(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048980
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) *C25B 11/052* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0128938
(22) 출원일자 2022년10월07일
심사청구일자 2022년10월07일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
주식회사 에이치투플러스
울산광역시 중구 번영로 631-6, 2층(남외동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102-1604(옥동, 롯데인벤스로얄)
조흐레 마소우미
울산광역시 남구 옥현로60번길 43-1, 201호(무거동)
김경희
부산광역시 연제구 연수로 110, 101동 505호(연산동, 연산 경동메르빌아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

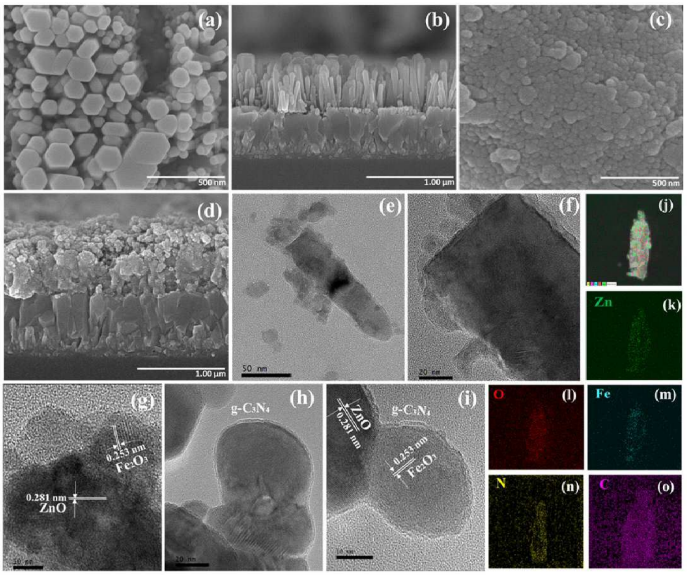
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **α-Fe2O3/g-C3N4 복합재와 이중 이종접합을 사용하여 제조된 광전기화학적 물 분할 및 표면 광 흡수를 향상시킬 수 있는 ZnO 광양극**

(57) 요 약

본 출원은 PEC의 ZnO 광양극에 관한 것으로서, α-Fe2O3/g-C3N4 복합재와 이중 이종접합을 사용하여, 물 분할 및 표면 광 흡수를 향상시킬 수 있는 ZnO 광양극에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341781
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	이중 헤테로 접합 및 광촉매 기술을 조합한 그린 수소생산 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교 산학협력단
연구기간	2021.11.01 ~ 2022.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

ZnO 나노로드를 준비하는 단계;

준비된 ZnO 나노로드 상에 드롭 캐스팅 공정을 통해 α-FeCl3를 도핑하는 단계; 및

α-FeCl3이 도핑된 ZnO 나노로드 상에 함침법을 통해 g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계를 포함하는 광양극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

ZnO 나노로드를 준비하는 단계는,

ZnO 시드층을 기판에 합성하는 단계; 및

기판에 코팅된 ZnO 시드층을 열수 공정을 통해 ZnO 나노로드로 제조하는 단계를 포함하는 광양극의 제조.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

α-FeCl3를 도핑하는 단계는,

ZnO 나노로드 상에 FeCl3 수용액을 도핑하는 단계;

300 내지 400 ℃에서 1 내지 10분 동안 건조시키는 단계; 및

500 내지 600℃에서 3 내지 5 시간 용광로에 두는 단계를 포함하는 ZnO 광양극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계는,

g-C3N4 분말을 이소프로필 알코올에 첨가하는 단계;

초음파 처리하여 박리된 g-C3N4 제조하는 단계; 및

함침법을 통해 g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계를 포함하는 ZnO 광양극의 제조 방법.

청구항 5

코어-쉘 구조의 광양극으로서,

이중 이종접합구조를 하며 ZnO, α-Fe2O3 및 g-C3N4를 포함하는 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

코어는 ZnO를 포함하고,

쉘은 α-Fe2O3 및 g-C3N4를 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

ZnO는 ZnO나노로드를 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

α-Fe2O3는 α-Fe2O3나노입자를 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

g-C3N4는 g-C3N4 나노시트를 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

α-Fe2O3를 5 내지 15 중량%로 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

g-C3N4를 1 내지 5 중량%로 포함하는 ZnO 광양극.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

α-Fe2O3의 두께는 20 내지 30 nm인 ZnO 광양극.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

g-C3N4의 두께는 2 내지 5 nm인 ZnO 광양극.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

XPS 스펙트럼 측정시 O 1s 피크는 530.1±0.5eV 및 531.4±0.5 eV에서 검출되는 ZnO 광양극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 PEC의 ZnO 광양극에 관한 것으로서, α-Fe2O3/g-C3N4 복합재와 이중 이종접합을 사용하여, 물 분할 및 표면 광 흡수를 향상시킬 수 있는 ZnO 광양극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 환경친화적이지 않은 화석연료를 대신하여 재생에너지에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 효율적이고 안정적이며 저렴한 반도체 광전극과 함께 풍부한 태양 에너지를 사용하여 물을 분할하는 것은 대규모로 깨끗하고 실용적인 수소(H_2) 생산을 위한 중요한 열쇠 중 하나이다.

[0004] 광전기화학(PEC) 물 분해는 태양 에너지를 이용하여 녹색 H_2를 생성하는 방법이다. PEC 방법은 광범위하고 쉬운 공정 단계와 매우 낮은 환경 부하라는 상당한 장점이 있다. 그러나 상업용 응용 분야, 특히 PEC 물 분해에 적합한 재료를 구성하기 위해서는 수많은 문제를 해결해야 한다.

[0005] 산화아연(ZnO)은 약 3.3eV의 밴드갭, 큰 여기자 결합 에너지 및 우수한 전하 수송 특성을 갖는 PEC 물 분해에서

광양극으로서 뛰어난 금속 산화물 중 하나이다. ZnO는 TiO2와 같은 밴드 위치 및 광전자 특성을 가지고 있기 때문에 태양 에너지 변환에 대한 유리한 재료이디. 그러나 ZnO는 가시광선 반응이 좋지 않고, 전하 캐리어의 높은 재결합 속도와 같은 단점이 있다.

[0006] PEC water splitting으로 알려진 응용 분야에 자체적으로 효과적인 재료는 현재 밝혀지지 않았다. 따라서 재료의 성능을 향상시키기 위해 적절하게 수정된 방법을 사용하는 것은 PEC 성능 개발에 중요한 주제이다. 금속 또는 비금속 도핑, 다른 반도체와의 이종접합, 조촉매로 표면 개질 등 반도체의 단점을 해결하기 위한 다양한 방법이 제안되었다. 좁은 밴드갭 재료를 사용한 ZnO 이종접합은 가시광선 영역에서 광흡수를 증가시키고 광생성 전하 운반체의 분리를 향상시킬 수 있다.

[0007] 좁은 밴드갭 재료로 사용될 수 있는 가장 유망한 금속 산화물 중 하나는 산화철 또는 적철광(α-Fe203)의 α상이다. α-Fe203 나노구조는 저렴하고 환경 친화적이며, 매우 풍부한 장점이 있다. 그러나 적철광에는 몇 가지 단점이 있다. 양의 전도대 가장자리, 느린 전하 캐리어 이동도 및 짧은 정공 확산 길이(~2-4 nm)와 같은 단점이 존재한다.

[0008] 이러한 문제점을 해결하고, 광전기화학적 성능 확보에 유리한 광애노드용 재료에 대한 연구 개발이 필요한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] α-Fe203와 이종접합을 만들기 위한 적절한 후보 중 하나는 전하 재결합을 감소시키는 적절한 밴드 위치를 가진 n형 반도체로서 g-C3N4 나노시트이다. 또한, g-C3N4는 산성 및 알칼리성 pH 수준에서 높은 안정성을 나타내며 안정성이 우수하며 저렴하고 풍부한 재료이기도 하다. 따라서, ZnO 광양극 표면의 α-Fe203/g-C3N4 이종 접합의 공동 접근 방식은 광전기화학적 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 출원의 일 측면은 ZnO의 광양극의 제조 방법에 관한 것이다.

[0013] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 ZnO 나노로드를 준비하는 단계; 준비된 ZnO 나노로드 상에 드롭 캐스팅 공정을 통해 α-FeC13를 도핑하는 단계; α-FeC13이 도핑된 ZnO 나노로드 상에 함침법을 통해 g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 일 예시에서, ZnO 나노로드를 준비하는 단계는, ZnO 시드층을 기판에 합성하는 단계; 및 기판에 코팅된 ZnO 시드층을 열수 공정을 통해 ZnO 나노로드로 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 일 예시에서, α-FeC13를 도핑하는 단계는, ZnO 나노로드 상에 FeC13 수용액을 도핑하는 단계; 300 내지 400 ℃에서 1 내지 10분 동안 건조시키는 단계; 및 500 내지 600℃에서 3 내지 5 시간 용광로에 두는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 일 예시에서, g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계는, g-C3N4 분말을 이소프로필 알코올에 첨가하는 단계; 초음파 처리하여 박리된 g-C3N4 제조하는 단계; 및 함침법을 통해 g-C3N4 나노시트를 로딩하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 출원의 다른 일 측면은 ZnO 광양극에 관한 것이다.

[0018] 일 예시에서, ZnO 광양극은 코어-쉘 구조의 광양극으로서, 이중 이종접합구조를 하며 ZnO, α-Fe203 및 g-C3N4를 포함하는 포함할 수 있다.

[0019] 일 예시에서, 코어는 ZnO를 포함하고, 쉘은 α-Fe203 및 g-C3N4를 포함할 수 있다.

[0020] 일 예시에서, ZnO는 ZnO나노로드를 포함할 수 있다.

[0021] 일 예시에서, α-Fe203는 α-Fe203나노입자를 포함할 수 있다.

[0022] 일 예시에서, g-C3N4는 g-C3N4 나노시트를 포함할 수 있다.

[0023] 일 예시에서, α-Fe2O3를 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0024] 일 예시에서, g-C3N4를 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0025] 일 예시에서, α-Fe2O3의 두께는 20 내지 30 nm일 수 있다.

[0026] 일 예시에서, g-C3N4의 두께는 2 내지 5 nm일 수 있다.

