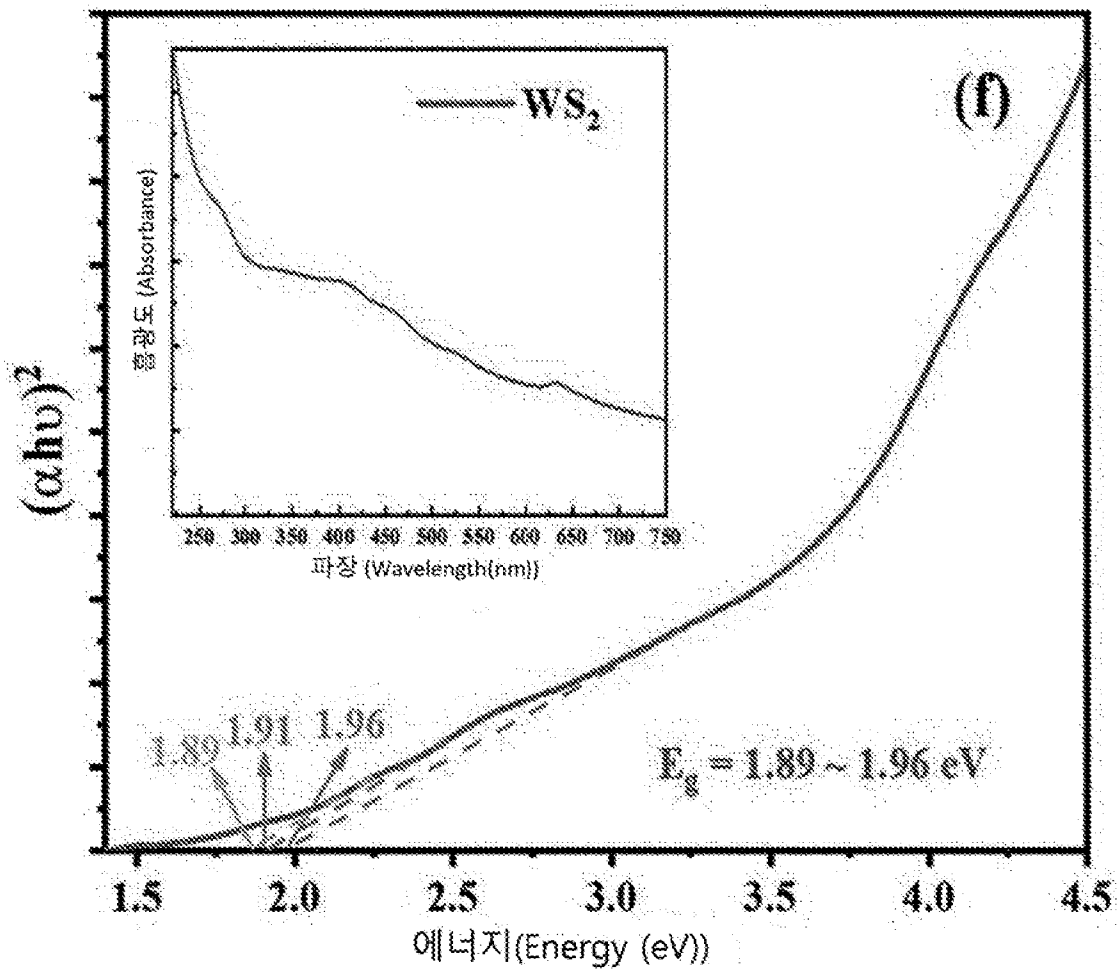
[도 5d]



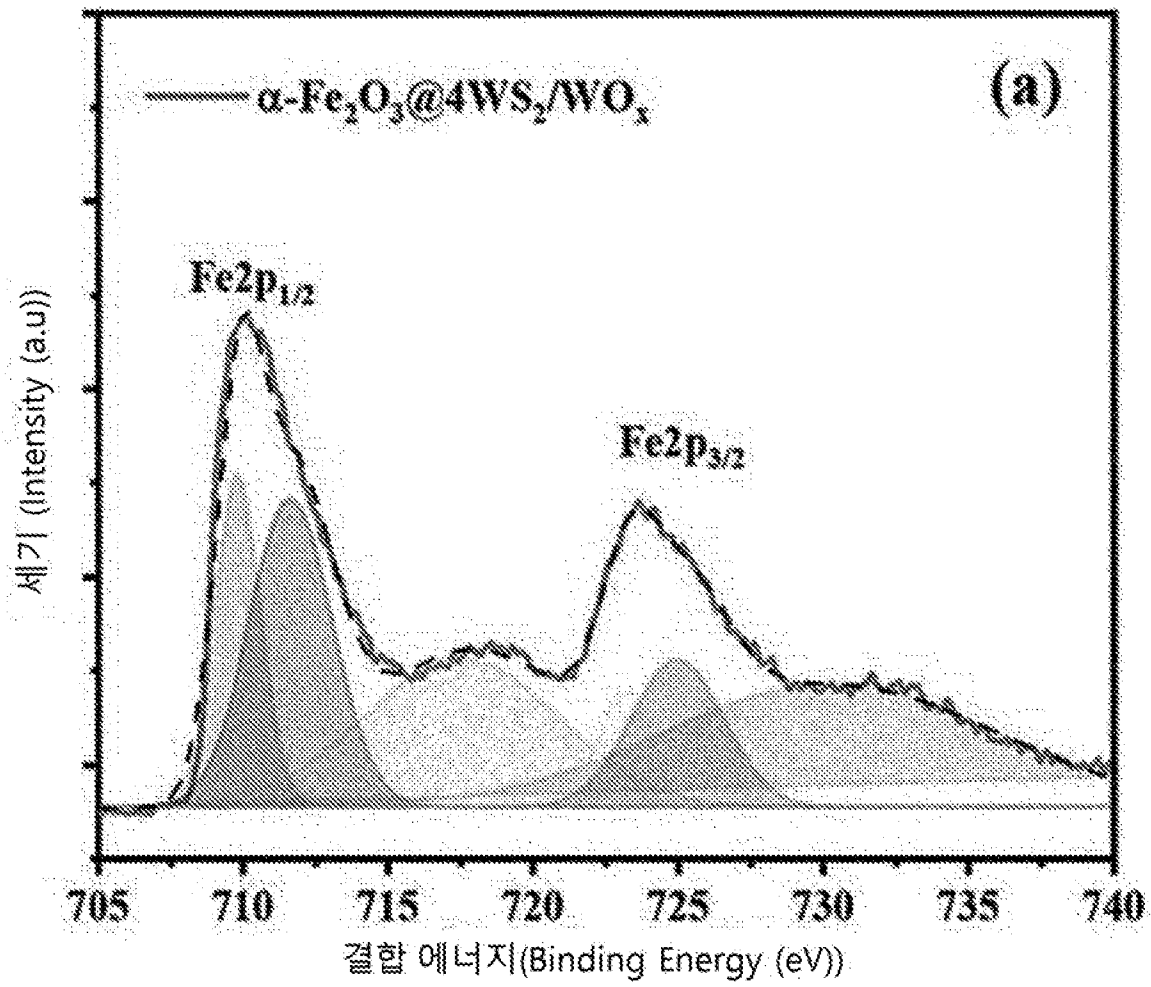
[도 5e]



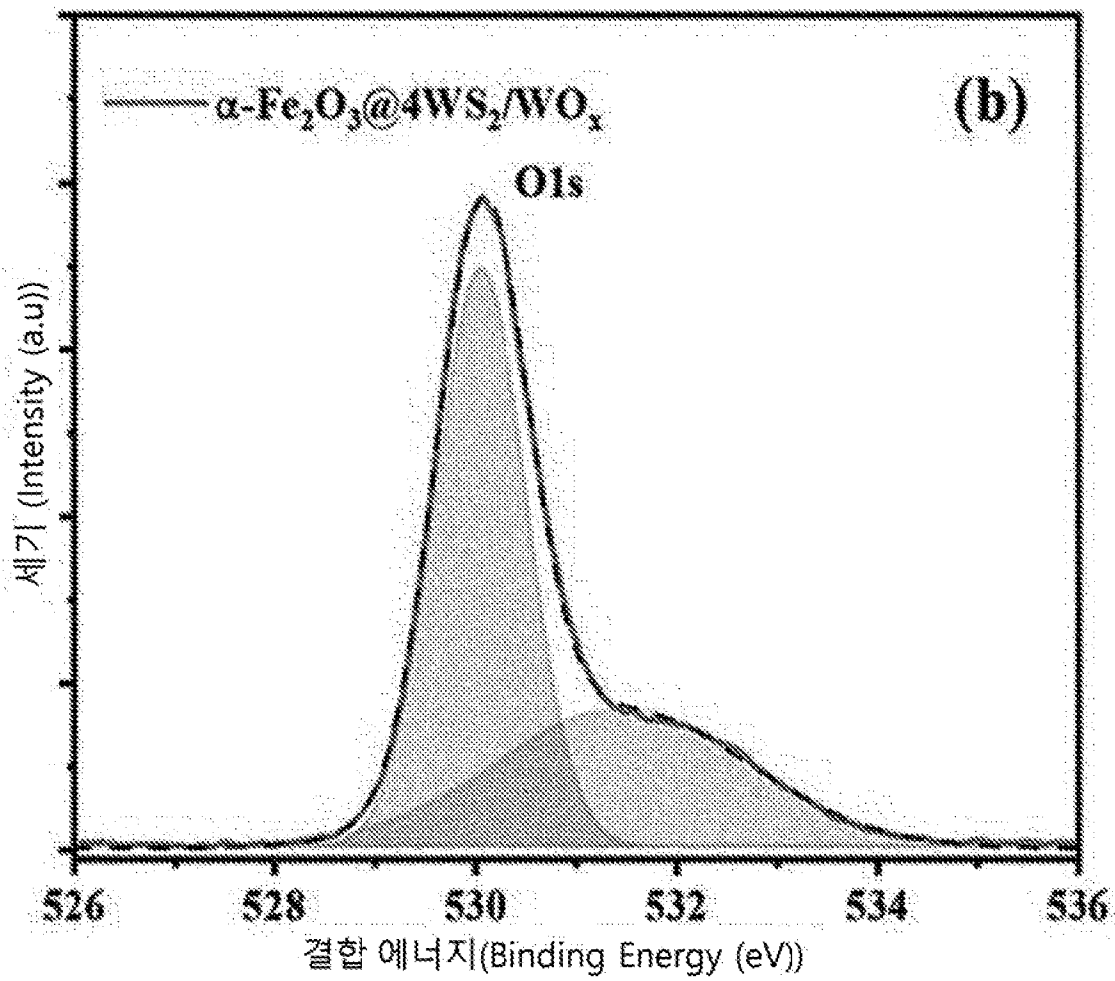
[도 5f]



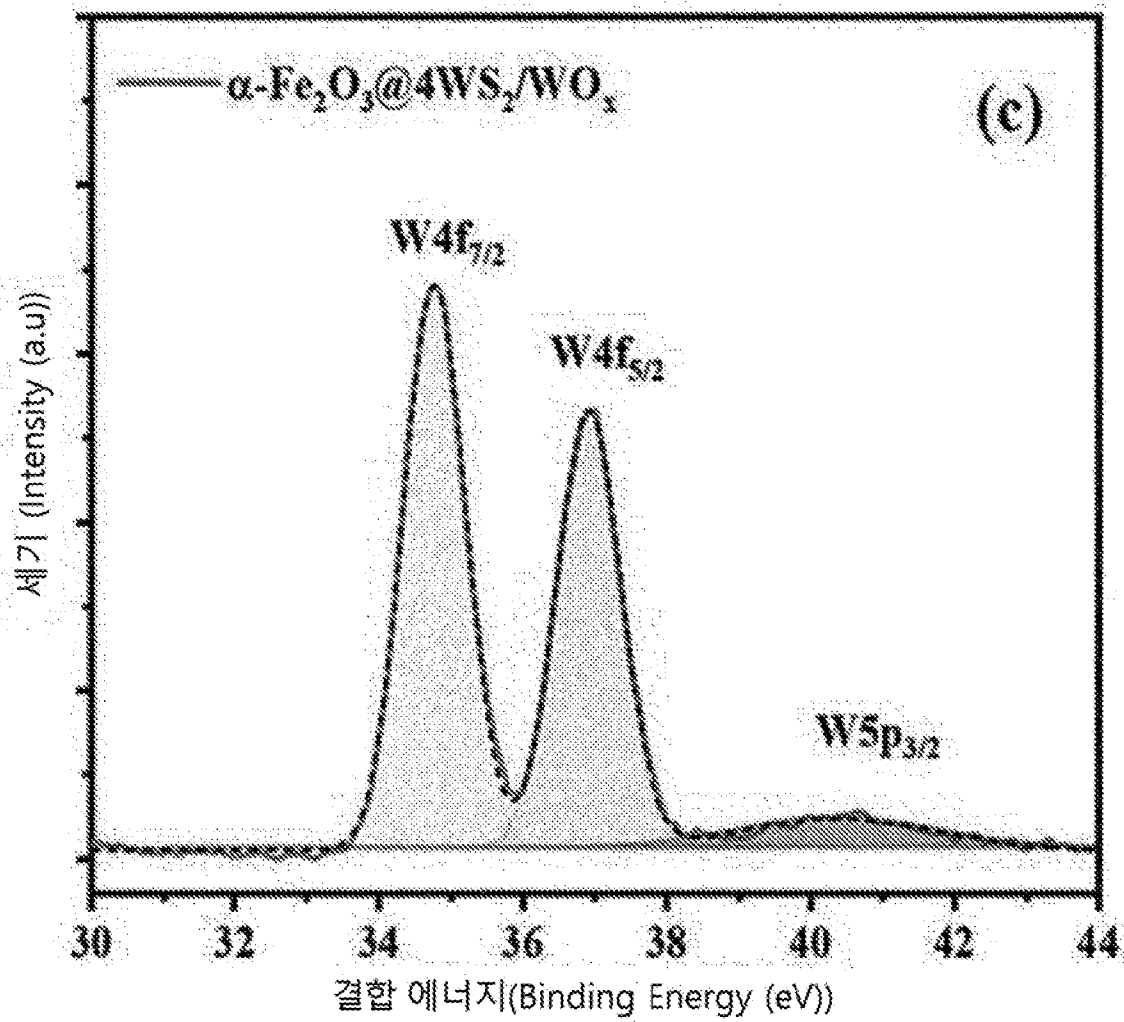
[도 6a]



