



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월31일
(11) 등록번호 10-1625485
(24) 등록일자 2016년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/06 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0194426
(22) 출원일자 2014년12월30일
심사청구일자 2014년12월30일
(65) 공개번호 10-2015-0087094
(43) 공개일자 2015년07월29일
(30) 우선권주장
1020140007429 2014년01월21일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Nanoscale, 2013, 5, 1939-1944
Nano Lett. 2013, 13, 6136-6143
ACS Nano, 2012, 6, 6803-6811
KR101317708 B1

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 106동 708호 (반천현대아파트)
이정수
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 103동 302호 (반천현대아파트)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

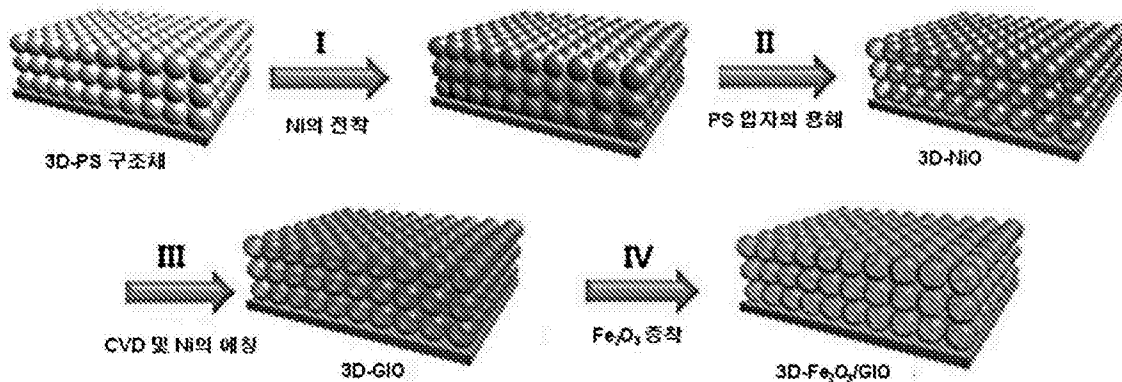
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체

(57) 요약

본 발명은 기재 상에 복수개의 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α -Fe₂O₃/GIO)이 3차원으로 적층된 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α -Fe₂O₃/GIO) 구조체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 (1) 기재 상에 폴리스티렌(PS) 입자를 적층시킨 후, 니켈(Ni)을 전착시켜 3차원 폴리스티렌(PS) 오팔(opal) 구조체를 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



형성하는 단계; (2) 상기 3D-PS 오팔 구조체를 제거하여 3차원 니켈 인버스 오팔(inverse opal) 구조체(3D-NIO)를 형성하는 단계; (3) 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 Ni 촉매의 존재하에 폴리올 용액을 이용하여 탄화하고, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거하여 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성하는 단계; 및 (4) 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체를 FeCl_3 수용액에 침지시킨 후, 가열하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$) 구조체를 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라 제조될 수 있으며, 본 발명에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 낮은 면저항을 가지며, 이를 포함하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극은 높은 광전류 밀도를 가지므로 물분해 반응을 위한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	9991001270
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	태양광 기반의 수소생산 효율증대를 위한 광전극 구조의 최적화
기여율	1/1
주관기관	국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2013.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 복수개의 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α -Fe₂O₃/GIO)이 3차원으로 적층된 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α -Fe₂O₃/GIO) 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기재가 불소산화주석(FTO) 기판인 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기재가 FTO 기판이고, 상기 FTO 기판의 면저항이 4 내지 8 Ω/cm^2 인 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 인버스 오팔(GIO)이 200 내지 500 nm의 입경을 가지는 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체.

청구항 5

제 1 항에 따른 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체를 포함하는 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극.

청구항 6

제 5 항에 따른 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극을 포함하는 물분해 장치.

청구항 7

(1) 기재 상에 폴리스티렌(PS) 입자를 적층시킨 후, 니켈(Ni)을 전착시켜 3차원 폴리스티렌(3D-PS) 오팔(opal) 구조체를 형성하는 단계;

(2) 상기 3D-PS 오팔 구조체를 제거하여 3차원 니켈 인버스 오팔(inverse opal) 구조체(3D-NIO)를 형성하는 단계;

(3) 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 Ni 촉매의 존재하에 폴리올 용액을 이용하여 탄화하고, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거하여 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성하는 단계; 및

(4) 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체를 FeCl₃ 수용액에 침지시킨 후, 가열하여 α -Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오

팔(α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$) 구조체를 형성하는 단계를 포함하는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 폴리스티렌 입자가 400 nm 내지 10 μm 의 두께로 적층되는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 기제가 FTO 기판인 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 3D-PS 오팔 구조체의 제거가 용매를 이용한 용해를 통하여 이루어지는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 용매가 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 클로로포름 및 벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 폴리올 용액을 이용한 탄화가, Ni 촉매의 존재 하에 150 내지 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 상기 폴리올 용액을 사용하여 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체에 탄소를 침탄(浸炭)하고, Ar 분위기 하에 400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 내지 3시간 동안 추가로 가열하여 이루어지는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 상기 폴리올이 트리에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 설탕(sugar), 및 에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체의 제거가 불산, 염산, 질산 및 과황산 암모늄 용액으로 이루