[0027] 일 예시에서, XPS 스펙트럼 측정시 O 1s 피크는 530.1±0.5eV 및 531.4±0.5 eV에서 검출될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 저렴하고 손쉬운 공정을 사용하여 α-Fe2O3/g-C3N4 복합재와 이중 이종접합 ZnO의 구성을 제공하고자 한다. α-Fe2O3 나노 입자와 g-C3N4 나노 시트의 양과 농도는 효율적인 PEC 성능을 얻기 위해 최적화할 수 있다. X선 광전자 분광법(XPS) 깊이 프로파일과 TOF-SIMS(time of flight-secondary ion mass spectrometry) 분석을 사용하여, 최상의 샘플에 지정된 재료의 균일성과 농도를 조사할 수 있다. 전하 이동 저항(Rct), 도너 농도(ND) 및 상대 전기화학적 표면적(ECSA)은 각각 전기화학 임피던스 분광법(EIS), Mott-Schottky(MS) 및 순환 전압전류도(CV) 분석을 사용하여 체계적으로 계산되었다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 이중 이종접합은 더 낮은 Rct, 더 높은 ND, 더 높은 ECSA를 나타내어 PEC 성능을 향상시키는 증가된 효과적인 분리 및 전하 이동 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1a 및 1b는 순수 ZnO의 평면도 및 단면이고, 1c 및 1d는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 평면도 및 단면 FESEM(전계방출 주사전자현미경) 이미지이며, 1e 내지 1i는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 HRTEM 이미지이고, 1j 내지 1o는 O HAADF-STEM 이미지 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 에너지 분산 EDX 원소 매핑 이미지이다.

도 2a 내지 2c는 ZnO/α-Fe2O3 광양극의 SEM 및 EDX 이미지이고, 2d 내지 2f는 ZnO/α-Fe2O3 전극의 원소 매핑 이미지이다.

도 3a 내지 3c는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 SEM 및 EDX 이미지이고, 3d 내지 3f는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극의 원소 매핑 이미지이다.

도 4a는 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플의 X선 회절 패턴이고, 4b는 준비된 g-C3N4 나노시트 샘플의 XRD이며, 4c는 순수 ZnO, ZnO/α-Fe2O3, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플의 UV-vis 흡광도이다.

도 5는 (a) 순수 ZnO, (b) α-Fe2O3, (c) g-C3N4 광전극에 대한 UV-vis 흡광도 스펙트럼 및 밴드 갭 에너지를 나타내고, (d) 순수 ZnO, (e) α-Fe2O3 및 (f) g-C3N4 광전극에 대한 UPS 스펙트럼이다.

도 6은 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3, ZnO/α- Fe2O3/g-C3N4에 대한 (a) Zn 2p, (b) O 1s, (c) Fe 2p, (e) C 1s 및 (f) N 1s에 대한 XPS 스펙트럼이다.

도 7은 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 (a) 깊이 프로파일 네가티브 및 (b) 깊이 프로파일 포지티브에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼이고, (c) ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극에서 양성 및 음성 종의 3D 이미지이다.

도 8은 (a) 선형 스위프 전압전류법(LSV), (b) 1.23 V 대 RHE 전위에서의 광전류 응답, (c) ABPE, (d) 순수 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 OCP이다.

도 9는 순수 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의(a) IPCE, (b) EIS, (c) Mott-Schottky, (d) ND 및 Vfb를 나타낸다.

도 10은 (a) ZnO, (b) ZnO/α-Fe2O3, (c) ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4의 순환 전압전류법. (d) 전기화학적 이중층 용량(Cdl) 및 유효 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 나타낸다.

도 11은 (a) 오른쪽 축에 패러데이 효율로 계산된 H2 및 O2 가스 생산을 나타내고, 점선은 광전류 측정에서 계산된 H2(e-/2) 및 O2(e-/4)의 양에 해당하며, 1.23V 대 RHE, 100mW/cm2 조명하에서의 ZnO/Fe2O3/g-C3N4 광양극이고, 전해질은 1M NaOH 수용액이며, 이중 이종 접합에서 전하 분리 및 전달 경로를 위한 이종 접합 전(b)과 후

(c)의 도식적 전자 밴드 구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 물 분할 및 표면 광 흡수를 향상시킬 수 있는 ZnO 광양극을 상세히 설명한다. 다만, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 물 분할 및 표면 광 흡수를 향상시킬 수 있는 ZnO 광양극의 범위가 첨부된 도면에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0036] 일 예시에서, ZnO 광양극의 제조는 두 가지 주요 부분으로 이루어질 수 있다.

[0037] 먼저, ZnO 시드 층을 5 내지 15초, 바람직하게는 10초 동안 1500 내지 2500rpm, 바람직하게는 2000rpm의 속도로 0.005M 아세트산 아연(에탄올에 용해됨)의 100㎕ 스핀 코팅을 사용하여 깨끗한 기판, 바람직하게는 FTO 표면에 합성한다. 이후, ZnO 시드 층을 50 내지 100도, 바람직하게는 70 도의 오븐에서 건조한다. 이러한 스핀 코트 공정을 3 내지 10회, 바람직하게는 5회 반복한다. 또한 이러한 제품을 300 내지 400도, 바람직하게는 350 도의 용광로에 15 내지 25분, 바람직하게는 20분 동안 둔다.

[0038] 그리고, FTO/ZnO 시드층은 열수 공정을 사용하여 ZnO 나노로드로 변환시킨다. 따라서 FTO/ZnO 시드층 제품을 바닥 테플론 용기에 놓고 0.025M 질산아연 50mL 및 0.025M 헥사메틸렌테트라민 50mL에 수용액 100mL를 첨가한다. 오토클레이브에서 3시간 동안 90도의 오븐에 넣고, 이러한 열수 과정을 1 내지 3회, 바람직하게는 2회 반복한다. 또한, 제조된 전극을 증류수로 세척하여 투명 박막을 수득한다. 그리고, ZnO 나노로드 전극을 용광로에 넣어 450 도에서 30분 동안 소성한다.

[0039] ZnO/α-Fe2O3 광양극은 드롭 캐스팅 공정을 사용하여 제작할 수 있다. 상기 ZnO 광양극 표면에 FeCl3 수용액(0.02 M in ethanol) 100 ㎕를 도핑한다. 또한, 샘플을 핫 플레이트에 올려 300 내지 400℃, 바람직하게는, 350℃에서 1 내지 10분, 바람직하게는 5분 동안 건조시킨다. 이 증착 과정은 3, 5, 7사이클로 반복될 수 있다. 그리고, 3, 5, 및 7 사이클로 반복된 ZnO/α-Fe2O3 광양극을 500 내지 600℃, 바람직하게는 550 ℃에서 3 내지 5 시간, 바람직하게는 4시간 동안 용광로에 둔다.

[0040] 그리고, 가열 공정에 의해 g-C3N4의 벌크를 합성한 다음 박리 방법을 사용하여 g-C3N4 나노시트 전구체를 제조한다. g-C3N4은 5g의 멜라민 분말을 500 ℃에서 2시간 동안 2℃/min의 램프 속도로 가열하여 제조한다. 100 mg 벌크의 g-C3N4 분말을 용액으로서 100 mL 이소프로필 알코올에 첨가한다. 제조된 용액을 36시간 동안 초음파 처리하여 박리한다. 그런 다음, 용액을 2500 내지 3500rpm, 바람직하게는 3000rpm에서 5 내지 15분, 바람직하게는 10분 동안 원심분리하고, 얇은 g-C3N4 나노시트를 포함하는 상등액을 용액 상단에서 피펫으로 수집한다. g-C3N4 나노시트를 함침법을 사용하여 ZnO/α-Fe2O3 필름의 표면에 로딩한다. ZnO/α-Fe2O3 전극을 g-C3N4 나노시트 전구체 300 mg.L-1에 15 분 동안 함침한 후 90 ℃의 오븐에 넣는다. 본 출원에서는 이러한 증착 및 열처리 과정을 1 사이클로 하고 5, 10, 15 사이클을 테스트하였다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극은 350℃의 용광로에서 2℃/min의 램프 속도로 1시간 동안 하소한다.

[0041] 이와 같은 제조방법에 의해 제조된 광양극에서, α-Fe2O3는 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, g-C3N4를 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0042] 또한, α-Fe2O3의 두께는 20 내지 30 nm일 수 있으며, g-C3N4의 두께는 2 내지 5 nm일 수 있다.

[0044] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[0045] **[실험예]**

[0046] 주사전자현미경(SEM, Model Quanta 250 FEG) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2100F)을 사용하여 샘플의 형태 및 구조를 특성화하였다. 상이한 촉매 필름의 구조 및 결정성은 X선 회절(XRD)에 의해 특성화되었다. X선 소스는 10-55° 의 2Θ 범위에서 단색 Cu Kα 방사선(λ=1.5406 Å)이 있는 Bruker D8Advance이다. 라만 스펙트럼은 실온에서 여기 소스로 785 nm의 레이저 라인과 함께 사용되었다(Bruker, 모델: Senteraa 2009, 독일). 단색 AlKα 소스(광자 에너지 1486.6 eV), 스폿 크기 400 μm, 에너지 단계 크기 1.0 eV 및 통과 에너지 200 eV의 Thermo Scientific Sigma Probe 분광기를 사용하여 필름 샘플의 구성 요소의 화학적 상태를 조사하였다. TOF-SIMS(Time-of-Flight Secondary ion mass spectrometry)는 단일 스펙트럼에서 질량 범위가 > 9,000amu인 분자 이온의 검출을 위해 펄스형 1차 이온 빔 및 time-of-flight 질량 분석기와 함께 사용되었다. 이러한 방법은 매우 복잡한 샘플 내에서 측면 분해능이 500nm 미만인 화학 물질의 3차원 이미지를 제공할 수 있다. 광양극의 광학적 특성은 Perkin Elmer UV-Vis-NIR 모델 Lambda 950에 의해 측정되었다.

[0047] ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극의 광전기화학적(PEC) 성능은 Ag/AgCl을 기준 전극으로, Pt 와이어를 상대 전극으로 Ag/AgCl을 작업전극으로서, 사용하는 표준 3전극 전지로 측정하였다. ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극의 PEC 성능은 100mW/cm2의 조명 하에서 측정되었으며 pH ÷ 14에서 1M NaOH 수용액이 전해질로 사용되었다. 방정식 1을 사용하여 RHE로 변환되었다.

[0048] [관계식 1]

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059\times pH$$

[0049]

[0050] ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 전체 물 분해는 1M NaOH 전해질에서 100mW.cm-2 조사 하에서 1.23 V versus RHE에서 H2 및 O2 발생을 측정하여 평가한다. 생성된 수소 및 산소 가스의 양은 가스 크로마토그래피(GC) 시스템(YL Instrument, 6500GC System)을 사용하여 측정하였다. 측정 전에 물 분해 반응 질소 가스를 2시간 동안 셀로 퍼지하여, 반응 용기에 남아 있는 공기를 제거하였다. 광원이 턴온하고, 방출된 산소 및 수소의 양은 2시간 동안 가스 크로마토그래프를 사용하여 20분마다 밀폐형 주사기로 측정하였다. 가스 샘플을 GC에 주입하고, 결과 피크 면적(AreaH2, AreaO2)을 기록하였다. 방출된 수소-산소 가스는 하기 관계식을 계산되었다.

[0051] [관계식 2]

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

[0052]

[0053] 패러데이 효율에 대한 자세한 계산 과정은 다음과 같다.