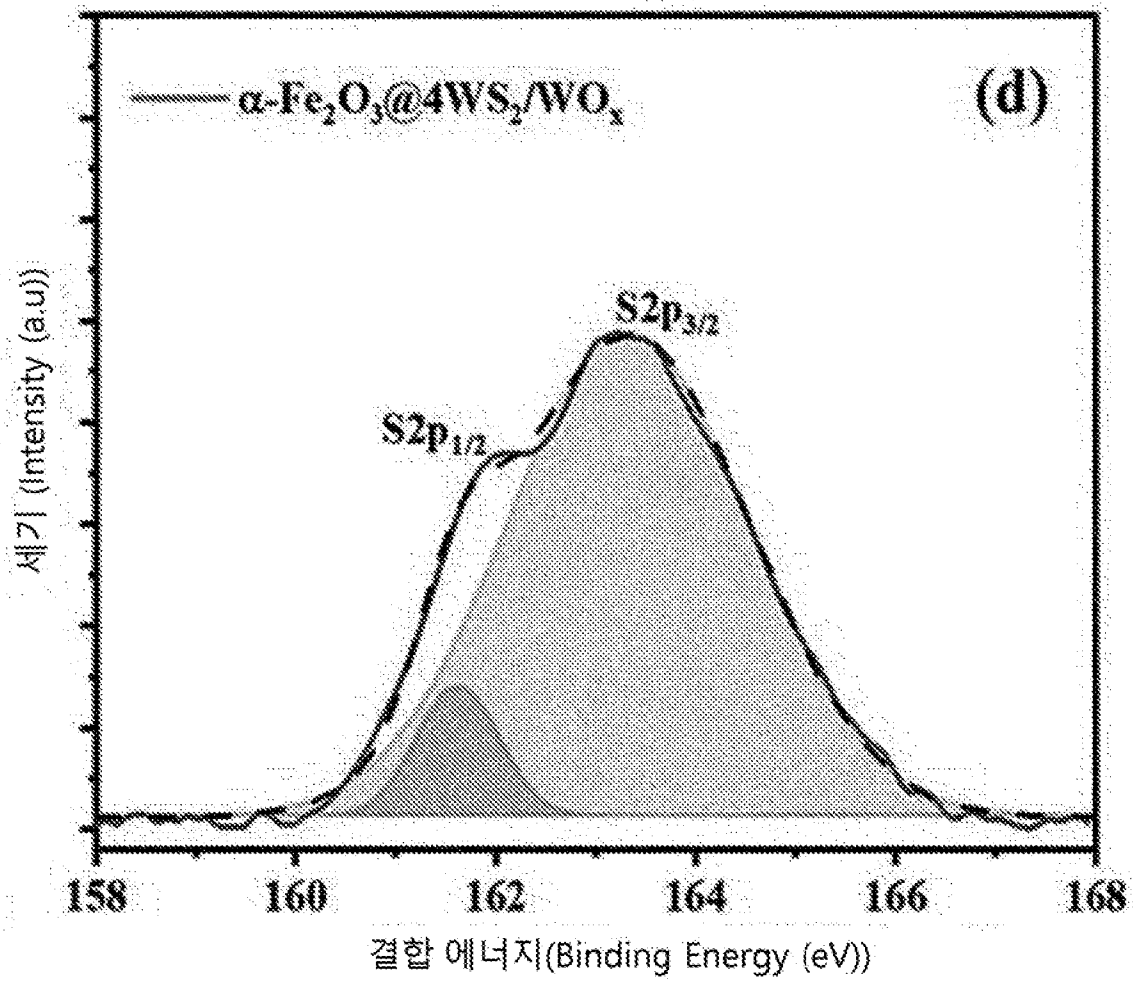
[도 6b]



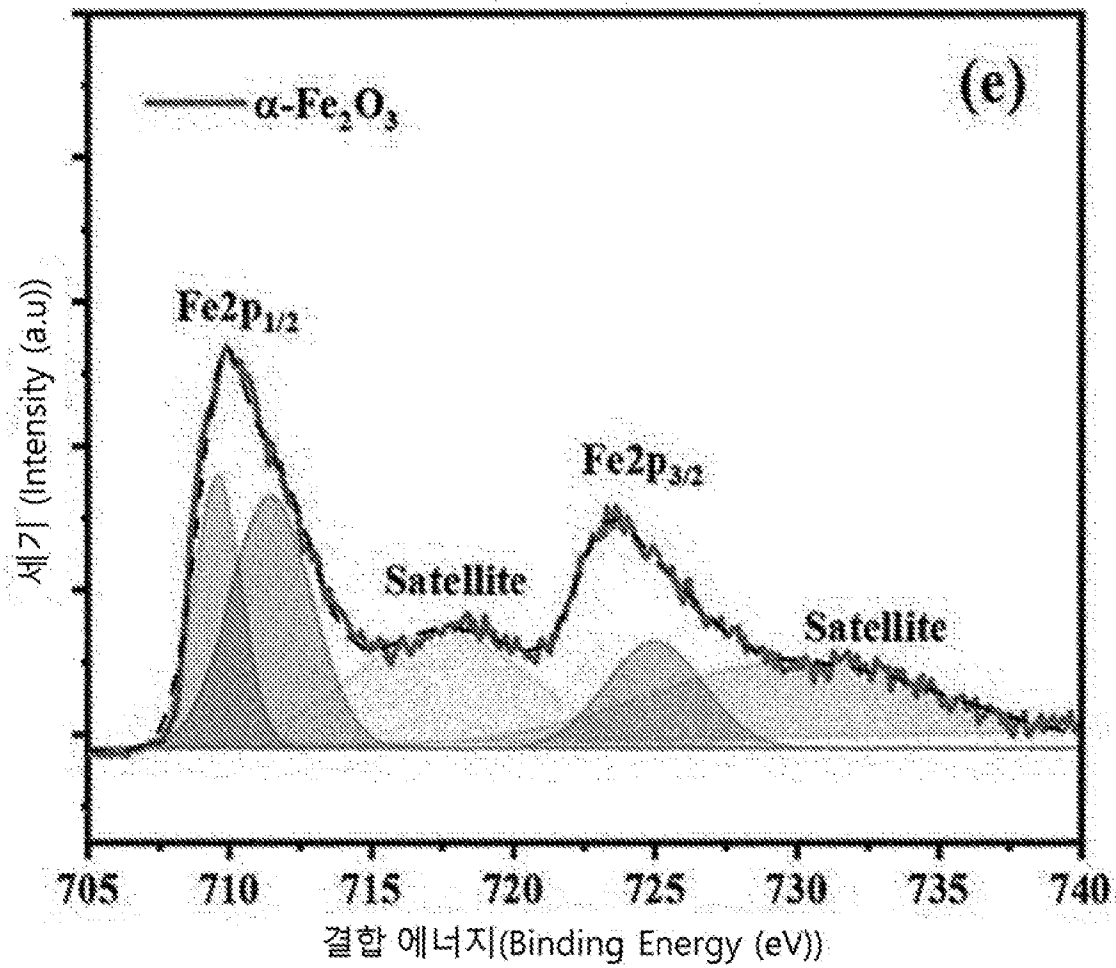
[도 6c]



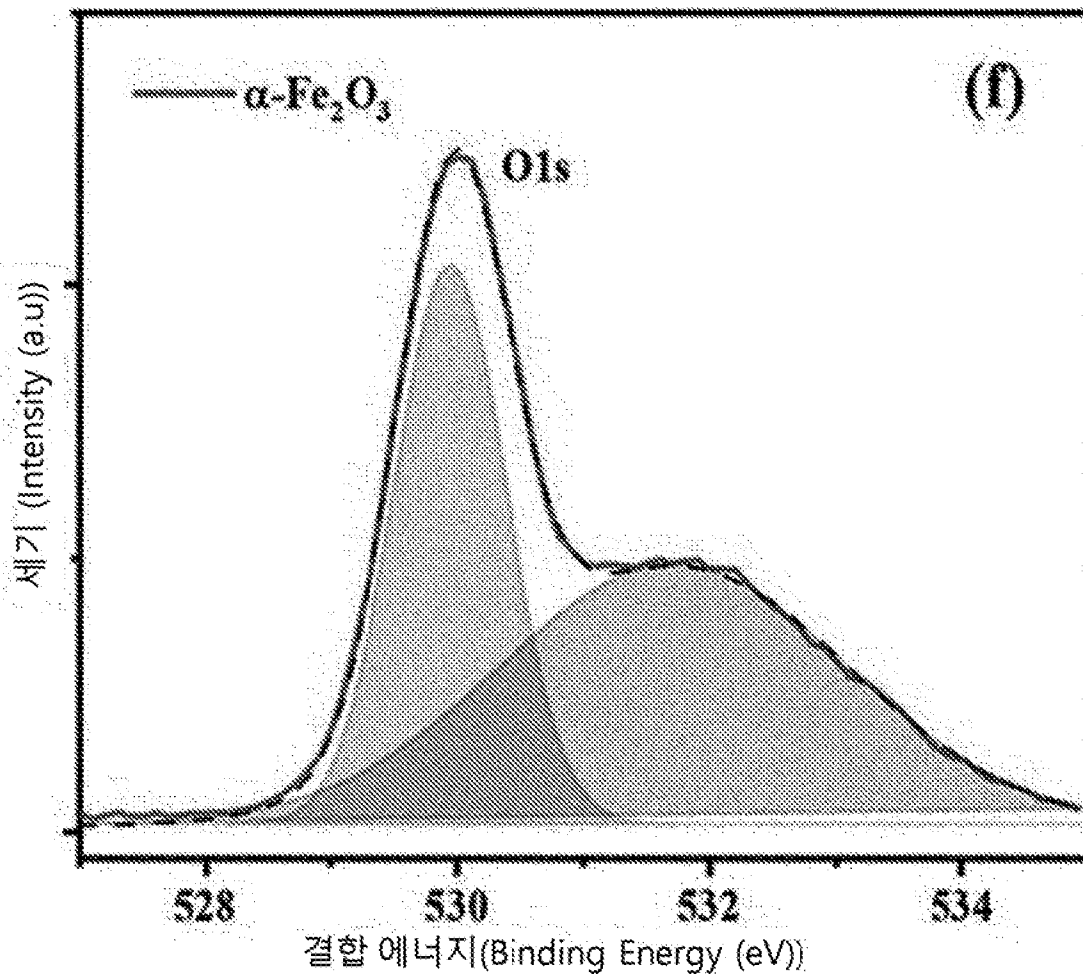
[도 6d]



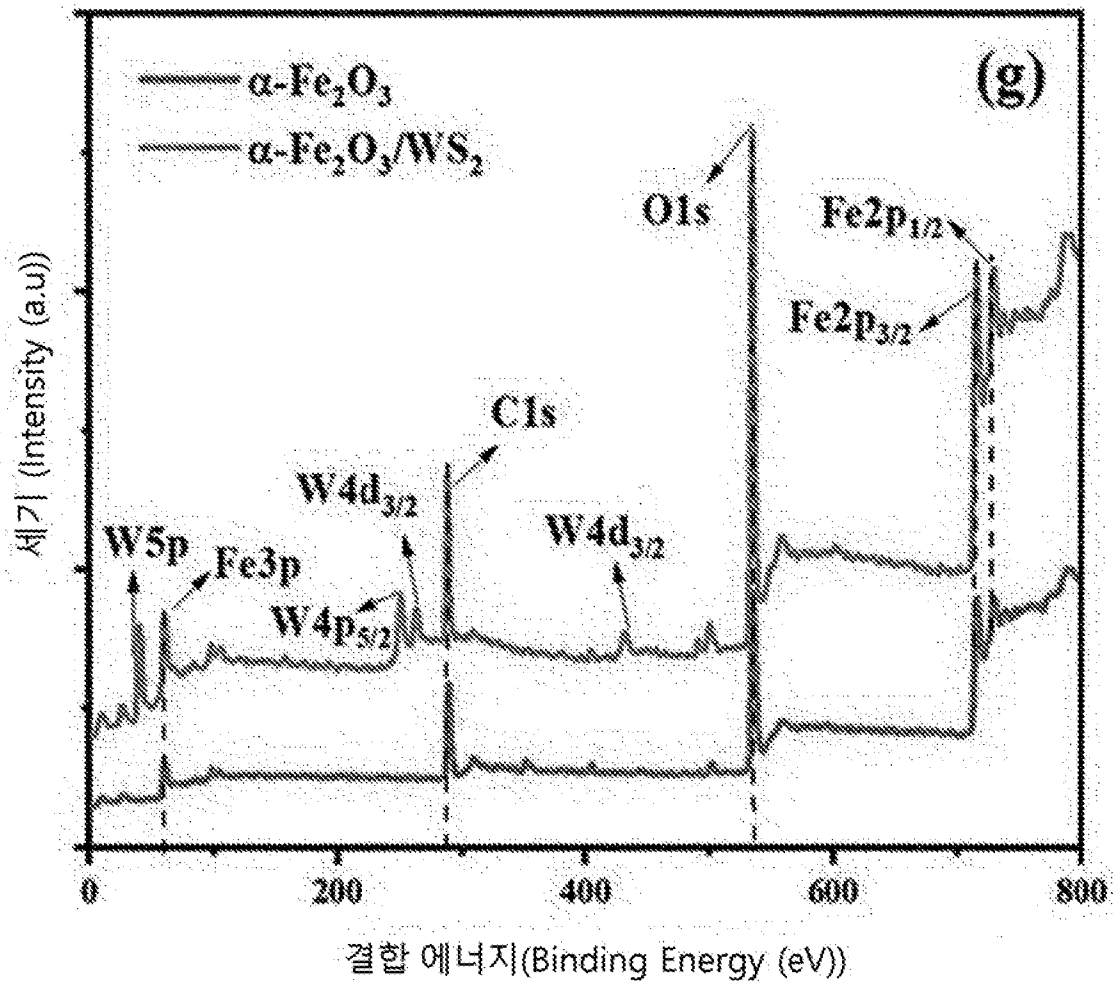
[도 6e]