어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어진 식각액을 이용하여 행해지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (4)에서의 가열이 300 내지 900℃에서 이루어지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체 및 그 제조방법, 및 물 분해 반응에 사용되는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체를 사용해서 태양 에너지를 이용하여 수소를 생성하는 광전기화학적(PEC) 물분해는, 차세대 친환경 에너지원으로 믿어지고 있는 수소의 생산을 위한 방법으로 수십년간 큰 주목을 받아왔다. 태양 물분해를 위한 여러 가지 반도체 물질 중에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 가시광선 영역 내, 2.2 eV의 적절한 밴드갭을 가지는 지구상에서 흔하고, 안정적이고, 촉망받는 n-형 후보이다. 비용면에서 효율적인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 PEC 장치의 광전극으로 널리 사용하기 위하여는 주요 단점을 극복하여야 하는데, 상기 주요 단점으로는 높은 재결합율을 가져오는 2 내지 4 nm의 짧은 정공 확산 길이, 및 밴드에너지 부근의 낮은 흡착계수를 들 수 있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 계 PEC 장치에 있어서 이러한 쟁점을 극복하기 위하여 나노구조의 제조, 불순물 도핑 및 헤테로접합 조립과 같은 다양한 연구가 제안되었다. 이러한 단점을 해결하기 위한 간단한 접근법 중 하나는 광전극에서 만들어진 광생성 전자를 직접적으로 빠르게 3D-나노구조의 집전체에 전달하는 것이다.

[0003] 삼차원(3D) 나노-네트워크는 에너지 관련 영역에서 전극 물질로서 상당히 주목 받고 있는데 이는 접근 가능한 활성 사이트를 다수 허용하는 큰 표면적, 단거리 접촉 및 캐리어의 이송을 가능하게 하는 이연속성 때문이다. 높은 전자 이동성, 투명성 및 유연성으로 인하여 그래핀은 전도성 전극으로서 큰 잠재력을 가지고 있다. 종래 연구들은 우수한 전도성 뿐만 아니라 촉매 특성을 갖는 그래핀을 도입함으로써 광촉매 활성을 개선하기 위해 노력해왔다. 하지만, 대부분의 연구들은 화학적으로 합성된 그래핀 시트를 이용하여 상대적으로 적은 광촉매 활성 증가를 보여왔다. 그래핀 제조를 위한 다양한 기술 중에서, 그래핀을 금속 기판상에 화학기상증착(CVD) 방법으로 성장시키는 것이 현재로는 우수한 품질과 넓은 면적의 그래핀을 제조하기에 유력한 방법이다. 그러나, 약 1,000℃의 고온 성장 조건으로 인한 제한은 기판의 선택에 영향을 미치는데, 이는 장치의 성능에 매우 결정적일 수 있다. 예컨대, 전도성 기판으로서 일반적으로 사용되는 불소산화주석(FTO) 유리는, 유리와 FTO 박막의 용융점이 낮아서 고온 조건에서 불안정하기 때문에 그래핀 성장을 위한 기판으로서의 문제가 있었다. 따라서, 이동 공정이 필요없이 기판상에 그래핀을 직접적으로 성장시키는 방법을 찾는 것이 그래핀을 폭 넓고 실질적으로 사용하는 데 크게 유리할 것이다.

[0004] 따라서, 본 발명자들은 3D-Ni 인버스 오팔(NIO) 프레임의 표면에 탄소 분리를 통하여 더욱 낮은 온도에서 전도성 기판상에 직접 성장되는 새로운 형태의 삼차원(3D) 그래핀 전도성 전극을 제공한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Kay, A.; Cesar, I.; Gratzel, M. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, (49), 15714-15721

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체 및 그 제조방법, 및 물 분해 반응에 사용되는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 기재 상에 복수개의 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔(α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$)이 3차원으로 적층된 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔(α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$) 구조체를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체를 포함하는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극을 포함하는 물분해 장치를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체는 낮은 면저항을 가지며, 이를 포함하는 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극은 높은 광전류 밀도를 가지므로 물분해 반응을 위한 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조방법은 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 α - Fe_2O_3 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법의 일례를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 조립된 PS 오팔 구조체(a) 및 (b), 및 NIO 구조 (c) 및 (d)에 대한 SEM 영상이다.

도 3은 (a) 니켈 에칭 후 GIO 및 (b) α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 의 주사전자현미경(SEM) 영상, 및 (c-d) α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 의 투과전자현미경(TEM) 영상이다. 도 3의 (c) 및 (d)의 삽입도는 각각 α - Fe_2O_3 의 선택 영역 전자 회절(SAED) 패턴 및 (110) 격자면을 보여주는 영상이다.

도 4는 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 의 광학적 특성을 나타낸, (a) 확산 반사 스펙트럼 및 (b) UV-가시광선 스펙트럼이다.

도 5는 GIO (a) 및 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ (b)의 BET 분석 결과이다.

도 6은 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액의 다양한 농도((a) 5 mM, (b) 10 mM, (c) 25 mM 및 (d) 50 mM)에서 NPs 크기 변화를 나타내는 β - FeOOH/GIO 의 SEM 영상이며, 각 도면에서의 삽입도는 대응되는 TEM 영상이다.

도 7은 (a) FTO 기판상에서 NIO (흑색선) 및 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ (적색선) 및 분말형 α - Fe_2O_3 (파란색선)의 XRD 분석, 및 (b) GIO의 라만 스펙트럼이다.