[0054] [관계식 3 및 4]

$$\text{Faradic efficiency} = \text{Actual photocurrent density}/\ \text{Theoretical photocurrent density}$$

$$\text{Actual photocurrent density} = N\times nH_2/O_2 \times F$$

[0055]

[0056] 여기서, F는 0.096487C/μmol인 패러데이 상수이다. nH2/O2(μmol)는 기체 크로마토그래피에 의해 결정된 H2 또는 O2 발생량이다. N은 한 분자의 H2 또는 O2를 진화시키는 데 필요한 전자의 수이다. 1개의 H2 분자를 생성하기 위해서는 2개의 전자가 필요하고, 1개의 O2 분자에는 4개의 전자가 필요하다고 가정한다.

[0057] [관계식 5]

$$\text{Theoretical photocurrent density} = Q = I \times t$$

[0058]

[0059] 여기서, Q는 쿨롱(C) 단위의 전하량(전기)이고, I는 전류(암페어, A)이고 t는 시간(초)이다.

[0061] 순수한 ZnO 나노로드와 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도 1a 내지 1d에 도시한다.

[0062] 도 1a 및 1b를 참조하면, 순수한 ZnO 나노로드를 확인할 수 있으며, 구체적으로 FTO 표면에 조밀하고 수직으로 성장한 나노로드 구조의 매끄러운 표면을 보여준다. 도 1c와 1d는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 이중 이종 접합을 도시한다. ZnO 광양극 표면의 α-Fe2O3 나노 입자와 작은 g-C3N4 층으로 구성된 거친 표면을 가진다. 이 거칠기는 순수한 ZnO 나노막대에 비해 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에서 더 높은 표면적을 야기한다. 더 높은 표면적은 입사 가시광선의 높은 흡수율을 제공하고, PEC 성능을 향상시킬 수 있다.

[0063] 도 2를 참조하면, ZnO의 표면에 α-Fe2O3를 증착한 후, 나노로드의 표면은 작은 α-Fe2O3 나노 입자로 덮여있는 것을 확인할 수 있다.

[0064] 또한, 매우 얇은 층으로 덮인 g-C3N4 나노시트의 이중 이종접합은 도 3과 같이 EDX 분석을 사용하여 검출되었으며 TEM 및 XPS 분석을 통해 확인하였다.

[0065] 도 1은 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지와 원소 매핑 이미지를 도시한다. ZnO 나노로드와 α-Fe2O3 나노입자는 도 1e 및 1f.에서 확인할 수 있다. 격자 공간 0.28 nm와 0.25 nm는 각각 ZnO의 (100) 평면과 α-Fe2O3 구조의 (110) 평면을 나타낸다. 또한, ZnO/α-Fe2O3 샘플을 덮은 작은 층(그림 1h 및 1i)은 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극 구조에서 g-C3N4 나노시트 층을 명확하게 보여준다.

[0066] ZnO, ZnO/α-Fe2O3, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 박막의 결정구조를 알아보기 위해 XRD(X-ray diffraction analysis) 분석을 실시하였다. 도 4a에 도시한 바와 같이, 모든 박막의 31.5°, 34.2°, 36.1°, 63.6°에서 회절 피크는 ZnO 상의 육각형 wurtzite 구조의 형성을 나타낸다. ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플의 47.6°, 66.4° 및 69.2°에서 2차 피크는 첫 번째 이종 접합으로서, ZnO의 표면에 로딩된 6각형 α-Fe2O3에 기인한 것이다. 도 4b에 도시한 바와 같이, 합성된 g-C3N4의 회절 피크는 13.1°와 27.4°에 위치하였다. 그러나 이러한 회절 피크는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플의 XRD 패턴에서 나타나지 않는다. 이는 ZnO/α-Fe2O3 광양극 표면에 코팅된 g-C3N4의 양이 XRD 기기의 검출보다 적기 때문이다.

[0067] UV-vis 흡수 스펙트럼은 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 박막에 대해 수행되었다(도 4c 참조). ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 박막의 흡광도는 순수 ZnO 및 ZnO/α-Fe2O3 박막과 비교하여 α-Fe2O3와 g-C3N4를 ZnO 광전극 표면의 1차 및 2차 접합으로 코팅하여 크게 향상되었다.

[0068] 순수한 ZnO, α-Fe2O3 및 g-C3N4 광양극의 밴드갭 에너지를 도 5a, 5b 및 5c에 도시한다. 밴드갭과 UPS 스펙트럼은 이종 접합 전후의 물질의 전자 밴드 구조는 도 5d 내지 5f를 통해 확인할 수 있다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에서 이러한 밴드 구조는 광 생성 전하 캐리어의 양을 증가시키고 동시에 전하 이동을 향상시키기 때문에 순수한 ZnO 박막에 비해 가시광선 흡광도가 더 높았다.

[0069] 도 6은 원소 조성과 화학 물질을 결정하기 위해 시료에 사용되는 고해상도 X선 광전자 분광법(XPS)을 도시한다. 1021.7 eV 및 1044.9 eV에서 2개의 특정 피크가 각각 Zn 2p3/2 및 Zn 2p1/2와 관련하여 감지되어 모든 광양극에 ZnO가 존재하는 것을 확인할 수 있다. Zn2p 피크의 결합 에너지는 순수한 ZnO 광양극과 비교하여 ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에서 더 낮은 값으로 상당히 이동하였다. 더 낮은 값으로의 이러한 이동은 이종 접합 후 구조에서 Zn+ 종의 생성에 기인할 수 있다.

[0070] ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대한 O 1s 피크의 XPS 스펙트럼은 530.1 eV 및 531.4 eV에서 감지된 두 개의 피크로 분해된다(도 6b 참조). 530.1에 위치한 결합 에너지 피크는 ZnO 격자의 O2- 이온에 해당하고, 531.1 eV에 위치하는 피크는 α-Fe2O3 및 g-C3N4와의 이종 접합 후 증가하는 광전극 표면의 산소 결

손과 관련이 있다.

[0071] 산소 원소 검출과 관련된 XPS 피크는 동일하지만 O1의 세기가 증가하는 경향은 이종 접합 후 산소 결손이 크게 증가한 것을 보여준다. 산소 결손은 광양극의 전도성을 향상시키고 전극 촉매 물질과 전해질 사이의 전하 전달 저항을 감소시키며, 이는 광전 물 산화 활성 개선의 주요 원인이다.

[0072] α-Fe2O3 박막은 ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 샘플에서 Fe2p에 대한 XPS 분석에서 두 개의 주요 피크를 보여주며, 약 711.2, 712.8, 724.9 및 726.8 eV에서 4개의 피크로 디컨볼루션되었다. 두 개의 Fe2p3/2 및 Fe2p1/2 위성 피크는 각각 719.1 eV 및 733.5 eV에서 결합 에너지를 표시했으며, 이는 Fe2p1/2 및 Fe2p3/2의 Fe3+ 산화 상태에 해당한다.

[0073] 도 6d에 도시한 바와 같이, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 고해상도 C1s XPS 결과는 C-C 및 C-N=C 그룹과 관련된 284.7 및 288.2 eV에서 두 가지 전형적인 피크를 보여준다. N1s 스펙트럼은 398.7, 399.7 및 401.2 eV에서 3개의 피크로 분리되며, 이는 각각 C=N-C, N-C3 및 N-H 보류 그룹에 해당한다(도 6e 참조).

[0074] 도 6f에 도시한 바와 같이, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대한 XPS 깊이 프로파일을 통해 α-Fe2O3 및 g-C3N4 재료가 ZnO 나노막대 표면을 균일하게 덮었음을 확인할 수 있다. 또한 얇은 외층인 g-C3N4와 관련된 탄소 및 질소의 원자 농도가 약간 증가하여 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극 표면에 g-C3N4 쉘이 존재함을 확인할 수 있다.

[0075] ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 표면, 깊이, 계면 및 이온 분포는 이중 이종 접합의 TOF-SIMS 프로파일의 3차원(3D)으로 표시한다. 스퍼터링 시간의 함수로서 O-, ZnO-, FeO-, Fe2O3-, NH-, CN-, C-, Zn+, Fe+, Sn+, SnO+, Fe2O+, CH3+ 및 NH3+ 이온의 TOF-SIMS 스펙트럼을 도 7a 및 7b에 도시한다. 이는 g-C3N4가 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 상부 영역에 일관되게 분포되어 있음을 분명히 나타낸다. TOF-SIMS의 깊이 프로파일을 통해 FeO-, Fe2O3-, Fe2O+, NH-, CN-, CH3+ 및 NH3+ 이온이 ZnO 광양극에 화학적으로 연결되었음을 확인할 수 있다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 이온 분포(도 7c)는 이러한 이종 접합의 TOF-SIMS 프로파일의 3D를 사용하여 도시한다. 결과적으로, 구조에서 O-, ZnO-, FeO-, Fe2O3-, NH-, CN-, C-, Zn+, Fe+, Sn+, SnO+, Fe2O+, CH3+ 및 NH3+ 종이 검출되었다(도 7c). 따라서 ZnO/α-Fe2O3 광양극 표면의 g-C3N4 나노시트는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극/전해질 계면으로의 전자-정공 이동을 촉진하고 산화 반응을 향상시켰다. 또한, 이러한 이중 이종 접합의 금속 이온(Zn+, Fe+, Sn+)은 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0076] 도 8a 및 8b는 0.3-1.5 V 대 RHE 사이의 연속 조명 하에서 순수 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 선형 주사 전압전류법(LSV)을 도시한다. 준비된 모든 광전극은 어두운 조건에서 매우 낮은 광전류 밀도(0에 가까움)를 보였다. 순수한 ZnO 광전극은 전하 캐리어의 높은 재결합 속도로 인해 낮은 광전류를 나타낸다. α-Fe2O3 나노입자와 g-C3N4 나노시트로 변형된 ZnO 나노로드는, 1.23 V 대 RHE에서 ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 경우 광전류 밀도가 약 0.6 및 0.97 mA.cm-2에 도달했다. (도 8a 참조). 이러한 효율은 ZnO와 α-Fe2O3 나노입자 및 2D g-C3N4 나노시트의 이중 이종접합에 기인하며, 이는 광 생성된 전자-정공 쌍의 증가, 전하 캐리어의 재결합 속도 감소, 광양극으로의 전하(정공)의 이동 증가를 유발한다.

[0077] Chronoamperometry는 도 7b에 표시된 전해질 용액으로 1M NaOH에서 빛의 조명(15초 온 앤 오프) 하에 10 사이클 동안 스캔되었다. 조명의 온 앤 오프 간격에 대한 동일한 응답은 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 우수한 재현성에 기인한다.

[0078] 도 7c는 하기 관계식을 사용하여 LSV 데이터에서 다른 인가 전위에 의해 추정된 인가 바이어스 광자-전류 변환 효율(ABPE)을 나타낸다.