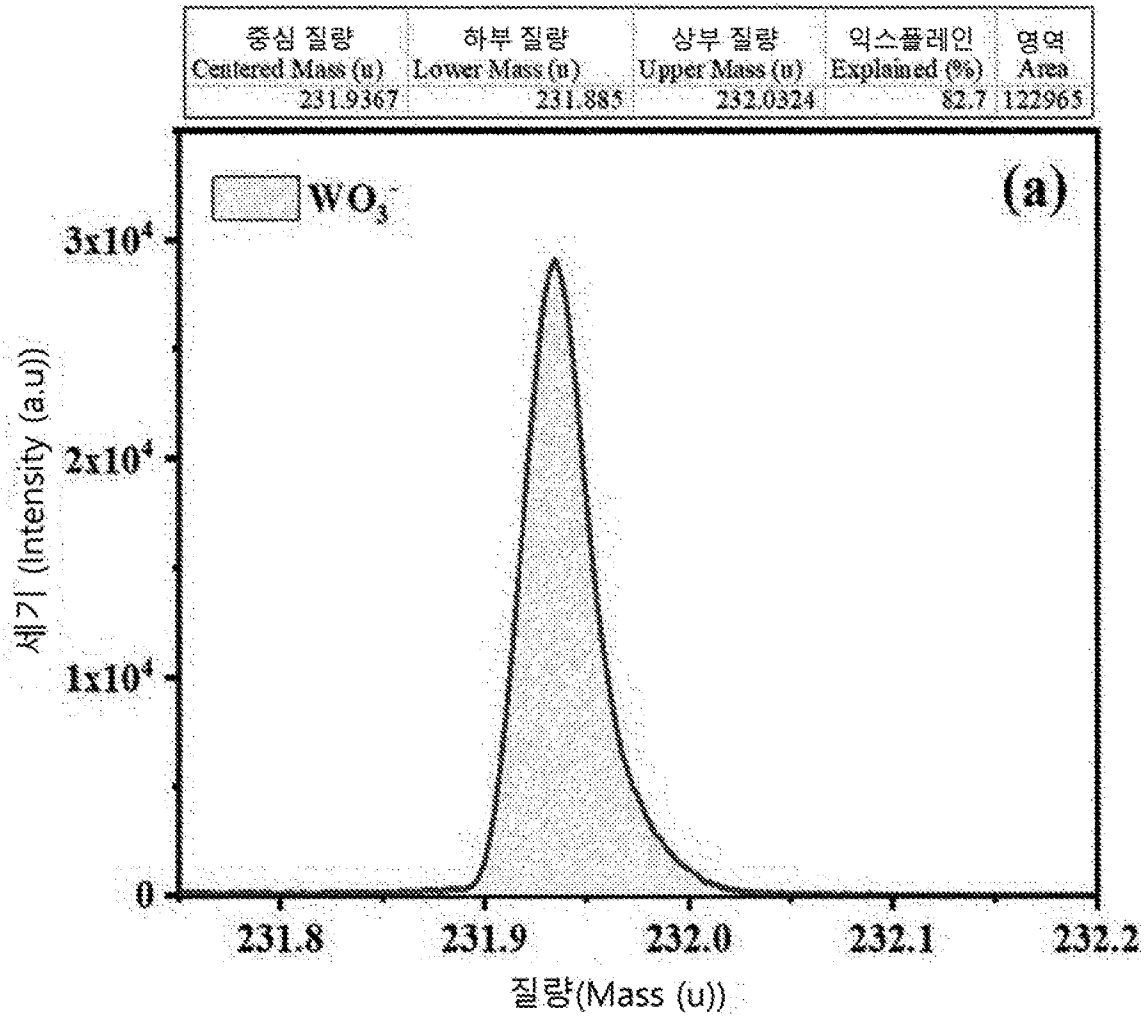
[도 6f]



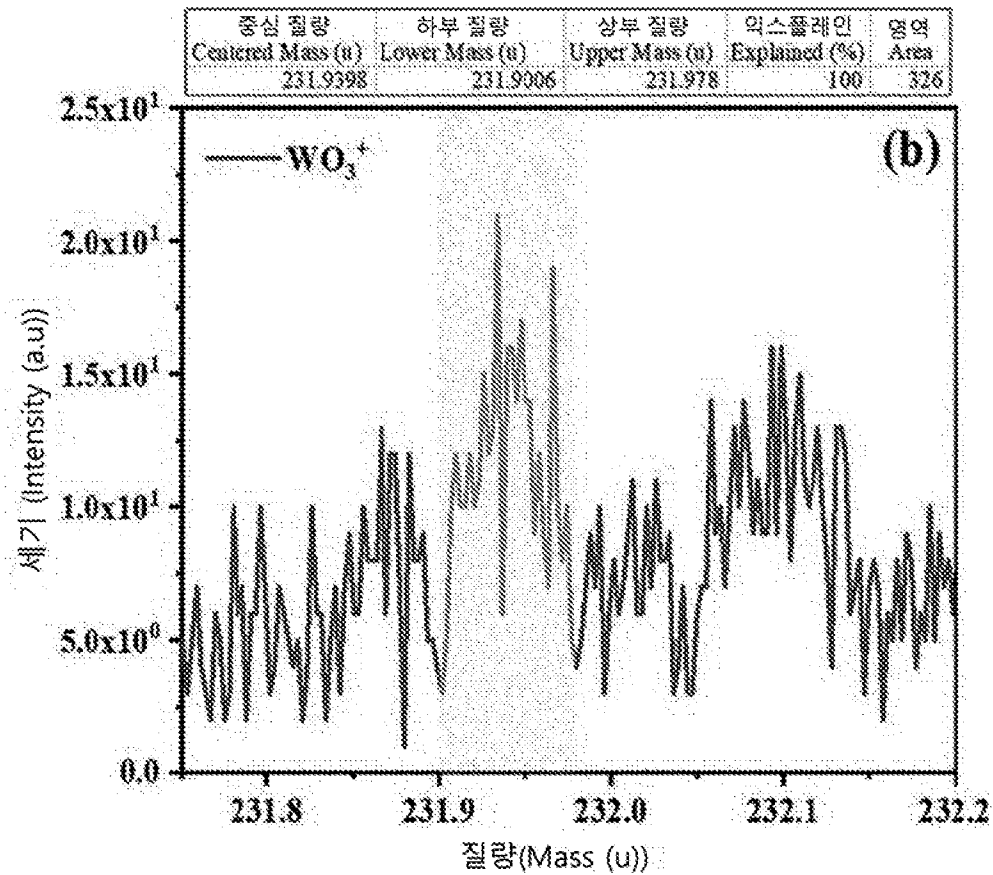
[도 6g]



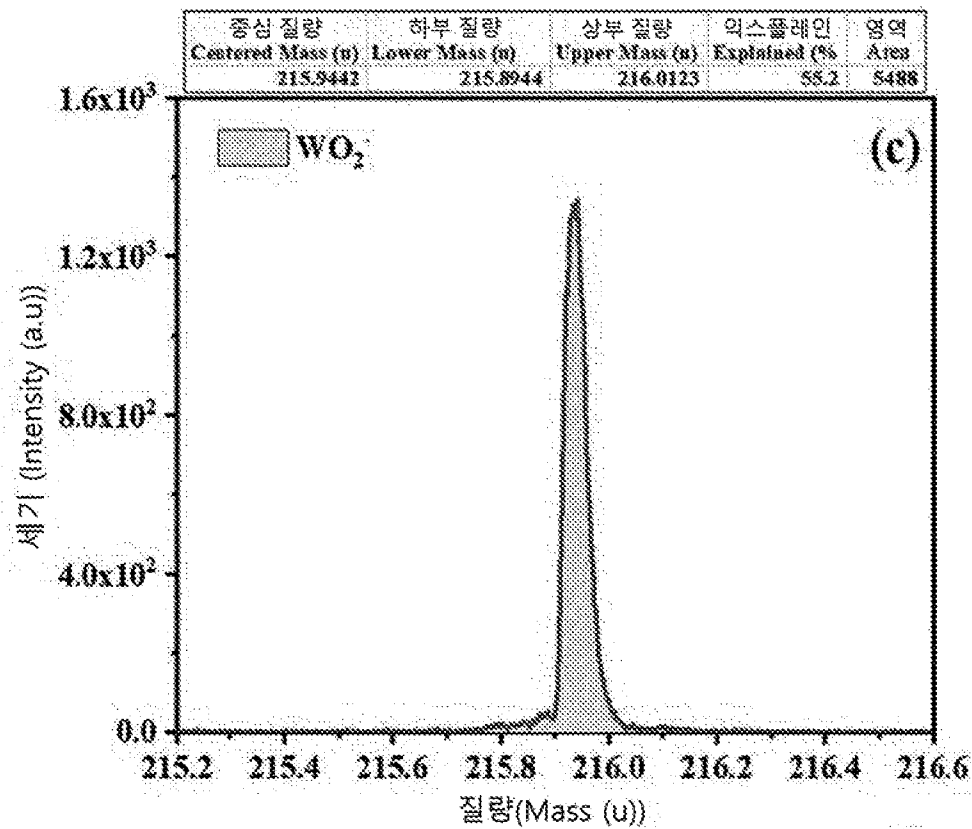
[도 7a]



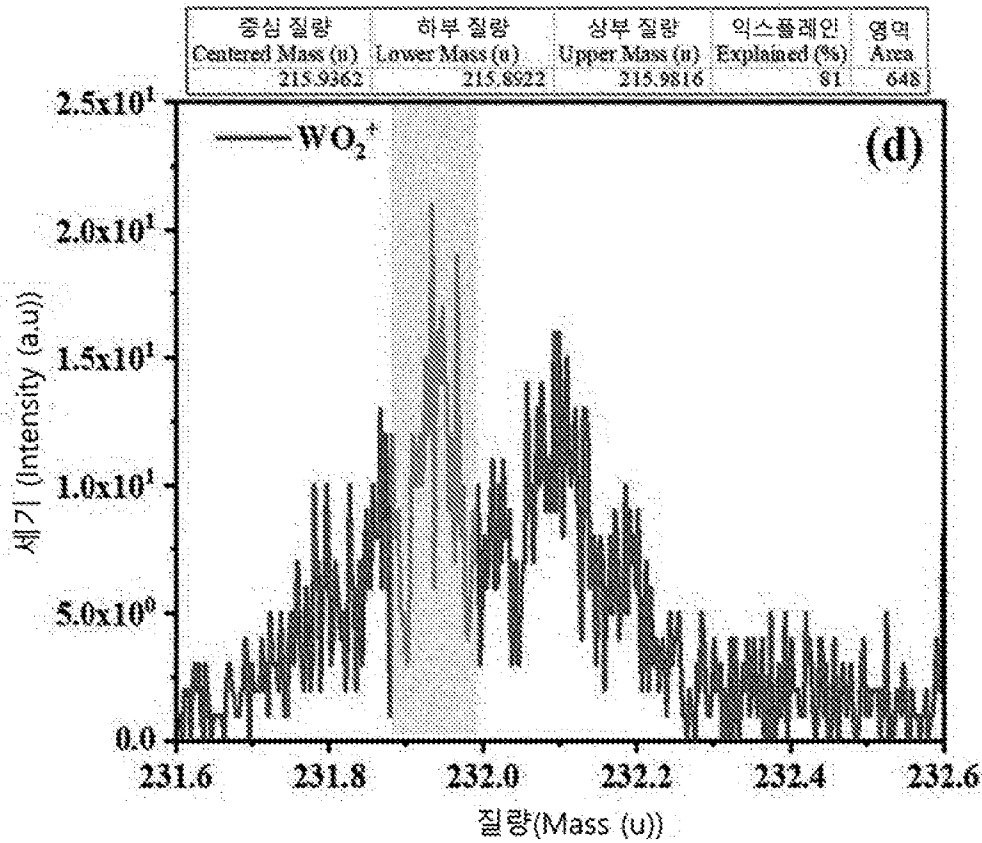
[도 7b]



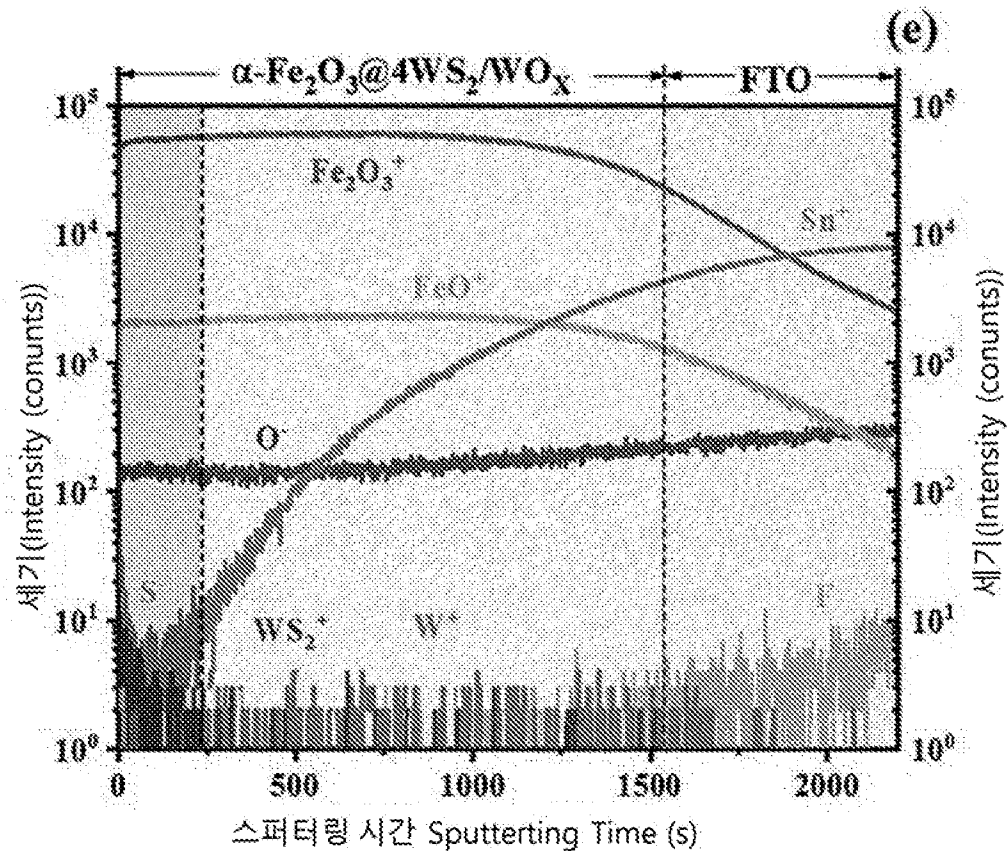
[도 7c]