도 8은 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 의 광전류 거동을 보여주는 그래프이며, (a)는 UV-가시광선 및 암실 조건에서 α - Fe_2O_3 및 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 광전류 vs. 포텐셜이고, (b)는 UV-가시광선 및 가시광 조명 하의 1.5 V vs RHE의 바이어스에서 α -

Fe₂O₃/GIO의 I-t 곡선이고, (c)는 0.5 V의 바이어스에서의 α-Fe₂O₃ 및 α-Fe₂O₃/GIO의 나이퀴스트 선도이며, (d)는 입사 광자-대-전자 변환 효율의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명에 따른 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체는 기재 상에 복수개의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO)이 3차원으로 적층되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체는 금속 기재 상에서 그래핀 구조체를 형성한 뒤 이를 원하는 기재에 이동시킨 것이 아닌, 금속 기재가 아닌 기재 상에 직접 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체를 형성한 것이다.
- [0016] 상기 기재는 석영(quartz), Al₂O₃, GaN, SiO₂/Si, 또는 불소산화주석(FTO) 기판일 수 있고, 바람직하게는 FTO 기판일 수 있으며, 그 두께 범위는 200 내지 800 nm, 300 내지 600 nm 또는 400 내지 500 nm일 수 있다.
- [0017] 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체의 기재가 FTO 기판인 경우, 그 면저항은 4 내지 8 Ω/cm², 바람직하게는 5 내지 7 Ω/cm², 더욱 바람직하게는 6.25 내지 6.55 Ω/cm²일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체는 복수개의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔이 2차원 평면을 이루고, 상기 2차원 평면 수개층이 서로 연결되어 3차원의 네트워크 구조를 형성한 것이다.
- [0019] 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체를 이루는 복수개의 그래핀 인버스 오팔(GIO) 각각은 200 내지 500 nm, 바람직하게는 250 내지 400 nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 400 nm의 입경을 가질 수 있으며, 상기 범위일 때, 입사하는 광이 효율적인 광 산란을 하여 최대의 광포획 효율을 나타낼 수 있다.
- [0020] 본 발명의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 400 nm 내지 10 μm, 바람직하게는 1 내지 8 μm, 더욱 바람직하게는 3 내지 7 μm의 두께일 수 있다.
- [0021] 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 이를 포함하는 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있으며, 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극은 이를 포함하는 물분해 장치의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 하기와 같은 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따르면, 상기 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 (1) 기재 상에 폴리스티렌(PS) 입자를 적층시킨 후, 니켈(Ni)을 전착시켜 3차원 폴리스티렌(3D-PS) 오팔(opal) 구조체를 형성하는 단계;
- [0024] (2) 상기 3D-PS 오팔 구조체를 제거하여 3차원 니켈 인버스 오팔(inverse opal) 구조체(3D-NIO)를 형성하는 단계;
- [0025] (3) 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 Ni 촉매의 존재하에 폴리올 용액을 이용하여 탄화하고, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거하여 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성하는 단계; 및
- [0026] (4) 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체를 FeCl₃ 수용액에 침지시킨 후, 가열하여 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔(α-Fe₂O₃/GIO) 구조체를 형성하는 단계를 포함하는 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0027] 상기 단계 (1)에서는 기재 상에 우선, 예멀전 중합을 통하여 합성된 폴리스티렌(PS) 입자를 스핀 코팅을 통해 도포하여 3D-오팔 구조로 폴리스티렌 입자를 적층시킨다. 그 다음 상기 적층된 3D-오팔 구조의 폴리스티렌 입자에 니켈(Ni)을 전착시켜 3차원 폴리스티렌(PS) 오팔(opal) 구조체를 형성한다.
- [0028] 상기 폴리스티렌 입자는 400 nm 내지 10 μm, 바람직하게는 1 내지 8 μm, 더욱 바람직하게는 3 내지 7 μm의 두께로 적층되어 3D-오팔 구조를 형성할 수 있다.
- [0029] 상기 폴리스티렌 입자의 각각의 크기는 200 내지 500 nm, 바람직하게는 250 내지 450 nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 400 nm일 수 있으며, 상기 범위일 때, 입사하는 광이 효율적인 광 산란을 하여 최대의 광 포획 효율을

나타낼 수 있다.