[0079] [관계식 6]

$$ABPE\ (\%) = \left(\frac{J\left(\frac{mA}{cm2}\right) \times (1.23 - Vbias)(V)}{P\left(\frac{mW}{cm2}\right)}\right)$$

[0080]

[0081] 여기서 V는 인가된 전위, P는 빛의 전력 밀도 (100mW/cm2), J는 다른 전위(different potentials)에서의 광전류 밀도이다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 ABPE 값은 인가된 전위 범위에서 순수한 ZnO 및 ZnO/α-Fe2O3 전

극보다 높다. ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극은 0.8 V vs. RHE에서 약 0.22%의 가장 높은 ABPE 값을 보여, 0.9V 대 RHE에서 순수 ZnO(0.02%) 및 ZnO/α-Fe2O3(0.12%)보다 약 11배 및 2배 더 높다. 이중 이종접합의 발생은 재결합율의 감소로 인한 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극의 전도도 향상 및 onset potential의 이동과 관련하여 더 낮은 전위로 눈에 띄는 이동을 유발한다.

[0082] 광 생성 전하 캐리어 거동을 조사하기 위해 개방 회로 광전압(OCP) 분석이 수행하였다(도 8d). OCP 플롯에서 조명 시간의 더 낮은 전위는 더 많은 광 생성 캐리어의 밀도와 더 높은 전도도를 반영한다. 또한, ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극은 조명 상태에서 암흑 평형으로 되돌아오는데, 이는 이종 접합을 제작한 후 광 생성 전하 캐리어의 수명 연장에 기인한다. 따라서, 본 출원의 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 구조의 전도도는 광 생성된 전자 농도의 향상과 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 재결합 감소로 인해 향상된다.

[0083] 다른 파장에서 입사광을 광전류로 변환하기 위한 샘플의 효율성을 조사하기 위해, 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대해 IPCE(%) 분석을 수행하였다(도 9a). 하기 관계식은 IPCE을 계산하는데 사용한다.

[0084] [관계식 7]

$$IPCE\ (\%) = \left[\frac{1240}{\lambda(nm)} \times \frac{J_{light} - J_{dark}}{P(\lambda)}\right] \times 100$$

[0085]

[0086] ZnO는 1.23V 대 RHE에서 300 내지 600nm의 파장 범위에서 전하 캐리어의 높은 재결합 비율로 인해 입사광의 3.5%만 변환한다. IPCE 결과는 순수한 ZnO에 비해 ZnO/α-Fe2O3(9%) 및 α ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4(15%)의 광자 변환 효율이 각각 약 3 내지 4배 증가한 것으로 나타났다. (도 9a). IPCE 결과는 이중 이종 접합 후 상당한 개선을 나타내며, 이는 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극의 양자 효율 향상, 재결합 속도의 상당한 감소 및 광전류 밀도의 증가를 지원하는 데 도움이 된다.

[0087] 전하 캐리어 이동도는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 사용하여 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 전극에서 수행하였다(도 9b). 순수한 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광전극의 임피던스는 도 9b의 삽입도면을 보여주는 Randles 모델에 의해 검출된다. ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대한 전하 이동 저항(Rct) 및 용액 저항(Rs) 값은 도 6b 삽입도면의 표에 요약되어 있다. 이종 접합을 제작한 후 반원 반경은 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 < ZnO/α-Fe2O3 < ZnO의 순서로 감소되었다. 더 낮은 반원 반경은 더 낮은 전하 이동 저항(Rct)으로 인해 광양극과 전해질 사이의 계면에서 더 높은 유효 전하 이동을 보여준다. 따라서 α-Fe2O3 및 g-C3N4를 사용하여 ZnO 표면에 이종 접합을 제조하는 것은 전하 전달 저항에 대한 효율적인 방법이므로 계면에서 전하 캐리어 이동도를 향상시킬 수 있다.

[0088] 도 9c에 도시된 바와 같이, ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대해 Mott-Schottky(MS) 곡선을 측정하였다. 공핍층은 일반적으로 이종접합을 만든 후에 감소하는데, 여기에서 MS 플롯의 기울기를 줄임으로써 확인할 수 있다(도 9c). MS 분석을 통해 ZnO, ZnO/α-Fe2O3 및 ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4 광양극에 대한 도너 농도(ND), 플랫 밴드 전위(Vfb) 및 공핍층 길이(WSCL)를 추정할 수 있으며, 이는 하기 관계식을 사용하여 계산할 수 있다.

[0089] [관계식 8]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D}\left(\mathrm{V} - V_{fb} - \frac{K_B T}{e}\right)$$

[0090]

[0091] [관계식 9]

$$W_{SCL} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V - V_{fb})}{eN_D}}$$

[0092]

[0093] 계산된 WSCL, Vfb 및 ND 값은 표 1에 기재한다.

표 1

[0094]

Name of samples	slope	Intercept (X axis)	N_D (cm^3)	V_{fb}(V_{RHE})	W_{SCL}(nm)
ZnO	8.00E+09	0.49	4.99E+19	0.46	18.25
ZnO / α-Fe_2O_3	5.00E+09	0.45	7.98E+19	0.42	14.25
ZnO / α-Fe_2O_3/g-C_3N_4	3.00E+09	0.37	1.33E+20	0.34	10.77

[0095] ZnO/α-Fe203/g-C3N4 전극은 ZnO/α-Fe203 전극 및 ZnO 및 ZnO/α-Fe203 광양극에 비해 가장 낮은 공핍층(WSCL=10.77 nm), 가장 낮은 플랫 밴드 전위(0.34 V), 가장 높은 도너 농도 값(1.33E+20 cm3)을 갖는다. MS 결과는 이중 이종 접합이 전극/전해질 계면에서 전하 분리 및 전달을 개선함을 보여준다.도 9c에 도시한 바와 같이, ZnO, ZnO/α-Fe203 및 ZnO/α-Fe203/g-C3N4 전극에 대해 추정된 플랫 밴드 전위(Vfb) 및 도너 농도(ND) 데이터가 표시된다. 그래프는 첫 번째 및 두 번째 접합 후 ND가 크게 증가하고 Vfb가 감소한 것을 보여주고, 이중 이종 접합 후 ZnO/α-Fe203/g-C3N4 전극에서 가장 높은 ND와 가장 낮은 Vfb가 확인되었다.

[0096] 순수 ZnO, ZnO/α-Fe203 및 ZnO/α-Fe203/g-C3N4 전극의 전기화학적 표면적(ECSA)은 순환 전압전류도의 용량 영역에 의해 조사되었다. 순환 전압전류도(CV)는 1M NaOH에서 10, 20, 40, 60, 80, 100 및 120mV/s의 스캔 속도에서 측정되었다(도 10a, 10b 및 10c). 이중층 정전용량(C_{dl}) 0.4V에서 Ag/AgCl의 ΔJ=(Ja-Jc)와 다른 스캔 속도 사이의 관계를 사용하여 계산되었다(도 10d). ZnO/α-Fe203/g-C3N4의 Cdl은 137.74μF.cm-2로 ZnO/α-Fe203(40.56μF.cm-2) 및 순수 ZnO(15μF.cm-2)보다 높았다. 도 9d는 ZnO/α-Fe203/g-C3N4가 큰 활성 표면적을 가짐을 나타낸다. 이는 풍부한 활성 엣지 사이트가 있는 이중 이종 접합 때문일 수 있다.

[0097] 도 8a는 ZnO/Fe203/g-C3N4 광양극의 H2 및 02 가스 생성을 보여주며, 이는 2시간 동안 연속 광전류 하에서 물 분해 과정을 통해 얻어진다. 실험 과정은 전해질인 1M NaOH에서 1.23V vs. RHE에서 100mW/cm2 조사를 수행하였다. H2와 02는 각각 29.28과 14.15 μmol.cm-2의 발생률로 방출되었다. ZnO/Fe203/g-C3N4 광양극의 패러데이 효율(오른쪽 축)은 광전기화학 반응의 일반적인 양인 ≈ 87%를 달성하였다.

[0098] ZnO, α-Fe203 및 g-C3N4 광전극의 자외선 광전자 분광법(UPS) 스펙트럼은 밴드가 구성 접합부에서 어떻게 조정되는지 조사하기 위해 측정되었다(도 5d, 5e 및 5f). 가전자대 최대값(EVBM)과 페르미 준위(EF)의 에너지는 UPS 스펙트럼에서 계산되었다. 이 값은 반도체의 접합 특성을 더 잘 이해하는 데 효과적이다. E_V는 ZnO, α-Fe203, g-C3N4에 대해 각각 8.15, 6.26, 6.43 eV였다. E_C는 또한 ZnO, α-Fe203 및 g-C3N4에 대해 각각 5.06, 4.16 및 3.79eV였다. 도 11b 및 11c에서 이종 접합 전후의 ZnO, α-Fe203 및 g-C3N4에서의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸다. 빛을 조사한 후 전자-정공 쌍은 가시광선 조사를 통해 반도체에서 분리된다. 따라서 전위차로 인해 음전하가 높은 CB에서 낮은 CB로 이동한다. 반면에, 정공은 낮은 VB에서 높은 가전자대 에너지로 정전기장에 의해 전달된다. 결과적으로, 이 다중 이종 접합의 제조는 전자-정공 쌍의 분리를 개선하고 ZnO/Fe203/g-C3N4 광전극에서 전하 이동을 촉진하여 더 높은 PEC 성능을 도출할 수 있다.