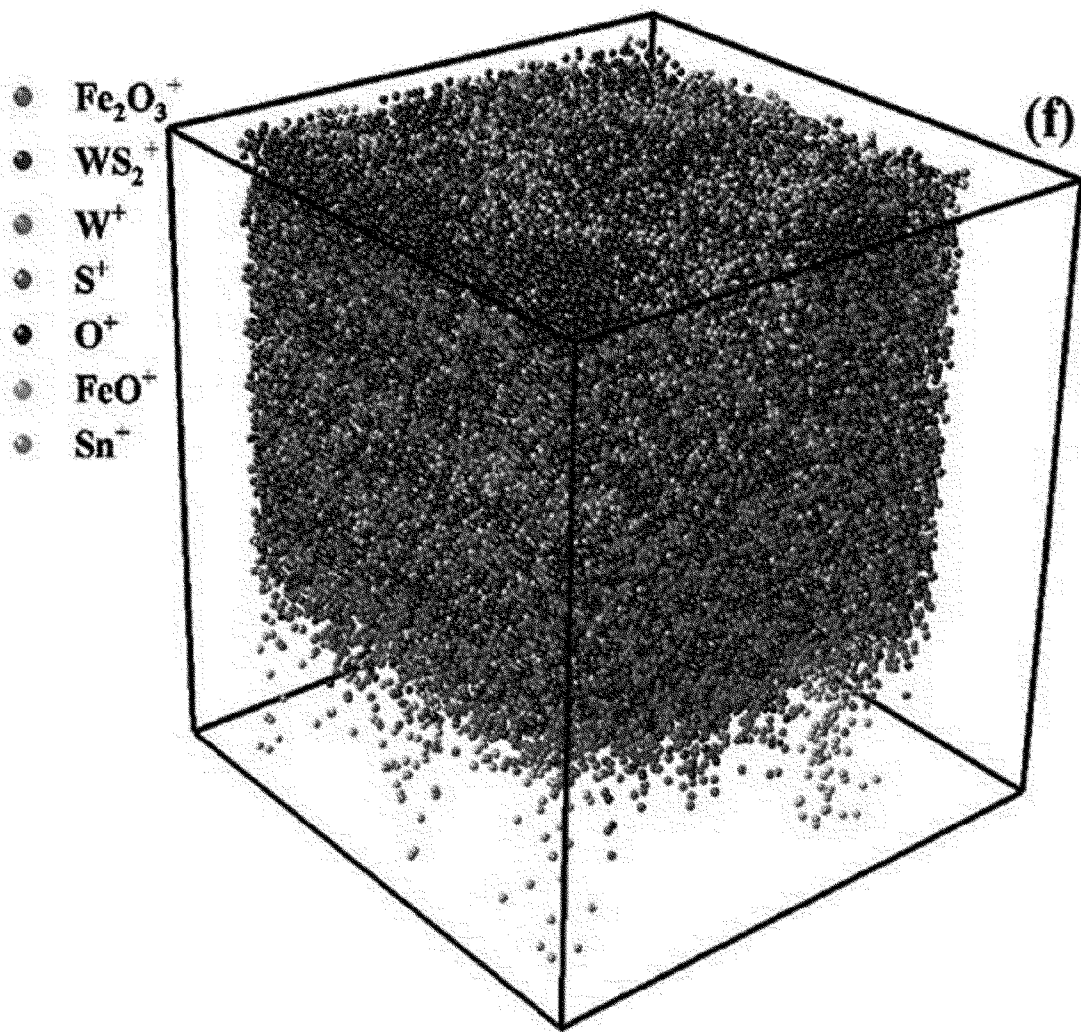
[도 7d]



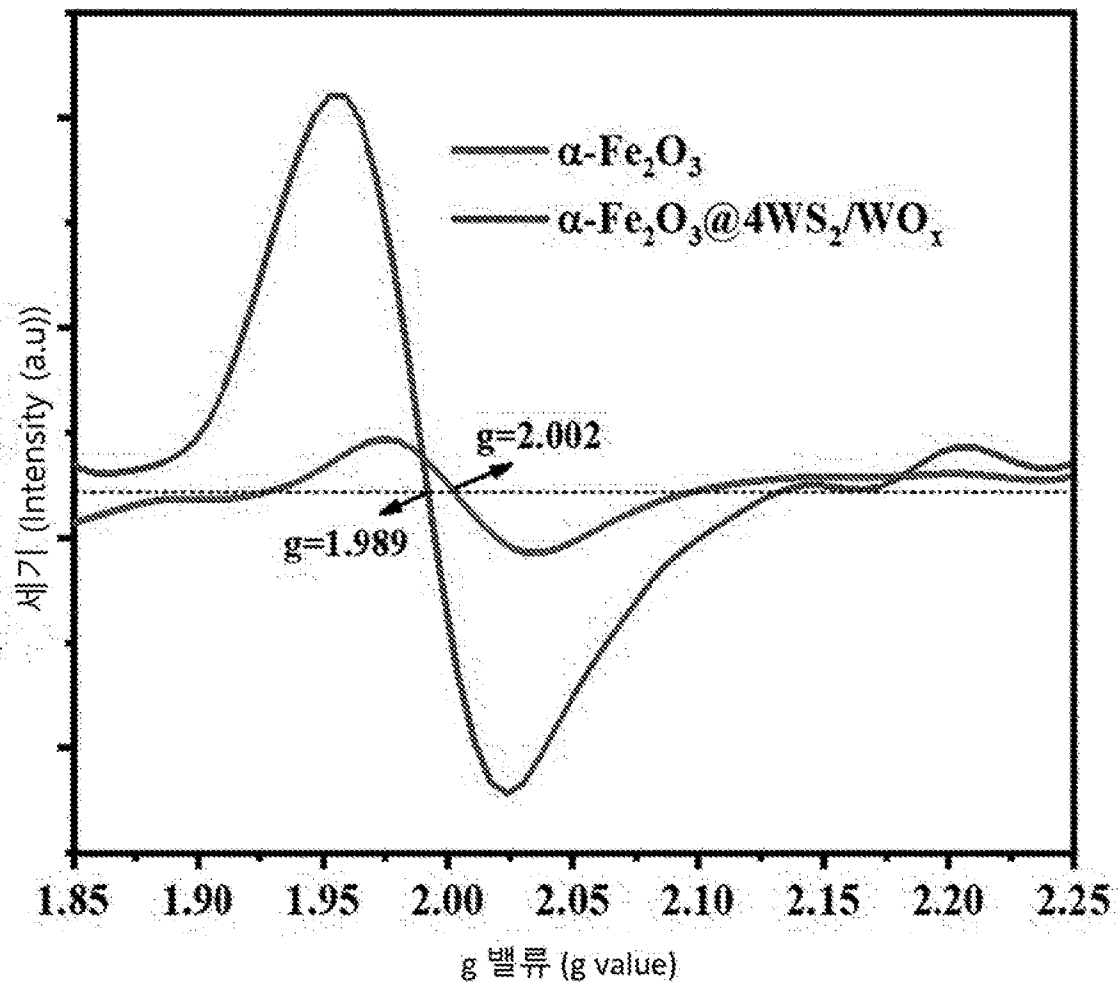
[도 7e]



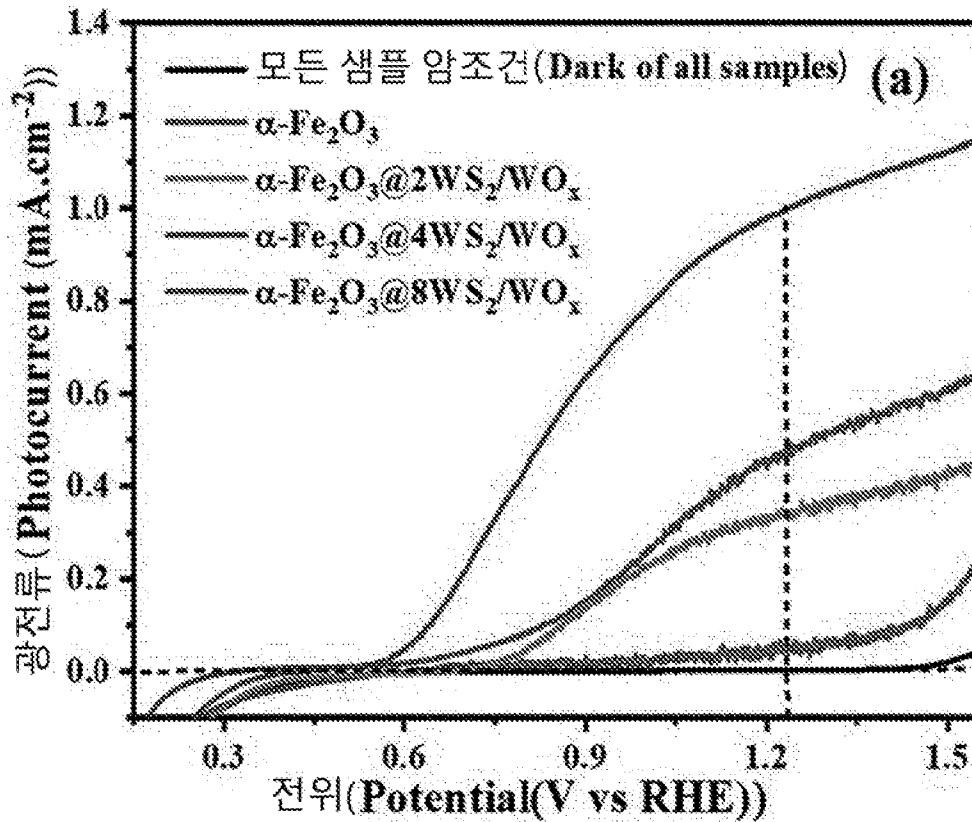
[도7f]



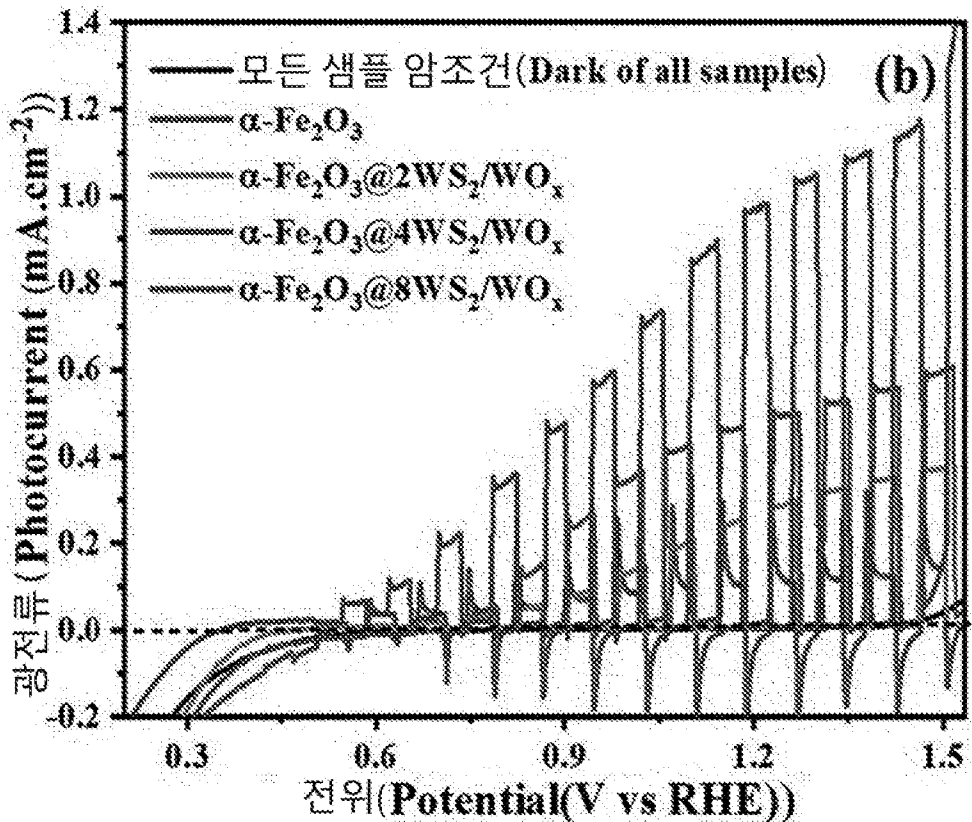
[도 8]



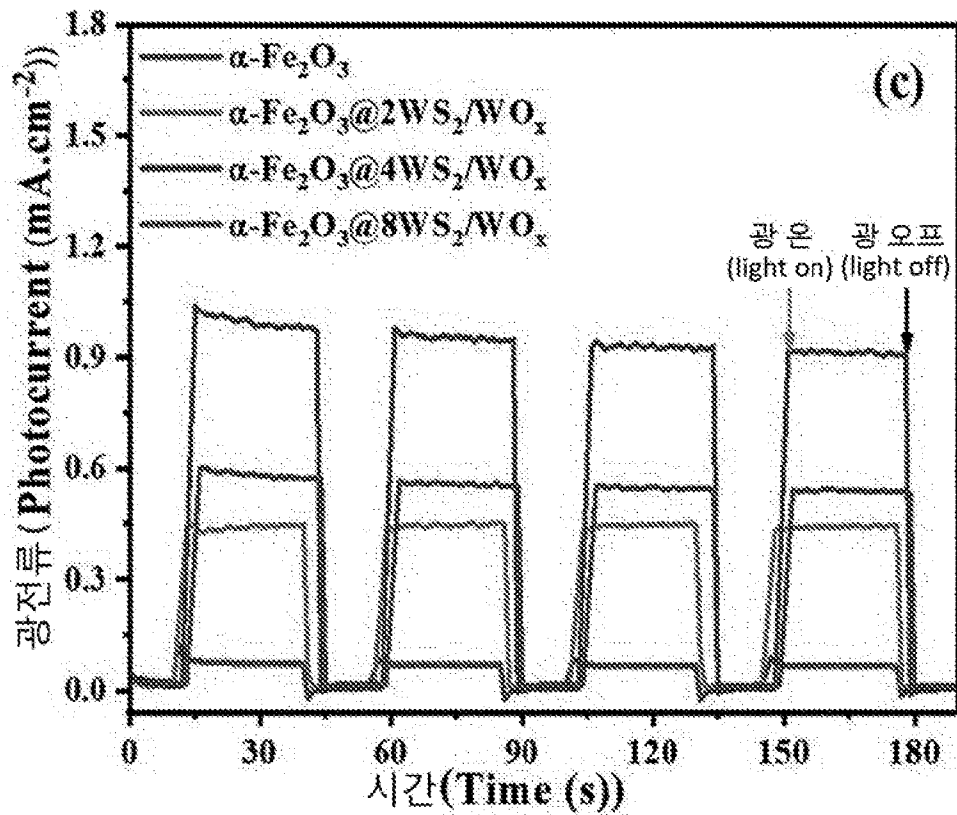
[도 9a]