- [0030] 상기 도포 방법의 예로는 스핀 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 콤팩트 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 또는 스프레이 코팅 등을 들 수 있고, 바람직하게는 스핀 코팅을 사용할 수 있다.
- [0031] 적층된 3D-오팔 구조의 폴리스티렌에 니켈(Ni)을 전착시키는 과정은, 적층된 3D-오팔 구조의 폴리스티렌을 봉산 및 니켈 전구체의 혼합 용액 중에서 Ni을 2 내지 10 mA, 3 내지 8 mA, 또는 4 내지 6 mA의 전류로, 1 V 이상, 1.25 V 이상, 또는 1.25 내지 2.5 V의 전압에서 1분 이상 전착시킴으로써 이루어질 수 있다. 상기 니켈 전구체는 질산니켈 육수화물{Ni(NO₃)₂·H₂O}, 초산니켈{Ni(CH₃COO)₂}, 황산니켈 육수화물(NiSO₄·H₂O) 및 염화니켈 육수화물(NiCl₂·H₂O)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0032] 상기 단계 (2)에서는 상기 3D-PS 오팔 구조체를 제거하여 3차원 니켈 인버스 오팔(inverse opal) 구조체(3D-NIO)를 형성한다.
- [0033] 상기 3D-PS 오팔 구조체의 제거는 상기 3D-PS 오팔 구조체를 용매를 이용하여 용해함으로써 이루어지며, 이를 통해 상기 기재 상에는 니켈 인버스 오팔(NIO) 구조만이 남게 된다.
- [0034] 상기 용매는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 클로로포름 및 벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔일 수 있다.
- [0035] 상기 단계 (3)에서는 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 Ni 촉매의 존재하에 폴리올 용액을 이용하여 탄화한 다음, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거하여 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성하게 된다.
- [0036] 상기 폴리올 용액을 이용한 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체의 탄화는 Ni 촉매의 존재 하에 150 내지 350℃, 바람직하게는 200 내지 300℃에서 이루어질 수 있다. 상기 폴리올은 트리에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 설탕(sugar), 및 에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리에틸렌 글리콜일 수 있다.
- [0037] 상기 폴리올 용액을 이용한 탄화 이후, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체의 제거 전에 추가로 400 내지 700℃에서 가열(어닐링; annealing)이 이루어질 수 있다.
- [0038] 상기 어닐링은 아르곤(Ar) 분위기 하에서 이루어질 수 있으며, 30분 내지 3시간, 바람직하게는 1시간 내지 2시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 탄화 및 어닐링에 따라 상기 용액으로부터 금속을 함유하는 나노발포체 구조의 그래핀이 형성되는 것은 화학기상증착법(CVD)에 의한 것일 수 있다.
- [0040] 상기 탄화 및 어닐링 과정 동안 탄소가 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체 상에 그래핀을 형성하는 것은 화학기상증착법(CVD)에 의한 것일 수 있다. 예컨대, Ni 촉매의 존재 하에 150 내지 350℃에서 폴리올 용액을 사용하여 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체에 탄소를 침탄(浸炭)하고, Ar 분위기 하에 400 내지 700℃에서 30분 내지 3시간 동안 어닐링하는 경우, 해리된(dissociated) 탄소가 3차원 니켈 인버스 오팔 구조 표면에 정렬하게 되며, 이러한 일련의 과정은 CVD에 의한 것일 수 있다.
- [0041] 이와 같이, 상기 탄화 및 어닐링 과정의 온도가 일반적인 CH₄ 또는 C₂H₄ 가스를 전구체로 사용하는 그래핀의 성장시의 약 1,000℃의 온도보다 낮은 온도 범위에서 수행되므로, 본 발명의 α-Fe₂O₃ 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법은 금속 기재 상에서 그래핀 구조체를 형성한 뒤 이를 이동시킬 필요 없이, 원하는 기재 상에서 직접 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 기재는 석영(quartz), Al₂O₃, GaN, SiO₂/Si, 또는 불소산화주석(FTO) 기판일 수 있고, 바람직하게는 FTO 기판일 수 있으며, 그 두께 범위는 200 내지 800 nm, 300 내지 600 nm 또는 400 내지 500 nm일 수 있다.
- [0043] 상기 기재가 FTO 기판인 경우, 그 면저항은 4 내지 8 Ω/cm², 바람직하게는 5 내지 7 Ω/cm², 더욱 바람직하게는 6.25 내지 6.55 Ω/cm²일 수 있다.
- [0044] 이후, 분당 5 내지 30℃, 바람직하게는 10 내지 15℃로 냉각하는 냉각 공정에서 탄소가 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체와 분리되게 되고, 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체 상에 그래핀 구조를 생성하게 된다.

- [0045] 그 다음으로, 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거하여 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성하게 된다.
- [0046] 상기 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체의 제거는 불산, 염산, 질산 및 과황산 암모늄 용액으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어진 식각액을 이용하여 행해질 수 있다.
- [0047] 이와 같이 형성된 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 구성하는 3차원 그래핀 인버스 오팔 입자 각각의 크기는 200 내지 500 nm, 바람직하게는 250 내지 450 nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 400 nm일 수 있다.
- [0048] 상기 단계 (4)에서는 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체를 $FeCl_3$ 수용액에 침지시킨 후, 가열하여 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔($\alpha-Fe_2O_3/GIO$) 구조체를 형성하게 된다.
- [0049] 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체를 $FeCl_3$ 수용액에 침지시키면 $FeOOH$ NPs/GIO가 형성되는데, 이를 가열하면 고결정성의 $\alpha-Fe_2O_3/GIO$ 가 얻어지게 된다.
- [0050] 상기 가열 온도는 300 내지 900°C, 바람직하게는 700 내지 800°C일 수 있다.
- [0051] 도 1에 본 발명에 따른 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체의 제조 방법의 일례를 모식적으로 나타낸 도면이 도시되어 있다.
- [0052] 도 1을 참조하면, 3D-GN의 제조 공정은 4단계로 나타낼 수 있다.
- [0053] 단계 (I)에서는 기재 상에 폴리스티렌(PS) 입자를 적층시킨 후, 니켈(Ni)을 전착시켜 Ni이 전착된 3차원 폴리스티렌(PS) 오팔(opal) 구조체를 형성한다. 단계 (II)에서는 PS 입자를 제거하여 3차원 니켈 인버스 오팔(3D-NIO)을 형성한다. 단계 (III)에서는 CVD를 이용하여 그래핀을 형성하고, Ni을 에칭하여 3차원 니켈 인버스 오팔 구조체를 제거함으로써, 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체(3D-GIO)를 형성한다. 단계 (IV)에서는 상기 3차원 그래핀 인버스 오팔 구조체 상에 $FeCl_3$ 를 증착하여 3차원 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔(3D- Fe_2O_3/GIO) 구조체를 형성한다.
- [0054] 이처럼 본 발명의 방법은 기재 상에 성장된 이루어진 3차원 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔(3D- Fe_2O_3/GIO) 구조체를 제조하는 독특하고 직접적인 방법을 제공한다.
- [0055] 본 발명의 방법에 따라 제조된 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔 구조체는 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극 재료로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 $\alpha-Fe_2O_3$ 그래핀 인버스 오팔 전도성 전극은 물분해 장치의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0057] **실시예**