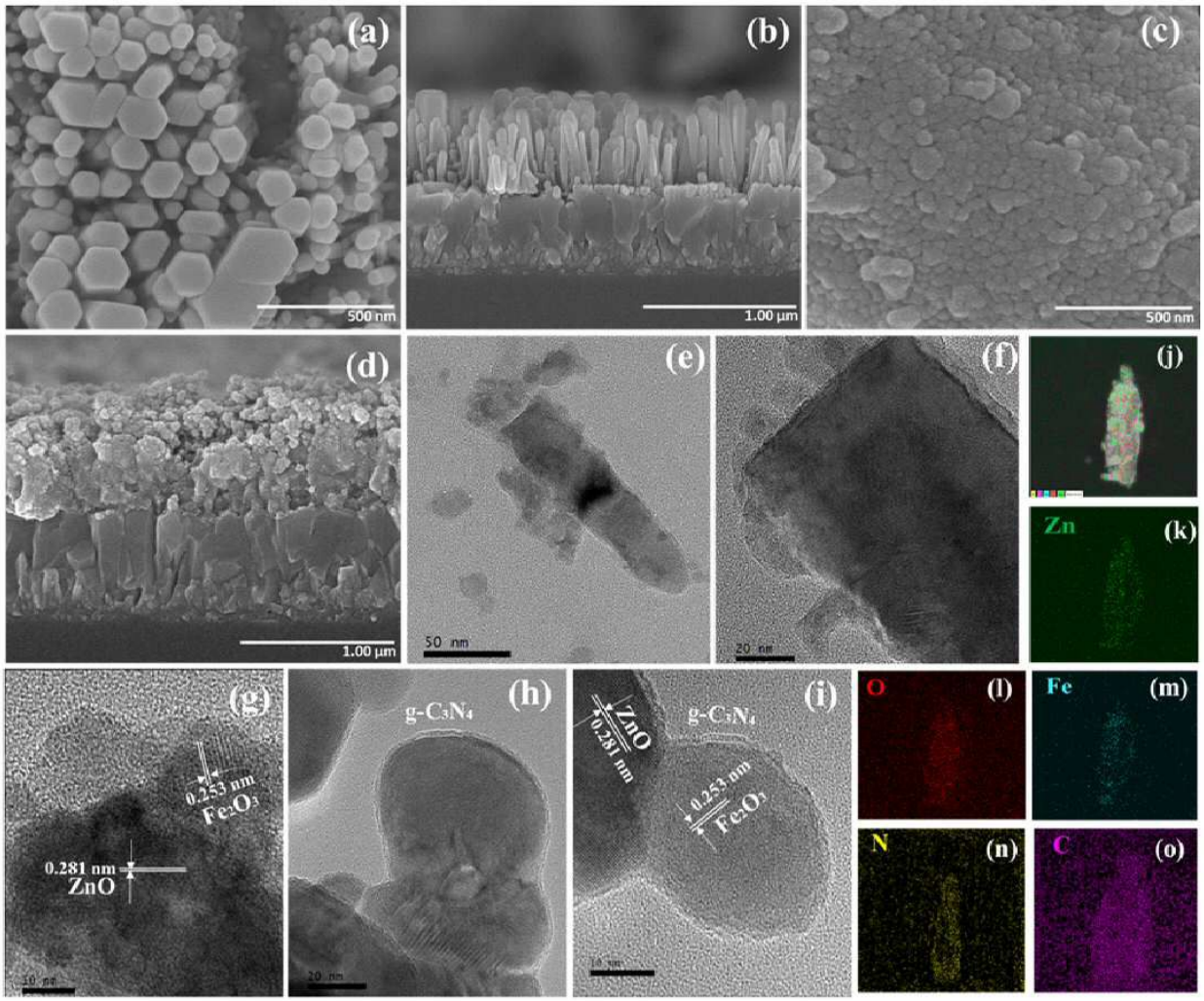
[0099] 본 출원은 드롭 캐스팅 및 함침법을 사용하여 ZnO/α-Fe203/g-C3N4 이중 이종 접합 광양극을 제공한다. ZnO/α-Fe203/g-C3N4 박막의 깊이, 표면, 계면 및 이온 분포의 세부 사항은 이러한 이중 이종 접합의 TOF-SIMS 분석에 의해 표시된다. ZnO/α-Fe203/g-C3N4 광양극은 100mW/cm2 조명에서 1.23V vs. RHE에서 0.97mA.cm-2의 광전류 밀도를 나타내었으며, 이는 ZnO/α-Fe203 및 순수 ZnO 광양극에 비하여 1.6배, 4,8배로 높은 값이다. ZnO/α-

Fe2O3/g-C3N4 광양극은 1.23 V vs. RHE 및 100 mW.cm-2에서 2시간 후에 29.28 μmol.cm-2의 H2와 14.15 μmol.cm-2의 O2를 생성하였다. 개선된 PEC 성능은 ZnO 나노로드에서 g-C3N4 나노시트와 α-Fe2O3 나노입자의 이중 이종접합으로 인해 기판 표면으로 전자 정공 분리가 용이해졌기 때문이다.

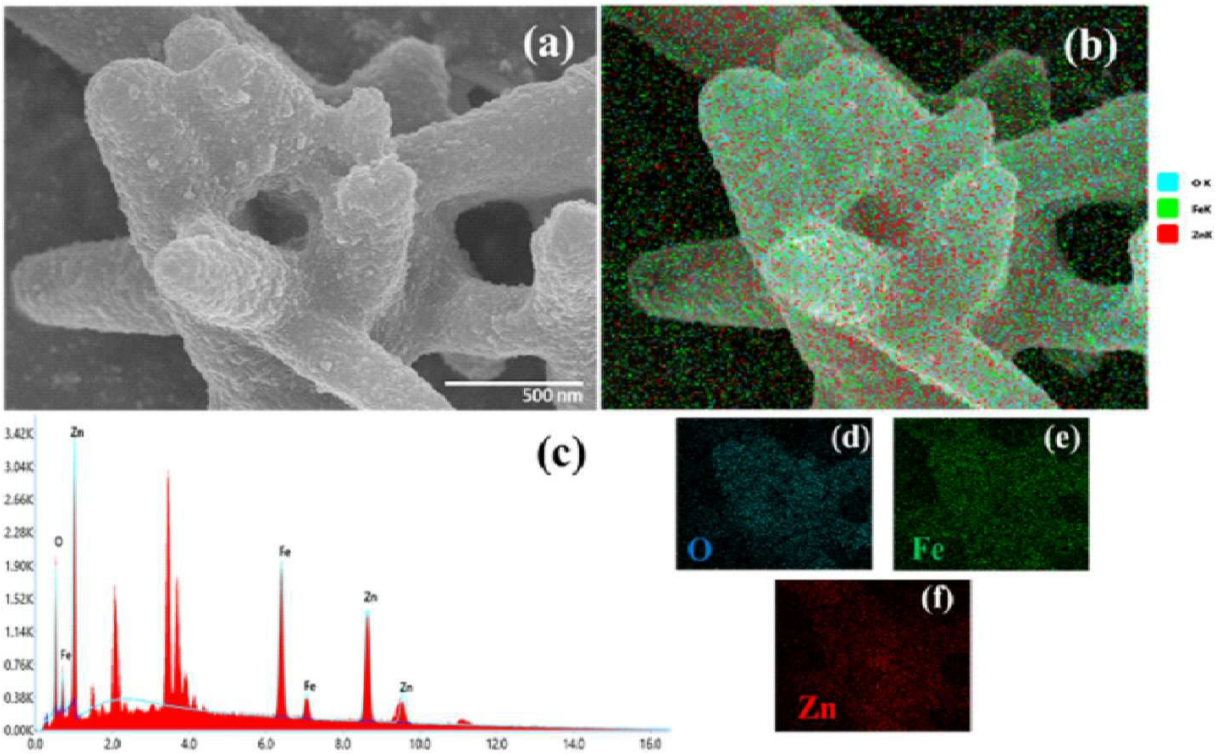
[0100] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