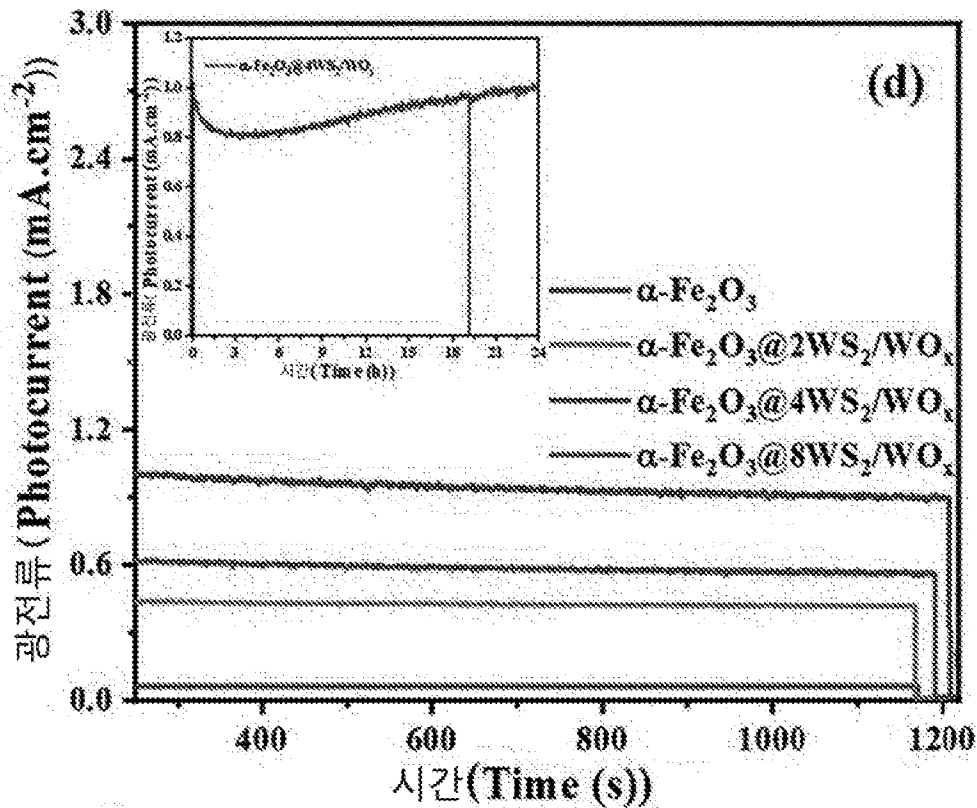
[도 9b]



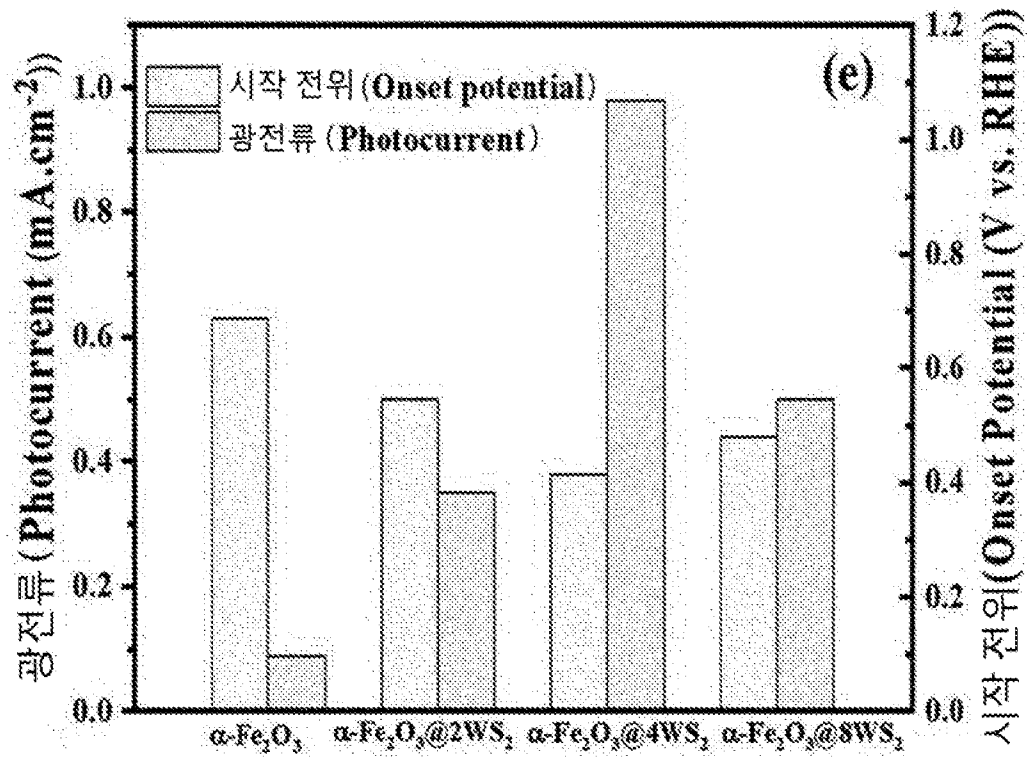
[도 9c]



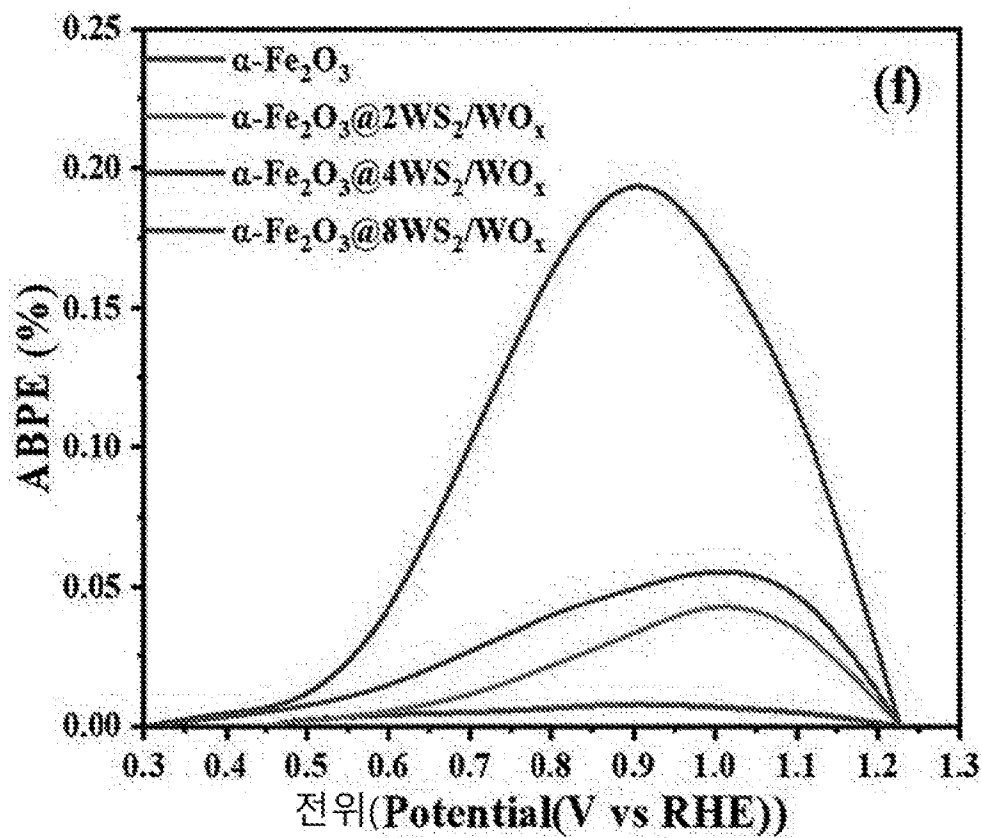
[도 9d]



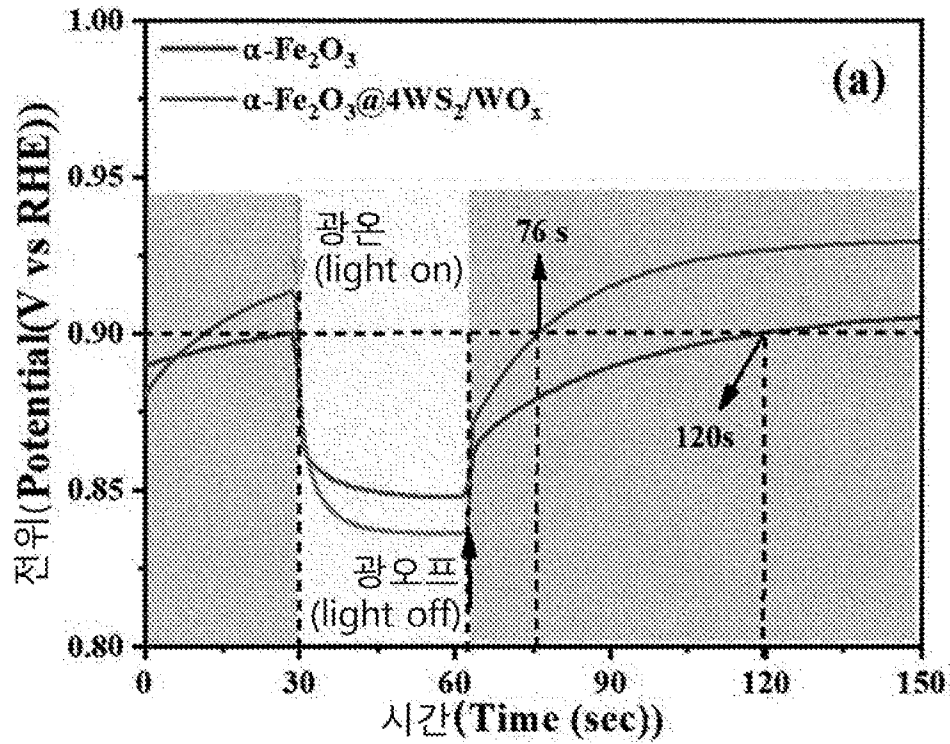
[도 9e]



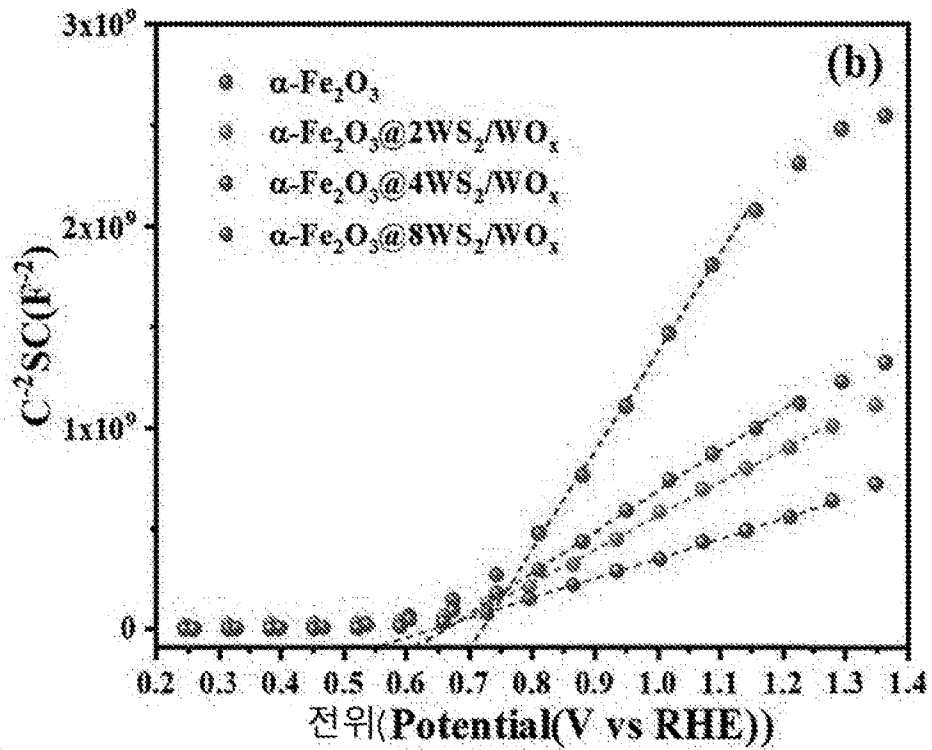
[도 9f]