[0058] **<그래핀 인버스 오팔(GIO)의 제조>**

[0059] 폴리스티렌(PS) 입자는 에멀전 중합법에 의해 제조하였다. 스티렌 단량체(알드리치) 5 ml, 아조비스이소부티로니트릴 개시제(알드리치) 0.125 g 및 안정화제(PVP 40k, 알드리치) 3 g은 따로 정제하지 않고 사용하였다. 제조된 PS 입자를 EtOH(5 wt%) 내에 분산시킨 후, 분산 용액을 불소-도핑된 산화주석(FTO) 기판(700 nm, PIS trading)에 1,000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하였다. 제조된 PS 나노구조의 높이는 약 5 μm 였다(도 2 참조). 이후 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (알드리치), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (알드리치) 및 H_3BO_3 (알드리치)의 혼합 용액 내에서 상기 PS 나노구조에 5 mA의 전류로, 1.25 V의 전압에서 1분 45초간 Ni을 전착시켰다. 이후, PS 나노구조는 6 시간 동안 톨루엔에 용해시켰다. 그래핀 성장을 위하여, 250°C에서 12시간 동안 트리에틸렌 글리콜(알드리치) 내에 FTO 상의 NIO를 침지하여 탄소를 침탄시켰다. 침탄된 FTO 상의 NIO를 아르곤 분위기하의 로(furnace) 내, 500°C에서 1 시간 동안 어닐링시켜 그래핀/NiO를 수득하였다. 그 다음, 과황산 암모늄 내에 그래핀/NiO를 담구어 12 시간 동안 니켈을 식각하여 GIO를 제조하였다.

[0060] < α -Fe₂O₃/GIO의 제조 >

[0061] GIO 상의 β -FeOOH NPs를 제조하기 위해, FTO 상의 GIO를 10 ml의 FeCl₃·6H₂O (25 mM) 수용액에 침지시키고, 75°C에서 1°C/분의 경사도(ramp rate)의 대류 오븐에 4시간 동안 유지시켰다. 상기 시료를 탈이온수 및 EtOH로 세정하였다. 마지막으로 β -FeOOH/GIO를 그래핀이 손상되지 않는 350°C에서 4시간 동안 가열하여 α -Fe₂O₃/GIO를 형성하고 10°C/분의 경사도로 가열하여 아르곤 분위기 하에서 750°C에서 1시간 동안 어닐링하고, 아르곤 분위기를 유지하면서 자연적으로 실온으로 냉각시켜 결정성 높은 α -Fe₂O₃/GIO를 제조하였다.

[0062] **비교예**

[0063] 상기 실시예의 프리스틴 α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃/GIO의 제조 과정 중 제조된 β -FeOOH NPs로부터 미처리(pristine) α -Fe₂O₃를 최근 보고된 문헌[Sci. Rep. 2013. 3 : 2681 (DOI: 10.1038/srep02681)]에 개시된 방법에 따라 제조하였다.

[0064] **광전기화학적 측정**

[0065] 상기 실시예에서 제조된 α -Fe₂O₃/GIO 전극의 PEC 성능을 AM 1.5 G의 정면 조명하에서 세 개의 셀 전극 시스템을 이용하여 확인하였다. Ag/AgCl 전극 및 Pt 메쉬가 기준 전극(reference electrode) 및 상대 전극(counter electrode)으로서 각각 사용되었다. 1 M NaOH 용액을 전해질로 사용하였다. 작업 전극의 노출면은 스카치 테이프(3M)를 사용하여 정확하게 0.25 cm² 값을 갖도록 제조하였다. 광전류 안정성 테스트는 1.5 V vs. RHE의 바이어스로 파쇄광 조사(10s의 광/암 주기) 하에서 생성된 광전류를 측정하는 것으로 수행하였다. 전기화학적 임피던스 분광(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 조명하에 0.5 V vs. 개방회로 포텐셜의 바이어스로 일정전위(potentiostat, Versa STAT 3, AMETEK사제)를 이용하여 100 kHz 내지 0.1 Hz의 진동수 범위에서 수행하였다.

[0066] 도 3에는 (a) 니켈 에칭 후 GIO 및 (b) α -Fe₂O₃/GIO의 주사전자현미경(SEM) 영상이 도시되어 있다.

[0067] Ni의 높은 탄소 용해도로 인하여 다층의 그래핀이 생성되었는데 이는 다른 관련 연구와 일치하는 것이다(문헌 [Lee, J.-S.; Kim, S.-I.; Yoon, J.-C.; Jang, J.-H. *ACS Nano* **2013**, 7, (7), 6047-6055] 및 [Lee, J.-S.; Ahn, H.-J.; Yoon, J.-C.; Jang, J.-H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, (22), 7938-7943] 참조). 놀랍게도, GIO 나노구조는 크게 변형되지 않았으며, 본 발명자들이 저온의 그래핀 성장 조건에서 얻은 1.4 k Ω /cm²의 전도성 및 550 nm에서의 59%의 투명도와 같은 물리화학적 특성은 1,000°C에서 성장된 그래핀과 비교하여 크게 열등하지 않았다. 또한, GIO 상에 장식된 α -Fe₂O₃의 SEM 영상이 도 3b에 나타나 있다. 여기서 우리는 직경 10 nm 미만의 α -Fe₂O₃ NPs를 목표로 하였는데, 이는 더 큰 크기의 GIO 프레임에서 비교적 적은 수의 활성 사이트를 보충하기 위하여 증가된 표면적 뿐만 아니라, 적철석 표면까지의 짧은 공극 확산 경로를 보장해 준다. α -Fe₂O₃/GIO의 표면적은 α -Fe₂O₃의 침적후 63 m²/g까지 증가하였는데, 이는 GIO의 15 m²/g 보다 네 배 더 큰 것이다(도 5 참조). FeOOH 전구체 NPs의 크기를 조절하기 위한 세부사항은 도 6을 통하여 확인할 수 있다. 도 3의 (b)를 통하여 α -Fe₂O₃/GIO가 큰 변형 없이 원래 IO 구조를 유지한다는 것을 확인할 수 있다.