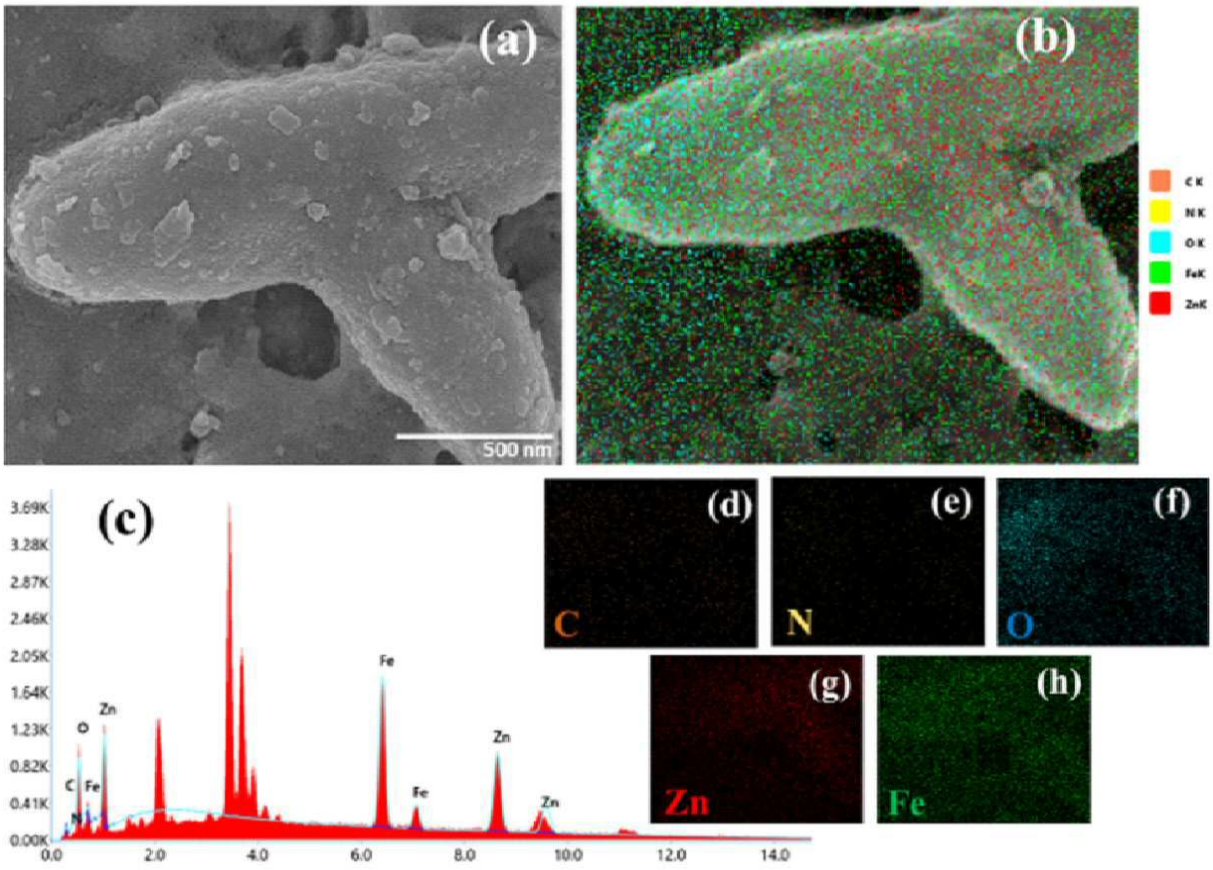
도면1



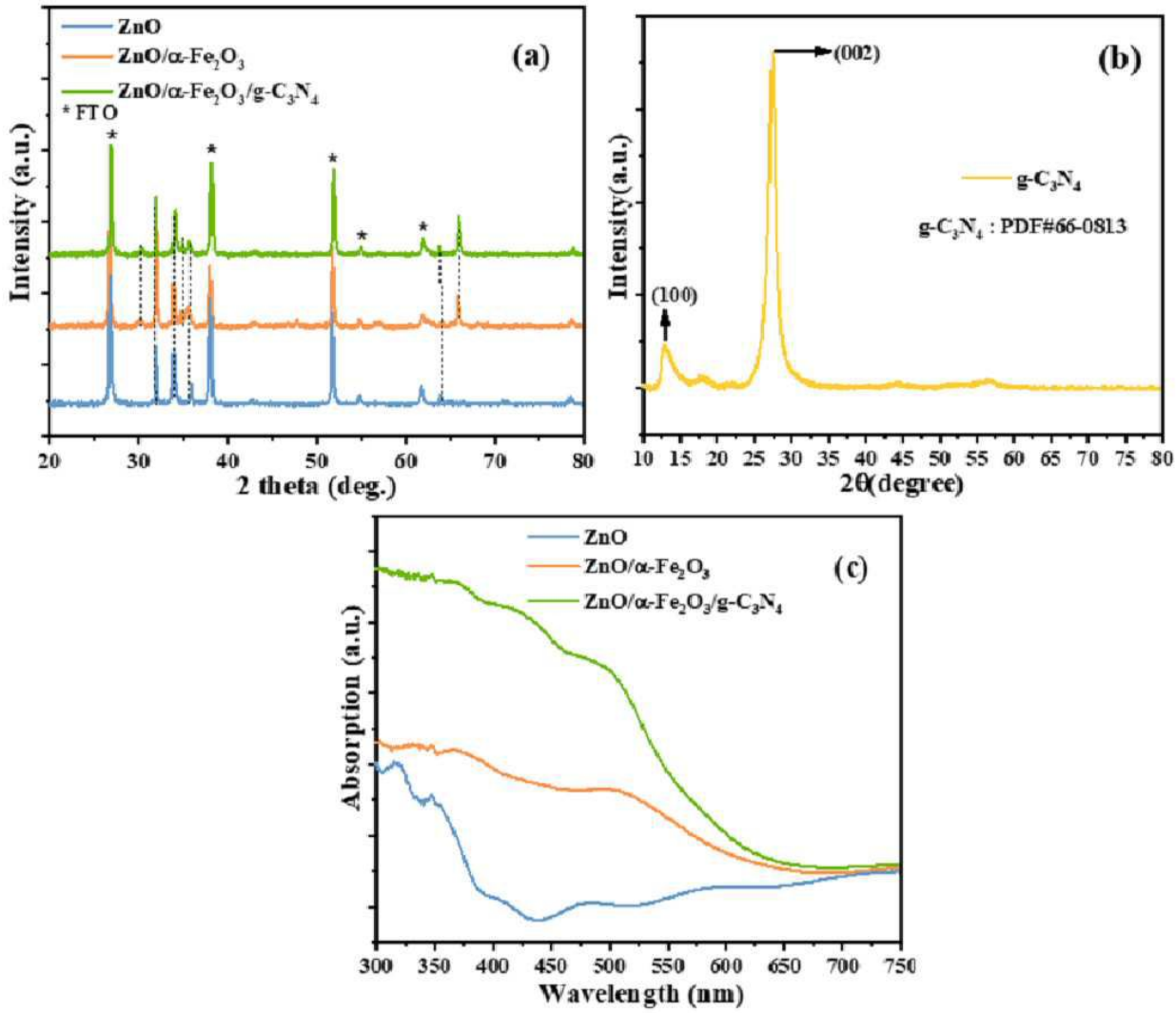
도면2


(a)
500 nm
(b)
O K
Fe K
Zn K
(c)
Zn
O
Fe
Zn
Fe
Zn
(d)
O
(e)
Fe
(f)
Zn

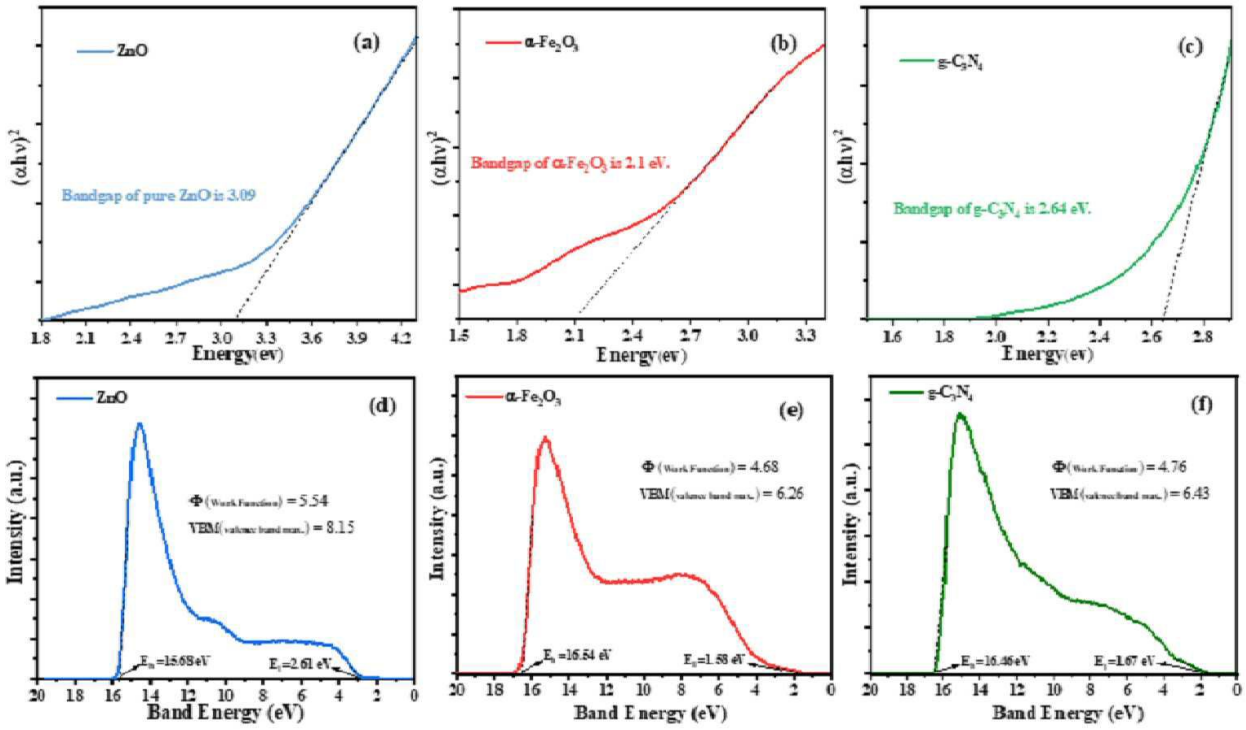
도면3


(a)
500 nm
(b)
C K
N K
O K
Fe K
Zn K
(c)
Zn
O
C
Fe
Fe
Zn
Fe
Zn
(d)
C
(e)
N
(f)
O
(g)
Zn
(h)
Fe

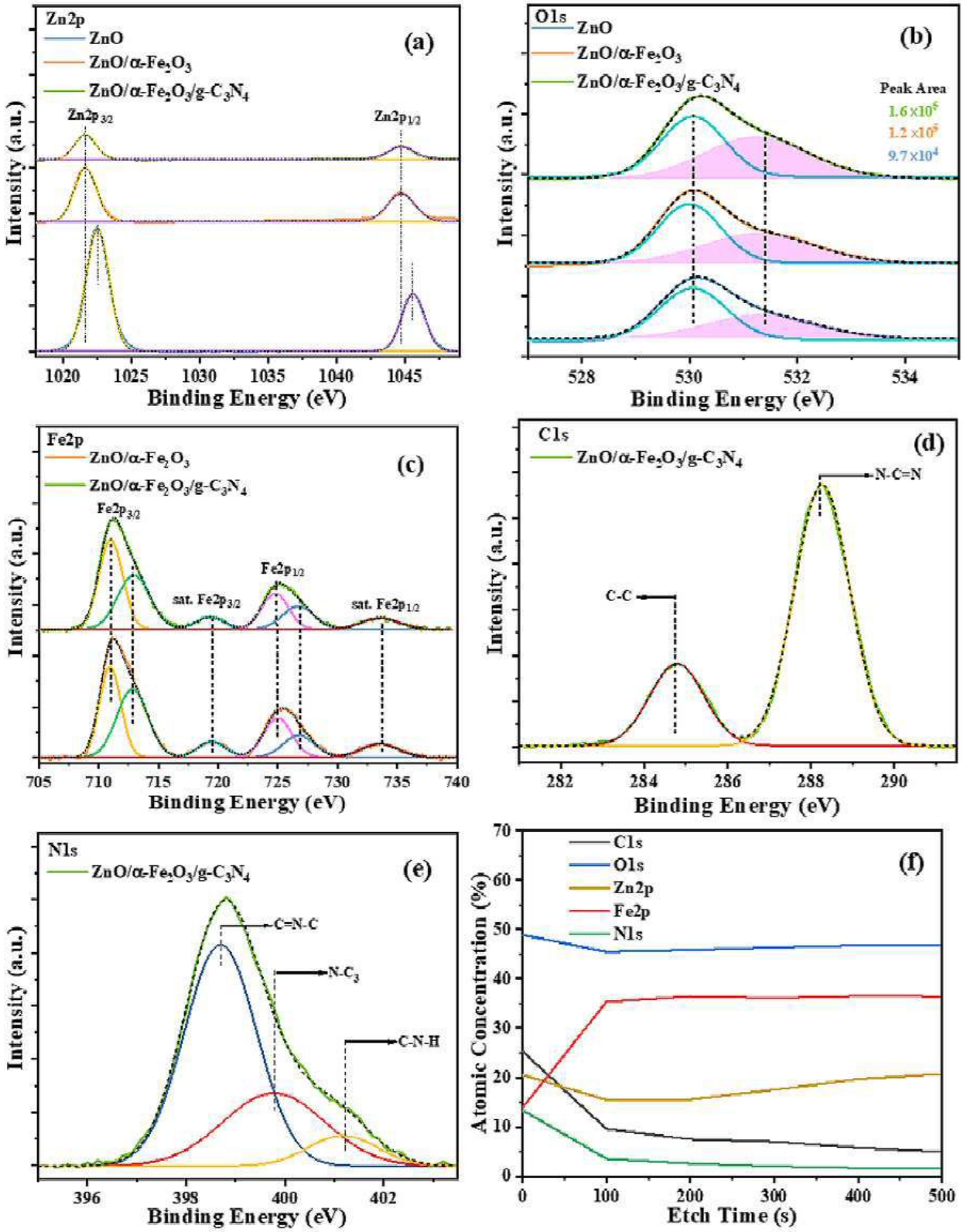
도면4


ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
* FTO
(a)
Intensity (a.u.)
2 theta (deg.)
(002)
(100)
(b)
g-C3N4
g-C3N4 : PDF#66-0813
Intensity(a.u.)
2θ(degree)
(c)
Absorption (a.u.)
Wavelength (nm)