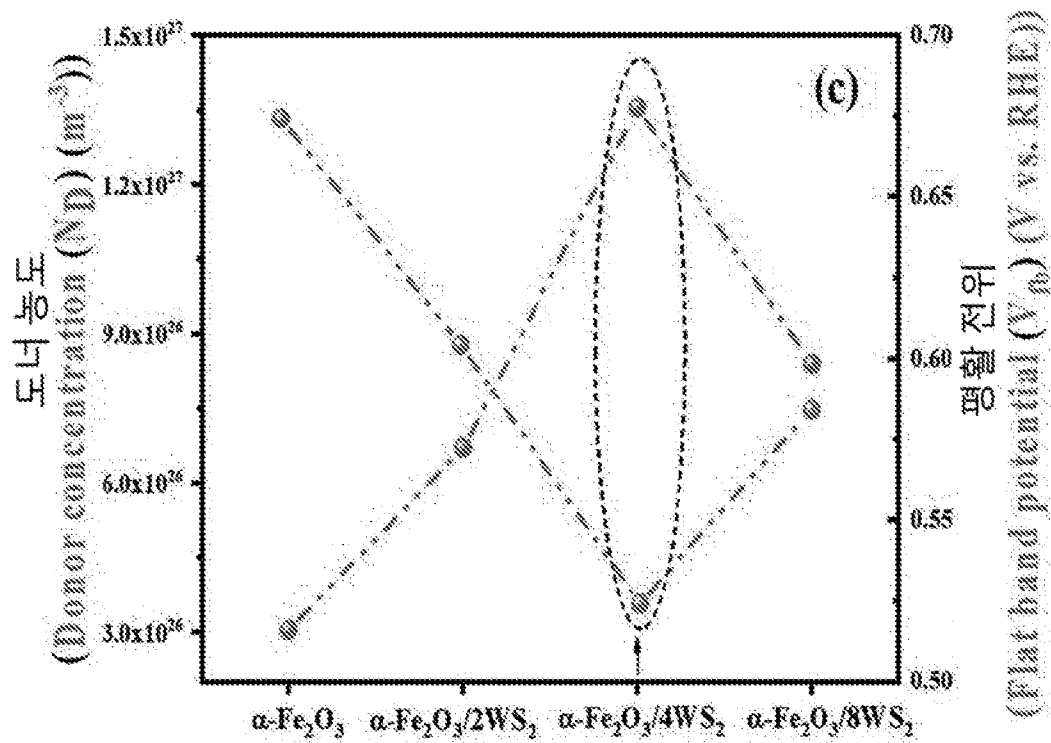
[도 10a]



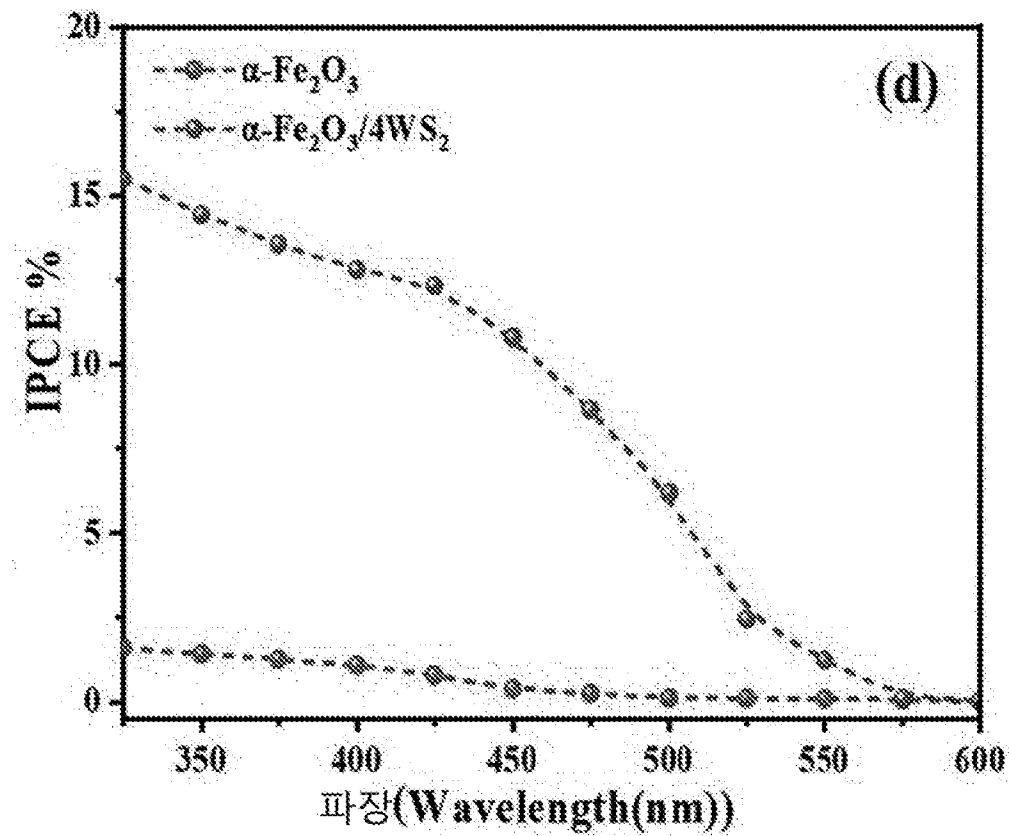
[도 10b]



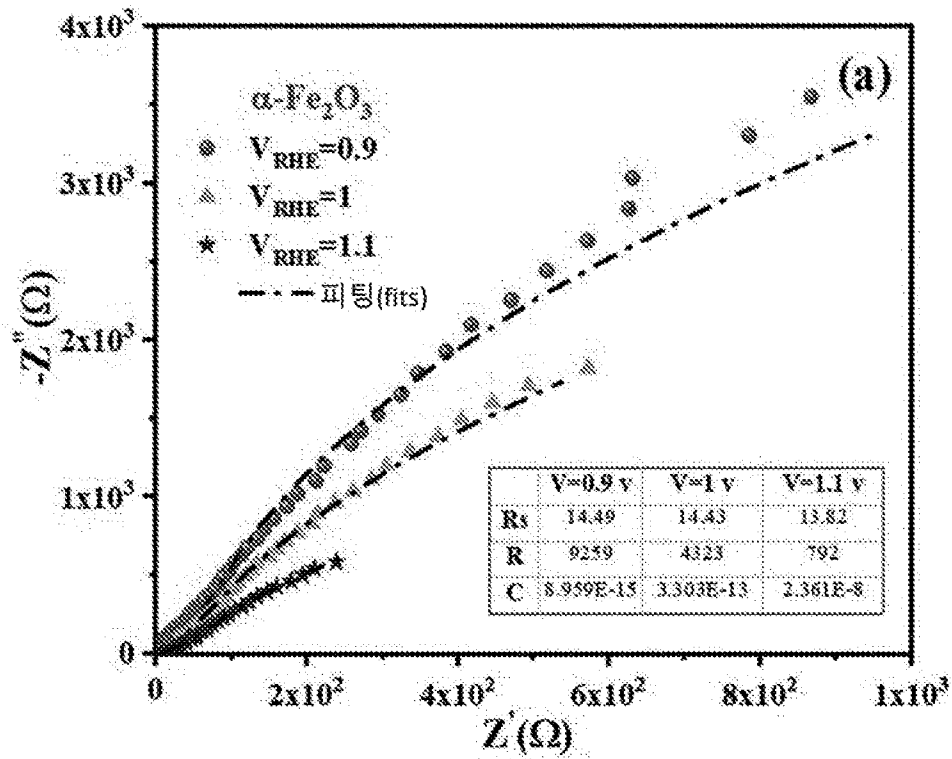
[도 10c]



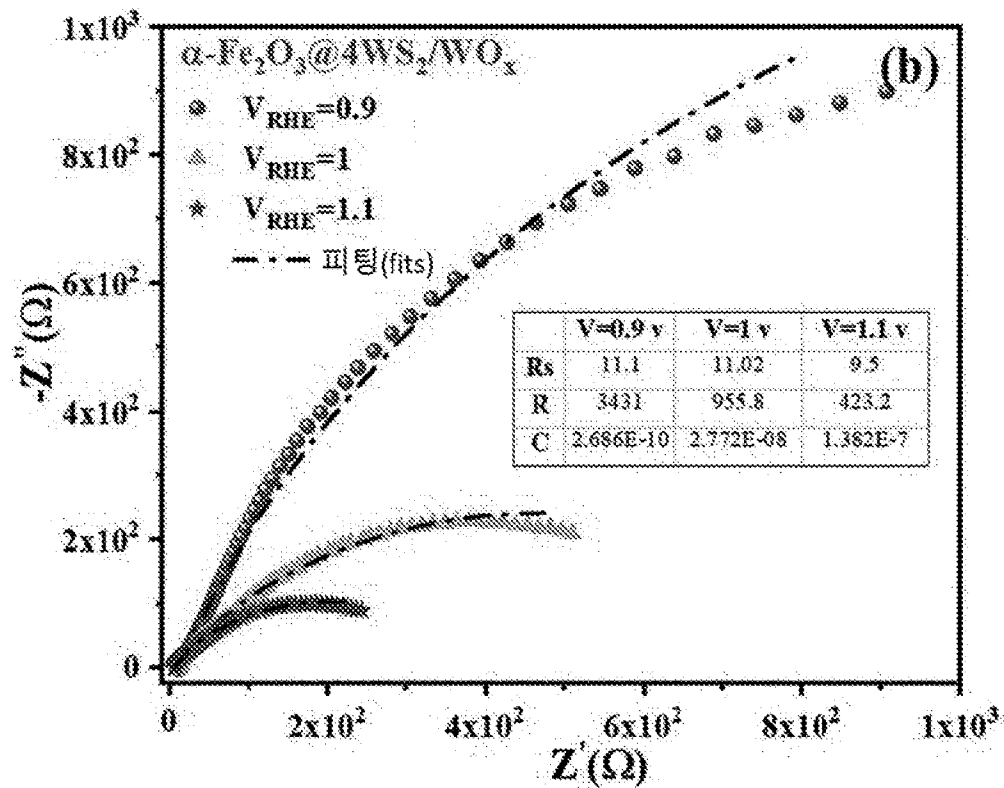
[도 10d]



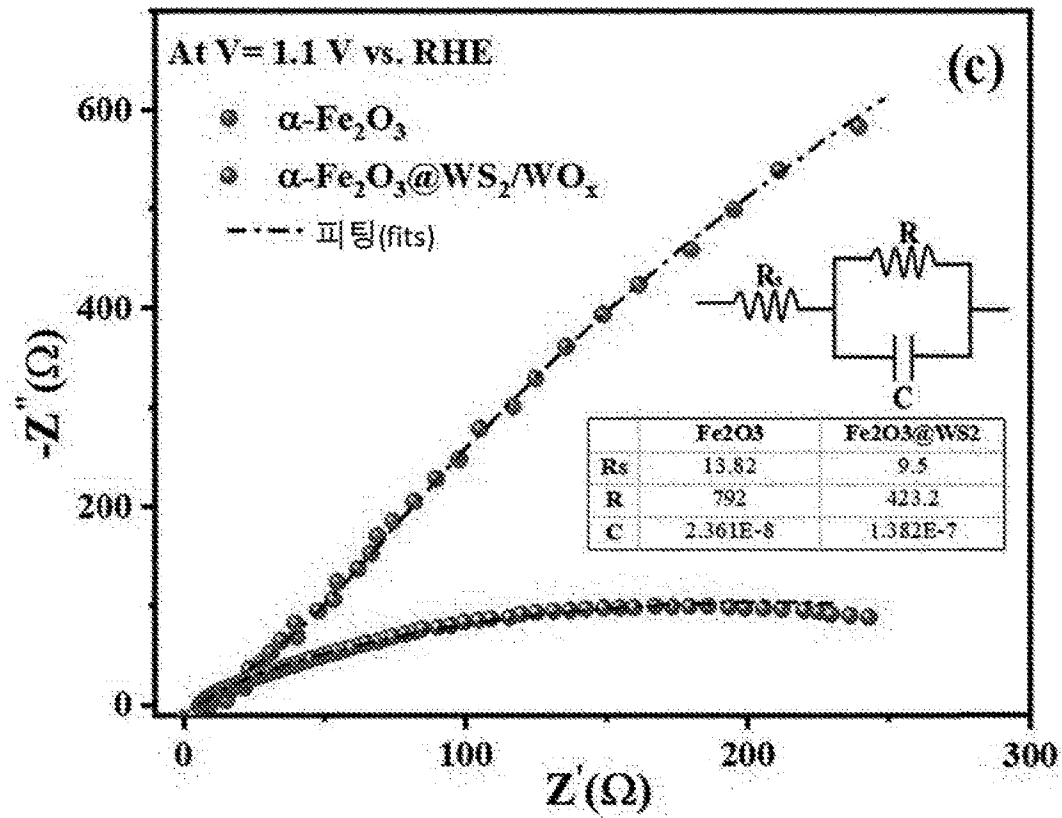
[도 11a]



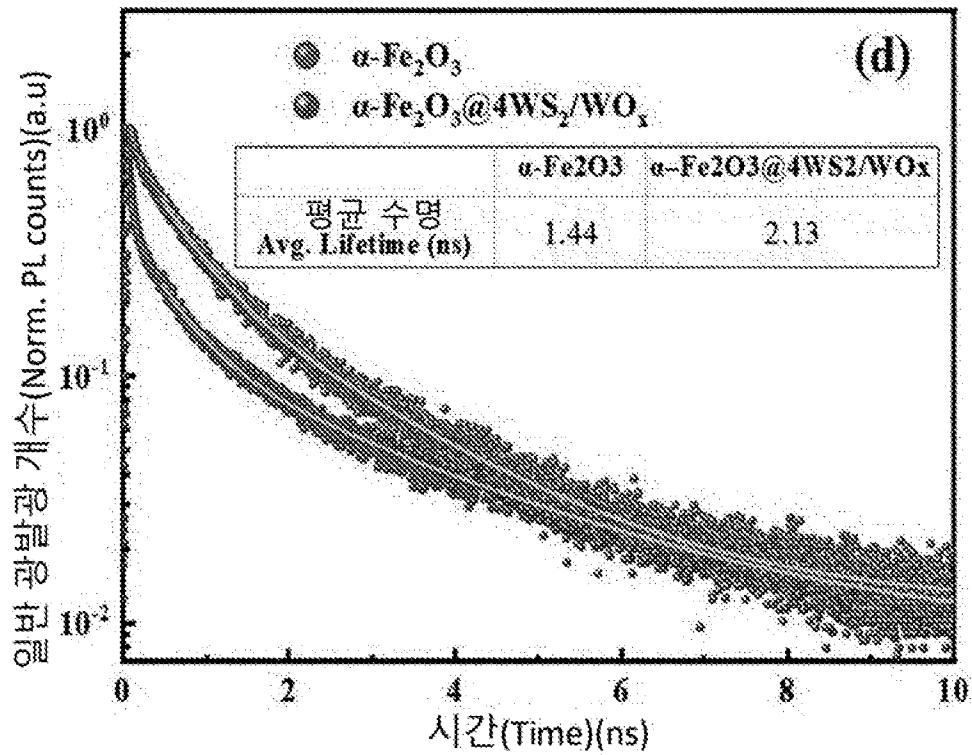
[도 11b]