[0068] 도 3의 (c) 및 (d)의 투과전자현미경(TEM) 영상은 α -Fe₂O₃/GIO에서 그래핀의 ~10층 표면상에 약 10 nm의 직경을 갖는 고밀도 α -Fe₂O₃ 나노입자를 보여준다. 도 3의 (c)의 삽입도에서 α -Fe₂O₃ 나노입자의 선택 영역 전자 회절 (SAED) 패턴은 그래핀 패턴과 중첩되는데, 이는 GIO 상에 α -Fe₂O₃ 나노입자의 침적이 일어났다는 것을 의미한다. 도 3의 (d)에서 삽입도는 (110)면에 대응되는, 2.5 Å의 격자 간격을 갖는 고결정 α -Fe₂O₃ 입자의 확대 영상을 보여준다.

- [0069] 도 7에는 (a) FTO 기판상에서 NIO (흑색선) 및 α -Fe₂O₃/GIO (적색선) 및 분말형 α -Fe₂O₃(파란색선)의 XRD 분석, 및 (b) GIO의 라만 스펙트럼이 도시되어 있다.
- [0070] GIO 표면에 NIO, GIO 및 α -Fe₂O₃ NPs의 형성은 XRD 및 라만 분석으로 확인되었다. (104), (110) 및 (300)면에 대응되는, 33.5°, 35.92° 및 64.3°에서의 α -Fe₂O₃의 세 피크(JCPDS 99-000-1511)가 α -Fe₂O₃/GIO의 XRD에 나타났다. 500°C에서 CVD에 의하여 NIO 표면에 생성된, (002)면에 대응되는 26°에서의 전형적인 그래핀 피크는, 27°에서의 FTO의 강한 피크와 중첩되어 XRD 곡선에서 검출되지 않았다. 대신에, 그래핀의 생성은 라만 데이터에 의해 입증되었다. 도 7의 (b)에서 GIO의 라만 스펙트럼은 그래핀의 약 1,350 cm⁻¹, 1,580 cm⁻¹에서의 D 및 G 밴드 그리고 2,700 cm⁻¹에서의 2D 밴드를 나타냈다. 이러한 주 피크의 명확한 출현, 0.615의 I_D/I_G 비율, 그리고 0.880의 I_{2D}/I_G 비율은 다층 그래핀의 생성을 입증하며, 저온 그래핀 성장 조건(500°C) 하에서 일어났다.
- [0071] 도 4에는 α -Fe₂O₃/GIO의 광학적 특성을 나타낸 스펙트럼이 도시되어 있으며, (a)는 확산 반사 스펙트럼이고, (b)는 UV-가시광선 스펙트럼이다.
- [0072] IO 구조에 초점을 맞춘 선행 문헌들([Kim, K.; Thiyagarajan, P.; Ahn, H.-J.; Kim, S.-I.; Jang, J.-H. *Nanoscale* **2013**, 5, (14), 6254-6260] 및 [Zhang, K.; Shi, X.; Kim, J. K.; Lee, J. S.; Park, J. H. *Nanoscale* 2013, 5, (5), 1939-1944])에서 보고된 바와 같이, 본 발명자들은 적색 스펙트럼 영역에서 열등한 저흡착 α -Fe₂O₃의 광변환 효율을 잠재적으로 개선하는 집광 메커니즘을 GIO 구조가 효과적으로 제공하였다고 가정하였다. 빔을 조사하면서 산란광의 세기를 검토하기 위하여, 도 4의 (a)에 나타낸 바와 같이 α -Fe₂O₃/GIO 및 α -Fe₂O₃의 확산 반사 스펙트럼을 측정하였다. 여기서, α -Fe₂O₃는 GIO의 표면에 침적된 것과 같은 방법에 의해 제조된 NPs로 구성된 두께 150 nm의 나노구조 콘트롤 시료이다. α -Fe₂O₃와 비교할 때, α -Fe₂O₃/GIO는 가시광선 스펙트럼(550 내지 800 nm)에서 현저하게 더 높은 확산 반사 스펙트럼을 나타내는데, 이는 흡수된 광이 수백 nm 스케일의 GIO 크기로 인하여 나노구조 내에 효율적으로 산란되었다는 것을 나타내며, 이에 따라 더 긴 광경로를 제공하게 된다. 광자 포집 GIO를 적절광 내에 도입하는 효과는 α -Fe₂O₃/GIO의 UV-소멸 스펙트럼을 광자 포집 효과가 없는 두 가지 유형의 시료와 비교하는 것에 의해 명백하게 관찰되었는데, 이는 도 4의 (b)에 나타낸 같이 기공의 작은 크기(~40nm) 기공을 포함하는 프리스틴 α -Fe₂O₃ 및 그래핀 나노폼(nanofoam)에 기인한 것이었다. α -Fe₂O₃의 전형적인 흡수 스펙트럼 및 저자에 의해 이전에 보고된 전체 스펙트럼 범위 내에서 유사한 흡수 피크값을 보여주는 150 nm 두께의 그래핀 나노폼의 흡수 스펙트럼(문헌[Lee, J.-S.; Ahn, H.-J.; Yoon, J.-C.; Jang, J.-H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, (22), 7938-7943])을 비교하면, α -Fe₂O₃/GIO는 더 긴 파장 범위(450 내지 650 nm)에서 크게 증가된 특성 흡수 스펙트럼을 보여주었다. 이는 Fe₂O₃ NPs에서의 낮은 흡수율이 α -Fe₂O₃/GIO에서 효과적으로 극복되었음을 나타내는데, 이는 광자 포획 효과를 갖는 GIO 프레임에 기인한 것일 수 있다.
- [0073] 도 8에는 α -Fe₂O₃/GIO의 광전류 거동을 보여주는 그래프가 도시되어 있으며, (a)는 UV-가시광선 및 암실 조건에서 α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃/GIO의 광전류 vs. 포텐셜이고, (b)는 UV-가시광 조명 하의 1.5V vs RHE의 바이어스에서 α -Fe₂O₃/GIO의 I-t 곡선이고, (c)는 α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃/GIO의 나이퀴스트 선도이며, (d)는 조명 하에 0.5 V vs 개방회로 포텐셜의 바이어스에서 α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃/GIO의 IPCE이다.
- [0074] 도 8의 (a)에 나타낸 바와 같이, α -Fe₂O₃/GIO의 광전류 밀도가 AM 1.5 G 시뮬레이션된 태양광 조명 하에서 포텐셜 범위 0.6 내지 2.0 V에서 측정되었다. 프리스틴 α -Fe₂O₃와 비교할 때, α -Fe₂O₃/GIO의 광전류 밀도는 크게 증가되었다. 프리스틴 α -Fe₂O₃는 1.5 vs RHE의 전압에서 1.17 mA/cm²의 광전류 밀도를 나타내었는데, 이는 기존에 알려진 프리스틴 α -Fe₂O₃의 보고된 값과 유사한 것이다(문헌[Wang, G.; Ling, Y.; Wheeler, D. A.;