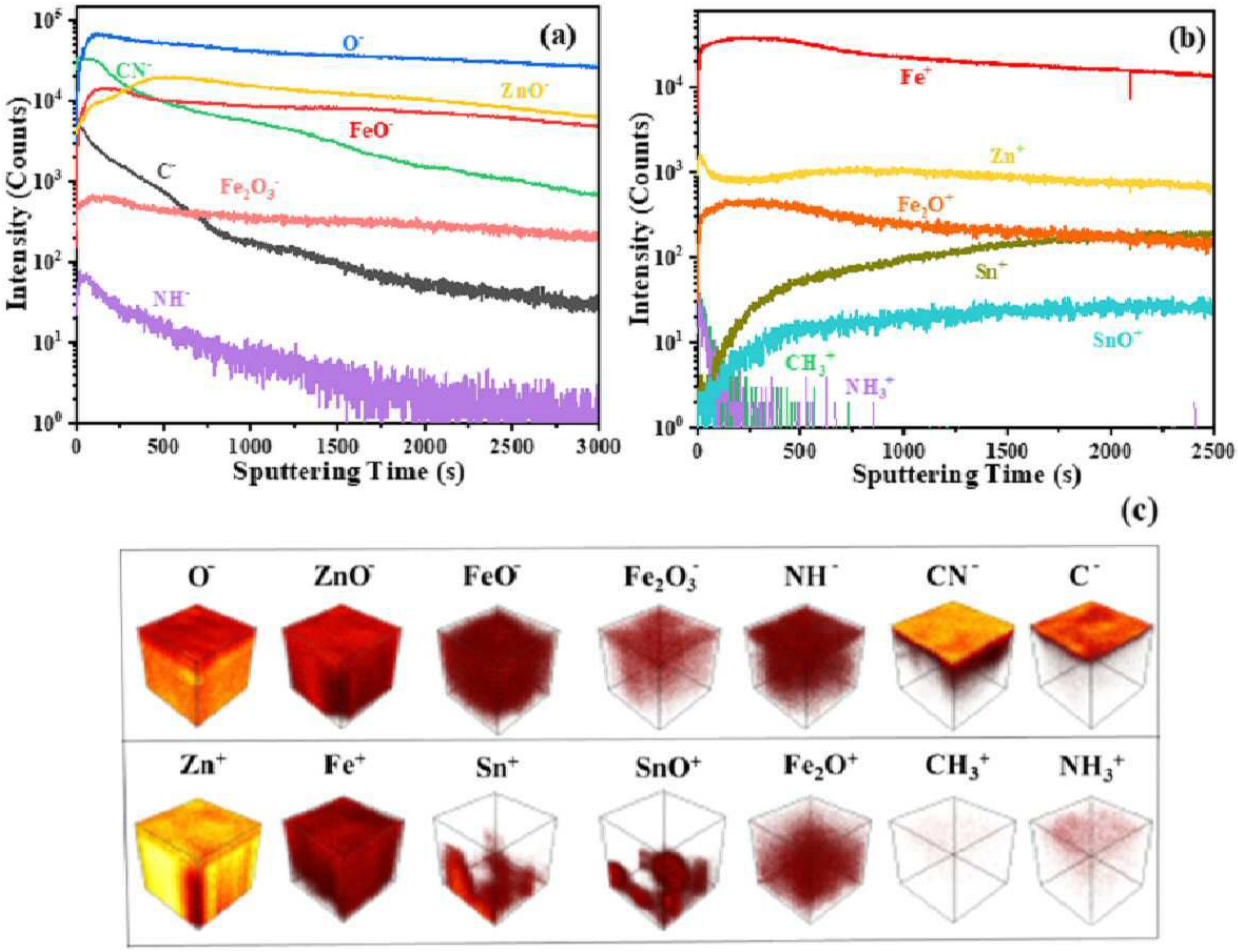
도면5


(a)
ZnO
Bandgap of pure ZnO is 3.09
(αhν)²
Energy(ev)
(b)
α-Fe2O3
Bandgap of α-Fe2O3 is 2.1 eV.
(αhν)²
Energy(ev)
(c)
g-C3N4
Bandgap of g-C3N4 is 2.64 eV.
(αhν)²
Energy(ev)
(d)
ZnO
Φ(Work Function) = 5.54
VBM(valence band max.) = 8.15
Intensity (a.u.)
Band Energy (eV)
(e)
α-Fe2O3
Φ(Work Function) = 4.68
VBM(valence band max.) = 6.26
Intensity (a.u.)
Band Energy (eV)
(f)
g-C3N4
Φ(Work Function) = 4.76
VBM(valence band max.) = 6.43
Intensity (a.u.)
Band Energy (eV)

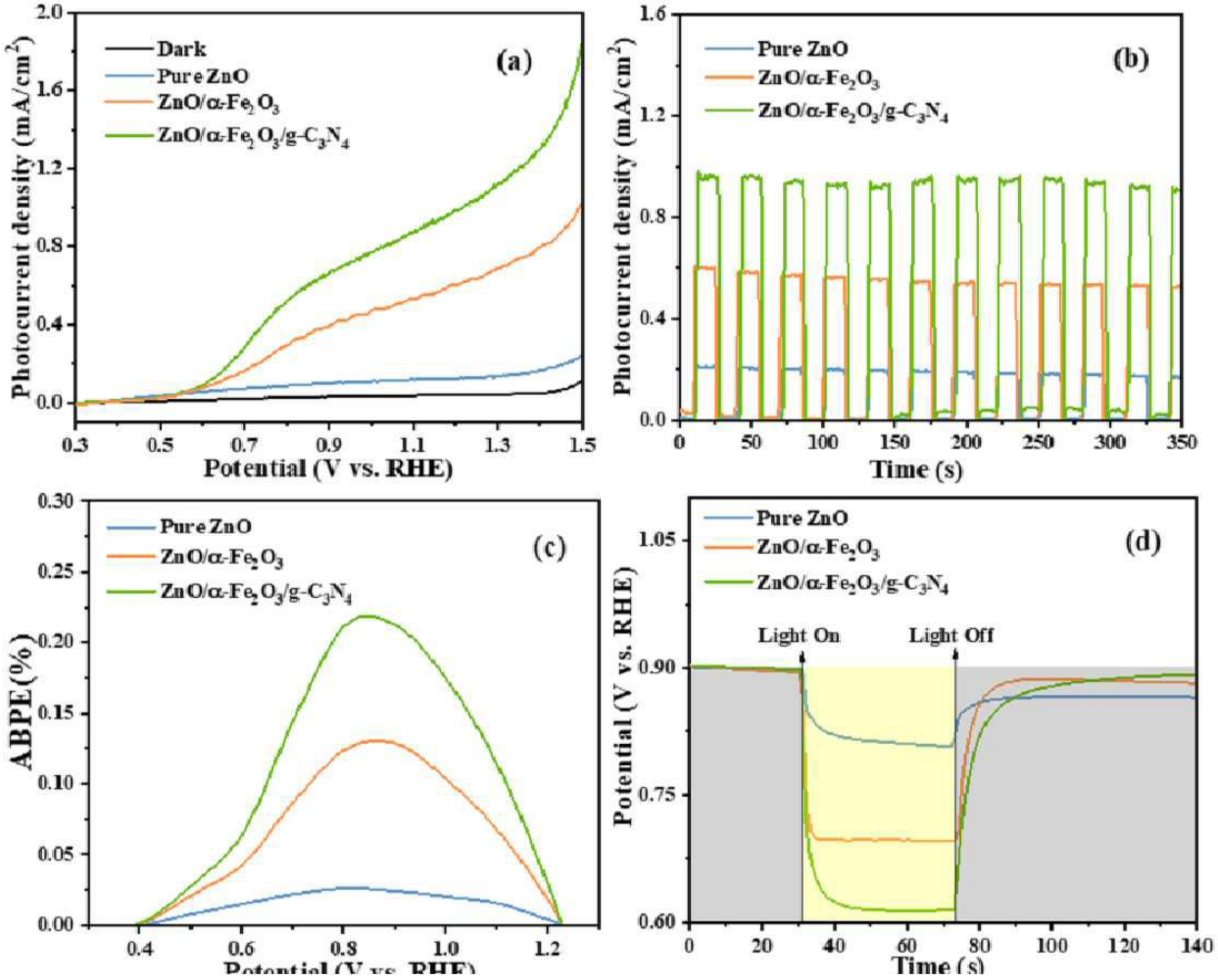
도면6


Zn2p
ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
(a)
Zn2p3/2
Zn2p1/2
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
O1s
(b)
Peak Area
1.6×10^5
1.2×10^5
9.7×10^4
Fe2p
(c)
Fe2p3/2
Fe2p1/2
sat. Fe2p3/2
sat. Fe2p1/2
C1s
(d)
N-C=N
C-C
N1s
(e)
C=N-C
N-C3
C-N-H
(f)
Atomic Concentration (%)
Etch Time (s)

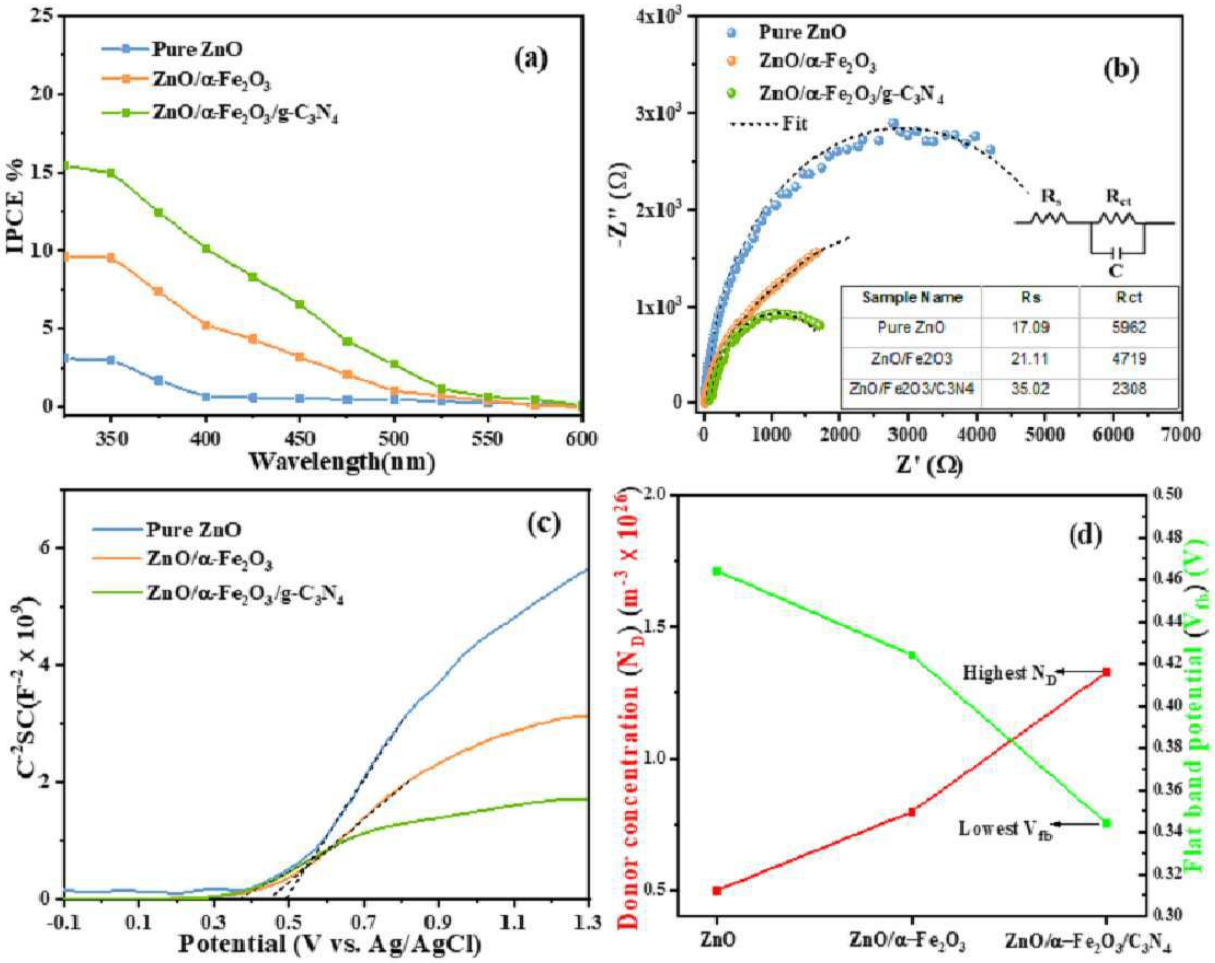
도면7


(a)
O⁻
CN⁻
ZnO⁻
FeO⁻
C⁻
Fe2O3⁻
NH⁻
Intensity (Counts)
Sputtering Time (s)
(b)
Fe⁺
Zn⁺
Fe2O⁺
Sn⁻
SnO⁻
CH3⁺
NH3⁺
Intensity (Counts)
Sputtering Time (s)
(c)
O⁻
ZnO⁻
FeO⁻
Fe2O3⁻
NH⁻
CN⁻
C⁻
Zn⁺
Fe⁺
Sn⁺
SnO⁺
Fe2O⁺
CH3⁺
NH3⁺