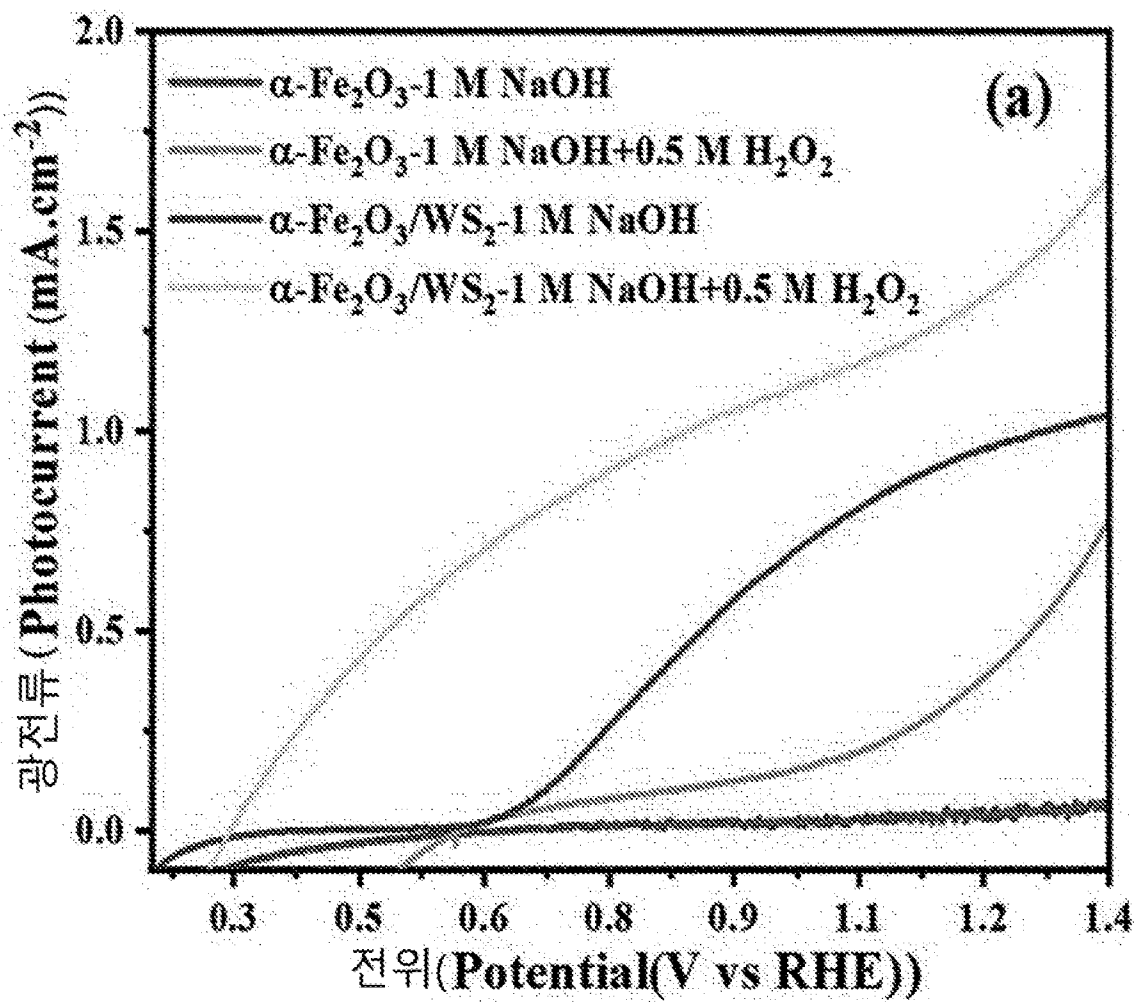
[도 11c]



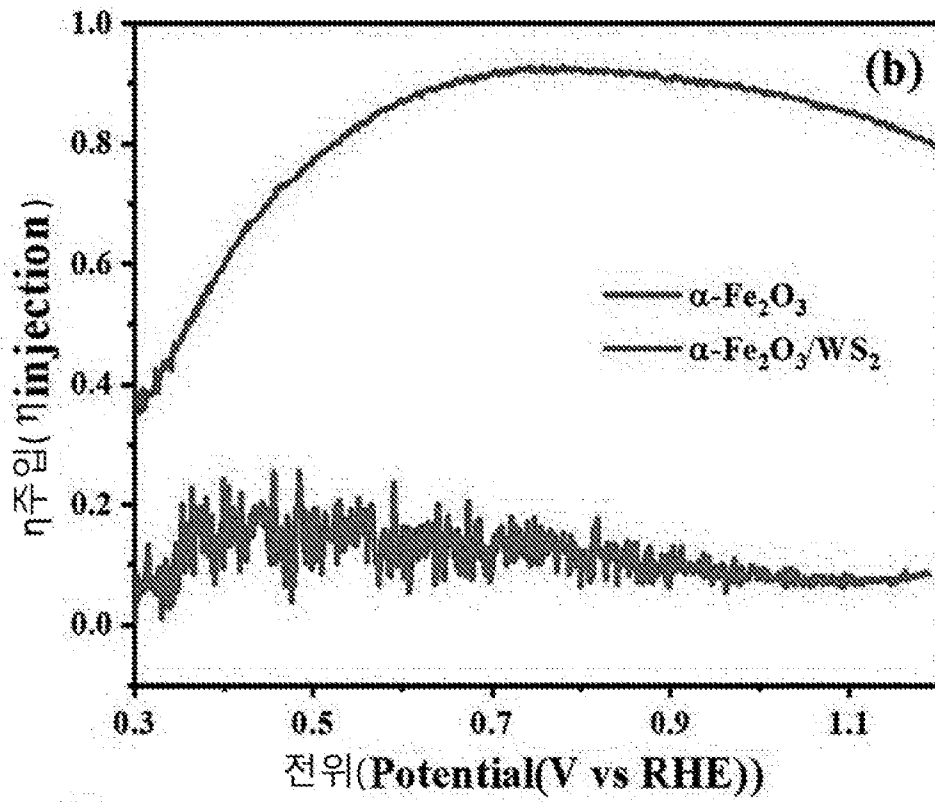
[도 11d]



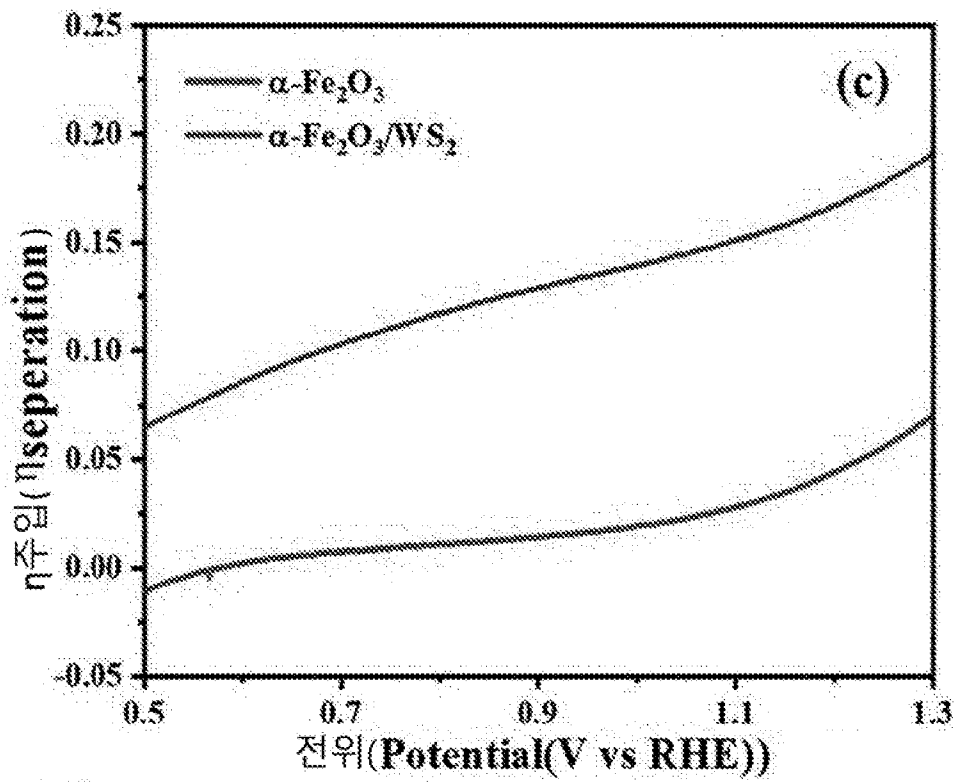
[도 12a]



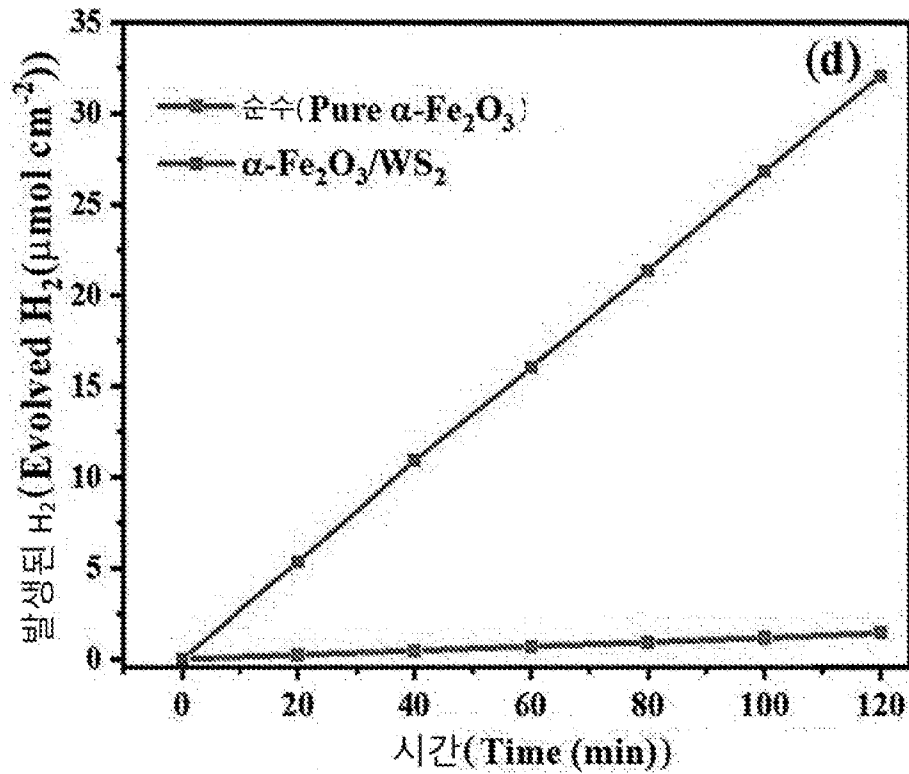
[도 12b]



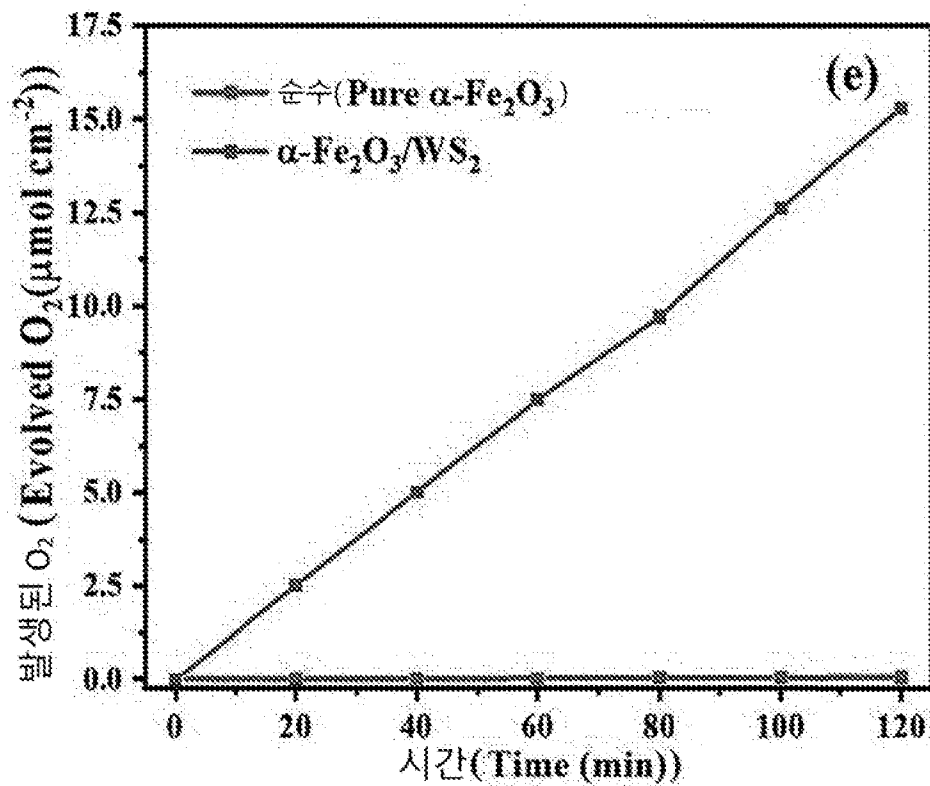
[도 12c]