George, K. E. N.; Horsley, K.; Heske, C.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* **2011**, 11, (8), 3503-3509]). α -Fe₂O₃/GIO의 최대 광전류 밀도는 1.5 V vs RHE에서 1.62 mA/cm²에 달하였으며, 이는 기존에 알려진 프리스틴 α -Fe₂O₃보다 38% 더 높은 것이고 원소-도핑된 α -Fe₂O₃와 유사한 것이다. 이러한 증가는 α -Fe₂O₃/GIO에서 이연속성 네트워크를 통한 빠른 전자 이송을 촉진시키는 3D-전도성 GIO 상에 α -Fe₂O₃ NPs가 직접적으로 접촉하는 것에 기인할 수 있다. 도 8의 (b)를 참조하면, α -Fe₂O₃/GIO의 I-t 곡선이 1.5 V에서 UV-가시광선에 대하여 10 s 온/오프 간격에서 AM 1.5의 파쇄 조명에 의해 얻어졌다. 온/오프 조명 시퀀스 동안 광전류 밀도가 갑자기 나타나고 사라지는 것은 α -Fe₂O₃로부터 GIO로의 광생성된 전자의 빠른 전도성을 의미한다. α -Fe₂O₃ 및 α -Fe₂O₃/GIO의 전기적 거동을 탐구하기 위하여, 도 8의 (c)에 나타낸 바와 같이, 1 M NaOH 전해질 및 개방 전류 전압 조건으로 100 kHz 내지 0.1Hz 주파수 범위에서 EIS 측정을 수행하였다. 고주파수 영역에서 실축(R_s) 상의 개시점은 전극 물질과 기관의 고유 저항 및 접촉 저항을 나타낸다. 중간 주파수 영역에서 반원, R_{ct}의 직경은 계면 전하 이송 저항을 의미한다. α -Fe₂O₃/GIO는 프리스틴 α -Fe₂O₃의 R_s값 109 Ω보다 더 낮은 값인 36Ω을 가지며, 이는 α -Fe₂O₃/GIO 전극이 프리스틴 α -Fe₂O₃ 전극보다 더 낮은 접촉 저항과 더 우수한 고유 전도성을 갖는다는 것을 의미한다. 이는 α -Fe₂O₃ 및 3D-네트워크 그래핀 집전체의 직접적인 단거리 접촉이 매우 유리하다는 것을 의미한다. 상기 향상은 FTO 기관상에 GIO를 직접적으로 성장시키는 본 발명의 제조 방법에 기인한 것일 수 있다. FTO 기관은 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 고온의 가열 공정 후에도 6.4 Ω/cm² ± 0.15의 낮은 면저항을 나타낸다.