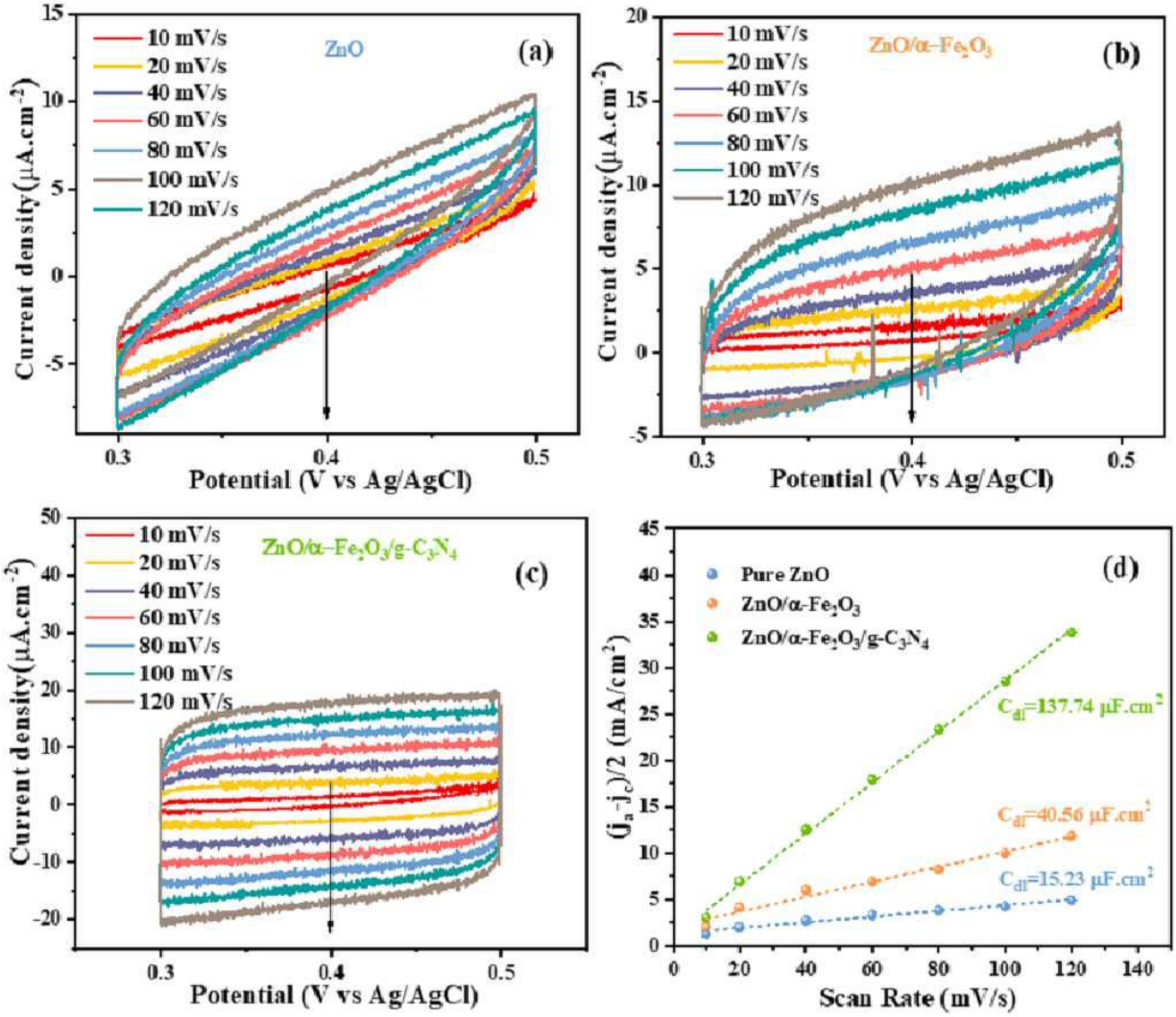
도면8


(a)
Dark
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
Photocurrent density (mA/cm2)
Potential (V vs. RHE)
(b)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
Photocurrent density (mA/cm2)
Time (s)
(c)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
ABPE(%)
(d)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
Light On
Light Off
Potential (V vs. RHE)
Time (s)

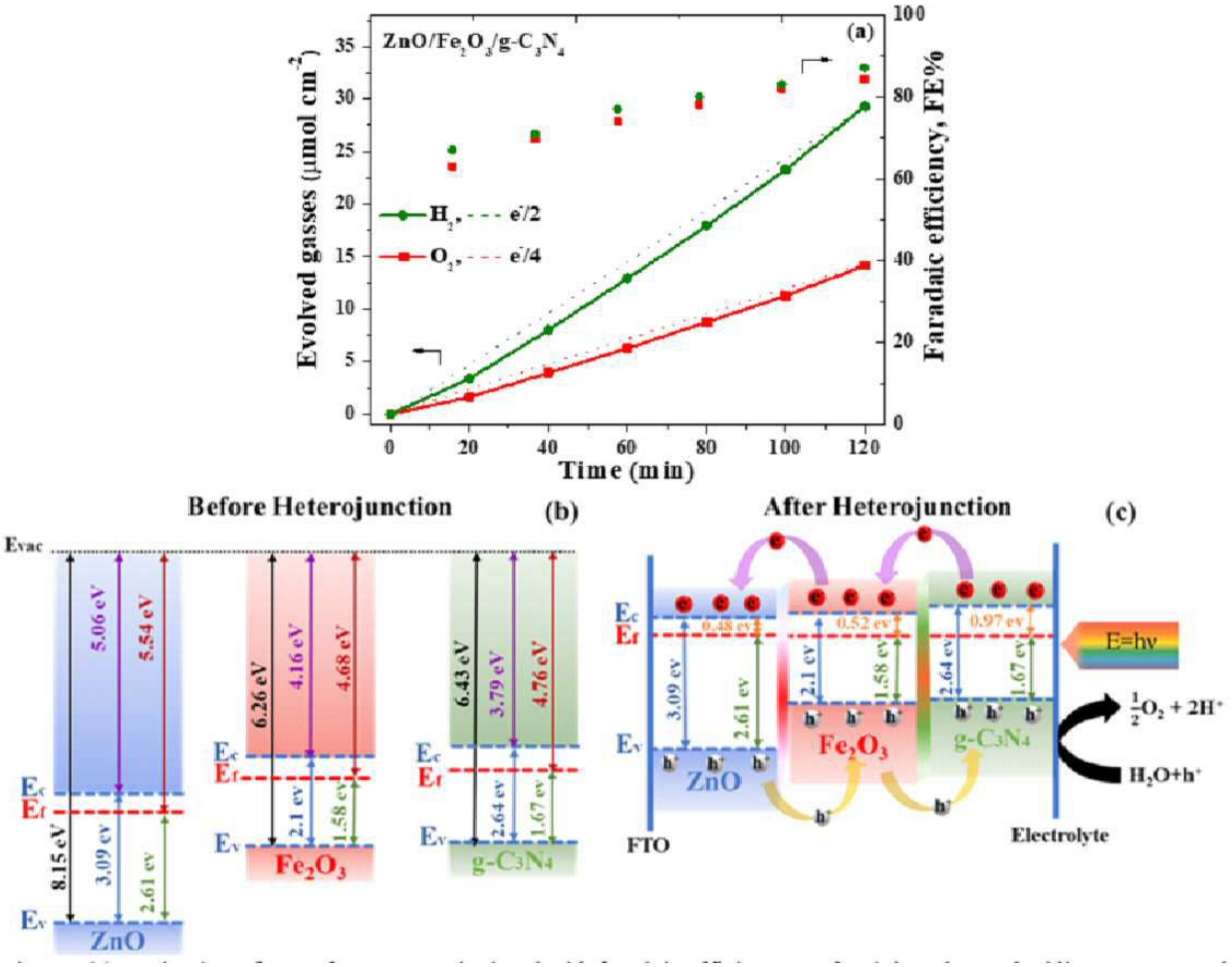
도면9


(a)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
IPCE %
Wavelength(nm)
(b)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
Fit
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
Rs
Rct
C
Sample Name | Rs | Rct
Pure ZnO | 17.09 | 5962
ZnO/Fe2O3 | 21.11 | 4719
ZnO/Fe2O3/C3N4 | 35.02 | 2308
(c)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
C-2SC(F-2 X 109)
Potential (V vs. Ag/AgCl)
(d)
Donor concentration (ND) (m-3 X 1026)
Flat band potential (Vfb) (V)
Highest ND
Lowest Vfb
ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/C3N4

도면10


(a)
ZnO
10 mV/s
20 mV/s
40 mV/s
60 mV/s
80 mV/s
100 mV/s
120 mV/s
Current density(μA.cm-2)
Potential (V vs Ag/AgCl)
(b)
ZnO/α-Fe2O3
(c)
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
(d)
Pure ZnO
ZnO/α-Fe2O3
ZnO/α-Fe2O3/g-C3N4
Cdl=137.74 μF.cm-2
Cdl=40.56 μF.cm-2
Cdl=15.23 μF.cm-2
(ja-jc)/2 (mA/cm2)
Scan Rate (mV/s)

도면11


ZnO/Fe2O3/g-C3N4
(a)
Evolved gasses (μmol cm-2)
Faradaic efficiency, FE%
Time (min)
H2, e-/2
O2, e-/4
Before Heterojunction
(b)
After Heterojunction
(c)
Evac
Ec
Ef
Ev
5.06 eV
5.54 eV
8.15 eV
3.09 ev
2.61 ev
ZnO
6.26 eV
4.16 eV
4.68 eV
2.1 ev
1.58 ev
Fe2O3
6.43 eV
3.79 eV
4.76 eV
2.64 ev
1.67 ev
g-C3N4
0.48 ev
0.52 ev
0.97 ev
E=hν
FTO
Electrolyte
½O2 + 2H+
H2O+h+