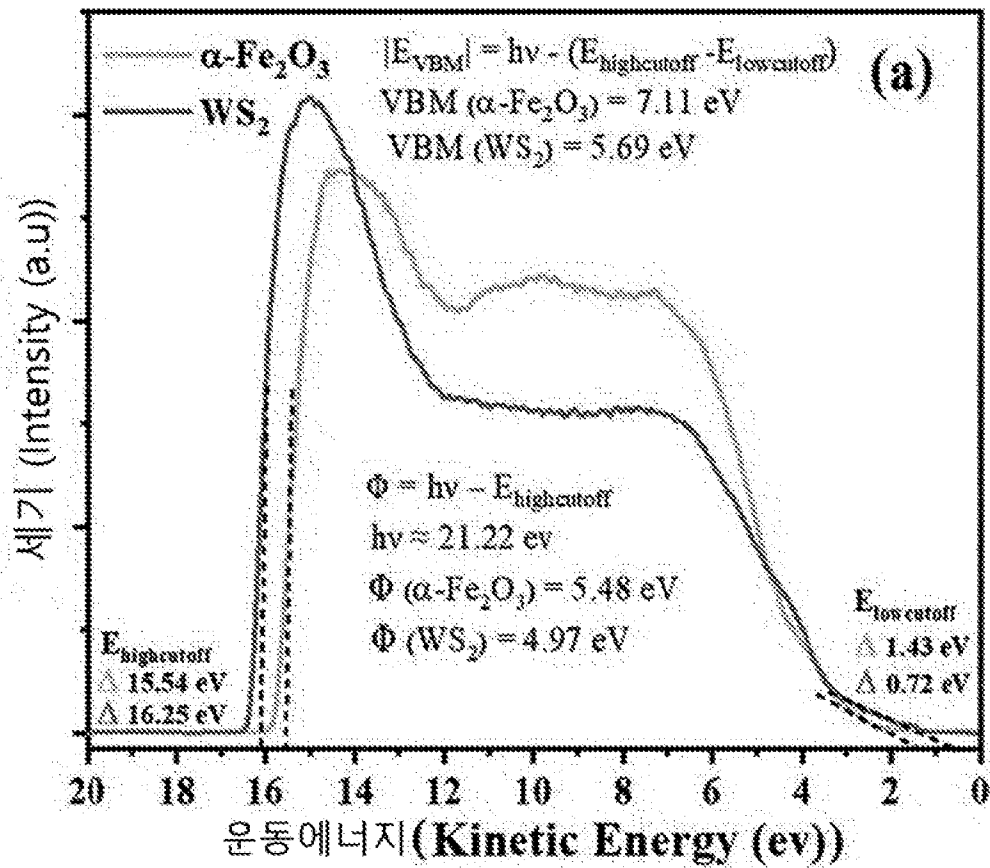
[도 12d]



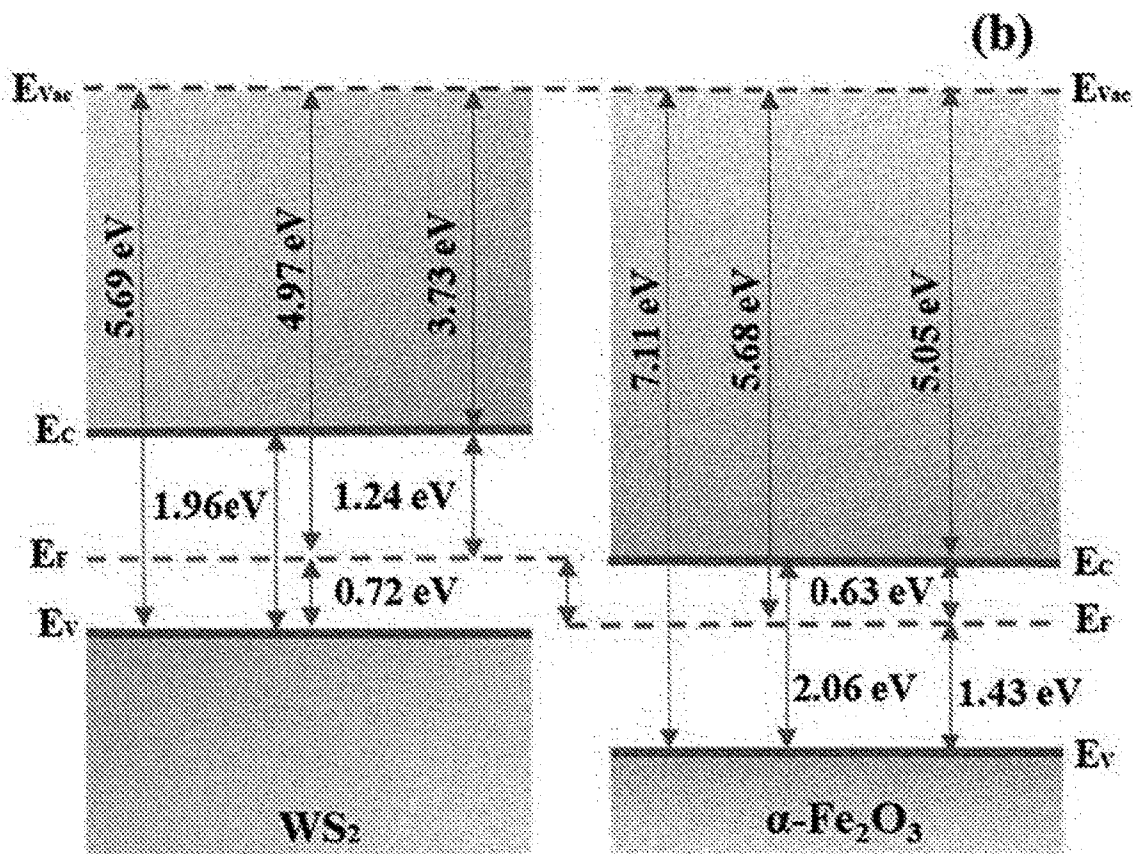
[도 12e]



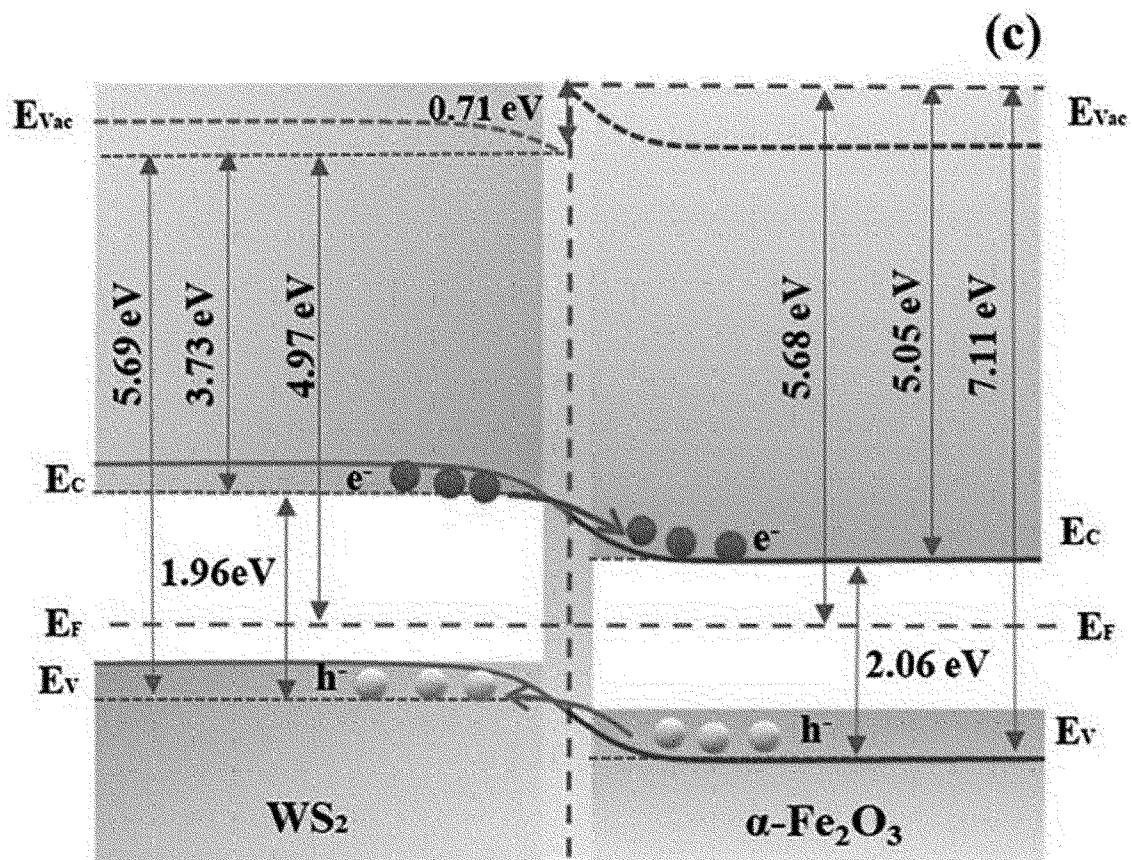
[도 13a]



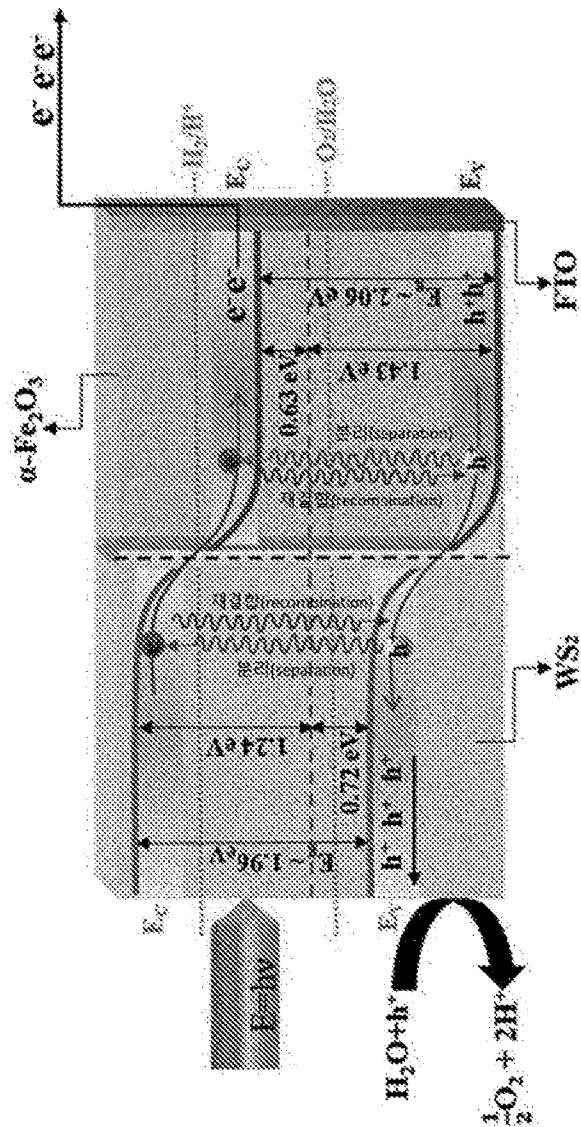
[도 13b]



[도 13c]



[도 13d]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/013831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/091(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i; C25B 1/04(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 11/052(2021.01); C01G 41/02(2006.01); C09K 11/68(2006.01); C25B 11/04(2006.01); C25B 9/06(2006.01);
H01B 1/02(2006.01); H01B 5/14(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 광전기화학(photoelectrochemical), 헤마타이트(hematite, Fe₂O₃), 이황화텅스텐(tungsten disulfide, WS₂), 산화텅스텐(tungsten oxide, WO_x), 광촉매(photocatalyst)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MASOUMI, Z. et al. Ultrasonication-assisted liquid-phase exfoliation enhances photoelectrochemical performance in α -Fe ₂ O ₃ /MoS ₂ photoanode. Ultrasonics sonochemistry. [electronic publication] 07 December 2020, vol. 72, article no.: 105403, pp. 1-14. See pages 2-4 and 13; and figure 4.	1-11
Y	US 2020-0181784 A1 (ALROBEL, H. et al.) 11 June 2020 (2020-06-11) See claim 19; and paragraphs [0043], [0047], [0054], [0063], [0075] and [0125].	1-11
A	CN 104861971 A (FUJIAN MEDICAL UNIVERSITY) 26 August 2015 (2015-08-26) See entire document.	1-11
A	CN 107416906 A (SOUTH CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY) 01 December 2017 (2017-12-01) See entire document.	1-11
A	KR 10-2017-0001299 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 04 January 2017 (2017-01-04) See entire document.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2023

Date of mailing of the international search report

16 January 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/013831

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020-0181784	A1	11 June 2020	US	10563312	B2	18 February 2020
				US	11453952	B2	27 September 2022
				US	2019-017184	A1	17 January 2019
CN	104861971	A	26 August 2015	CN	104861971	B	04 May 2016
CN	107416906	A	01 December 2017	CN	107416906	B	14 June 2019
KR	10-2017-0001299	A	04 January 2017	KR	10-1782351	B1	28 September 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/091(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i; C25B 1/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C25B 11/052(2021.01); C01G 41/02(2006.01); C09K 11/68(2006.01); C25B 11/04(2006.01); C25B 9/06(2006.01); H01B 1/02(2006.01); H01B 5/14(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 광전기화학(photoelectrochemical), 헤마타이트(hematite, Fe ₂ O ₃), 이황화 텅스텐(tungsten disulfide, WS ₂), 산화텅스텐(tungsten oxide, WO _x), 광촉매(photocatalyst)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	MASOUMI, Z. 등, "Ultrasonication-assisted liquid-phase exfoliation enhances photoelectrochemical performance in α -Fe ₂ O ₃ /MoS ₂ photoanode", Ultrasonics sonochemistry, [전자공개] 2020.12.07, 제72권, 아티클 넘버: 105403, 페이지 1-14 페이지 2-4, 13; 도면 4	1-11
Y	US 2020-0181784 A1 (ALROBEL, H. 등) 2020.06.11 청구항 19; 단락 [0043], [0047], [0054], [0063], [0075], [0125]	1-11
A	CN 104861971 A (FUJIAN MEDICAL UNIVERSITY) 2015.08.26 전체 문헌	1-11
A	CN 107416906 A (SOUTH CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY) 2017.12.01 전체 문헌	1-11
A	KR 10-2017-0001299 A (울산과학기술원) 2017.01.04 전체 문헌	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년01월16일(16.01.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년01월16일(16.01.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2020-0181784 A1	2020/06/11	US 10563312 B2	2020/02/18
		US 11453952 B2	2022/09/27
		US 2019-017184 A1	2019/01/17
CN 104861971 A	2015/08/26	CN 104861971 B	2016/05/04
CN 107416906 A	2017/12/01	CN 107416906 B	2019/06/14
KR 10-2017-0001299 A	2017/01/04	KR 10-1782351 B1	2017/09/28