표 1

750 °C (Ω/ cm ²)	FTO (Ω/ cm ²)
6.46	6.1
6.282	6.2
6.657	6.206
6.537	6.083
6.425	6.407
6.442	6.207
6.469	6.189
6.1	6.098
6.335	6.224

750 °C	총 N	평균	표준편차	합계	최소	중간 값	최대
A	9	6.41189	0.15908	57.707	6.1	6.442	6.657
FTO	총 N	평균	표준편차	합계	최소	중간 값	최대
B	9	6.19044	0.09804	55.714	6.083	6.2	6.407

[0075]

[0076]

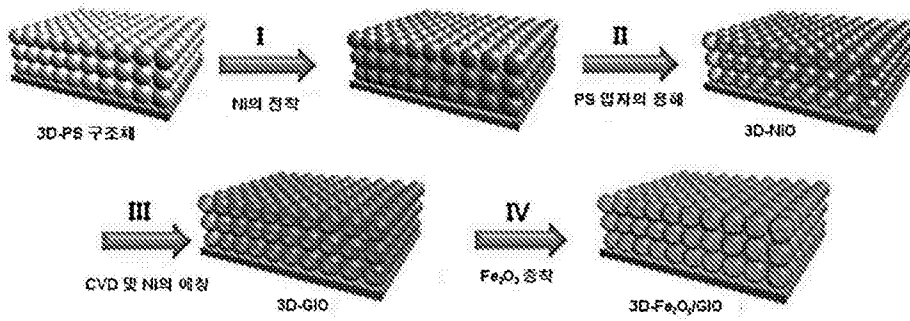
이에 더하여, 중간 주파수 영역에서 α -Fe₂O₃/GIO 반원의 직경은 α -Fe₂O₃의 직경보다 훨씬 작는데, 이는 α -Fe₂O₃/GIO가 전해질과 전극 사이의 더 유효한 전하 이송을 위한 경로를 제공해 주며 이에 따라 재결합을 더 억제시킨다는 것을 의미한다. 도 8의 (d)에서, α -Fe₂O₃/GIO의 입사되는 광자-대-전자 변환 효율 (IPCE)은 600 nm 까지 연장된 광응답 창과 함께 320 nm에서 최대값 42%를 나타낸다. 전체적으로, α -Fe₂O₃/GIO의 IPCE 값은 전형적인 α -Fe₂O₃ 전극보다 명백하게 훨씬 더 높는데, 이는 α -Fe₂O₃/GIO에서 더 많은 광자가 전류로 변환되었다는 것을 가리킨다.

[0077]

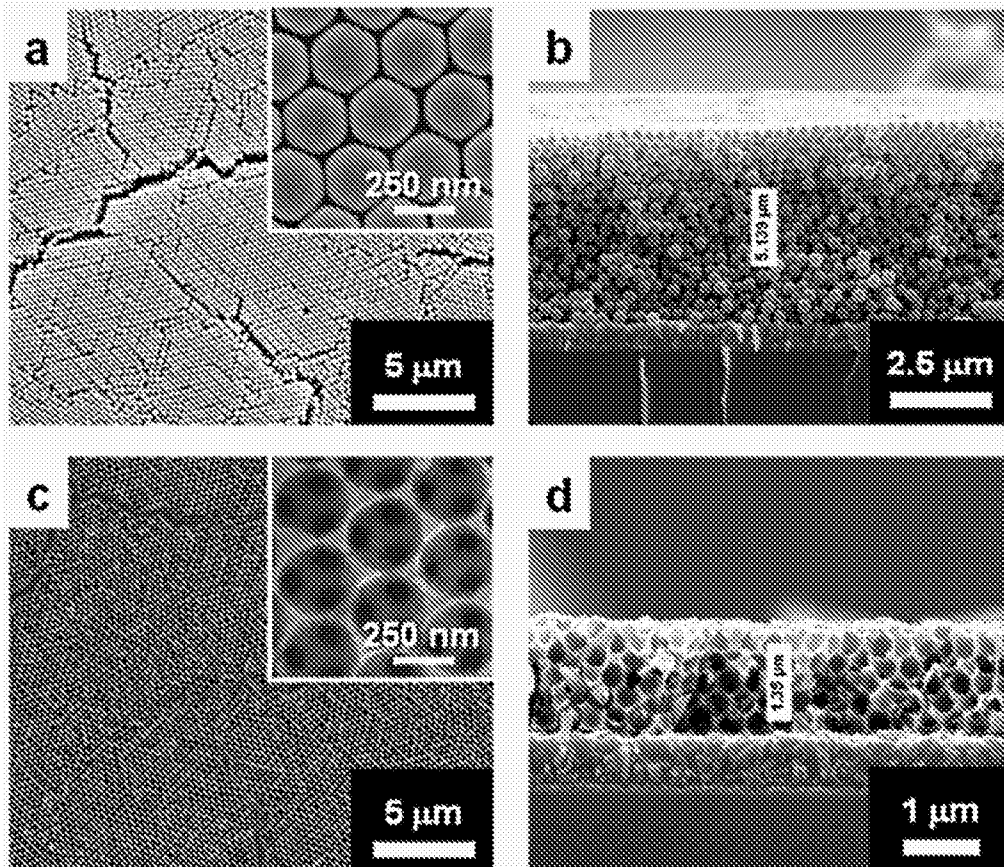
이상의 결과를 통하여, GIO와 광전극 물질을 커플링하는 것에 의해 α - Fe_2O_3 에서 낮은 확산 거리와 낮은 흡착열 문제를 충분히 해결할 수 있고, 이에 따라, α - Fe_2O_3 에 의해 생성된 물분해 광전류 밀도가 크게 향상될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 저온 조건에서 FTO 상에 직접 성장된 GIO는, 전자 양복과 광자 포획 효과를 위한 3D-전도성 네트워크를 제공한다. α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GIO}$ 는 1.5 V vs RHE에서 전형적인 α - Fe_2O_3 의 PEC 값보다 38% 더 높은 PEC 값을 나타내었다.

도면

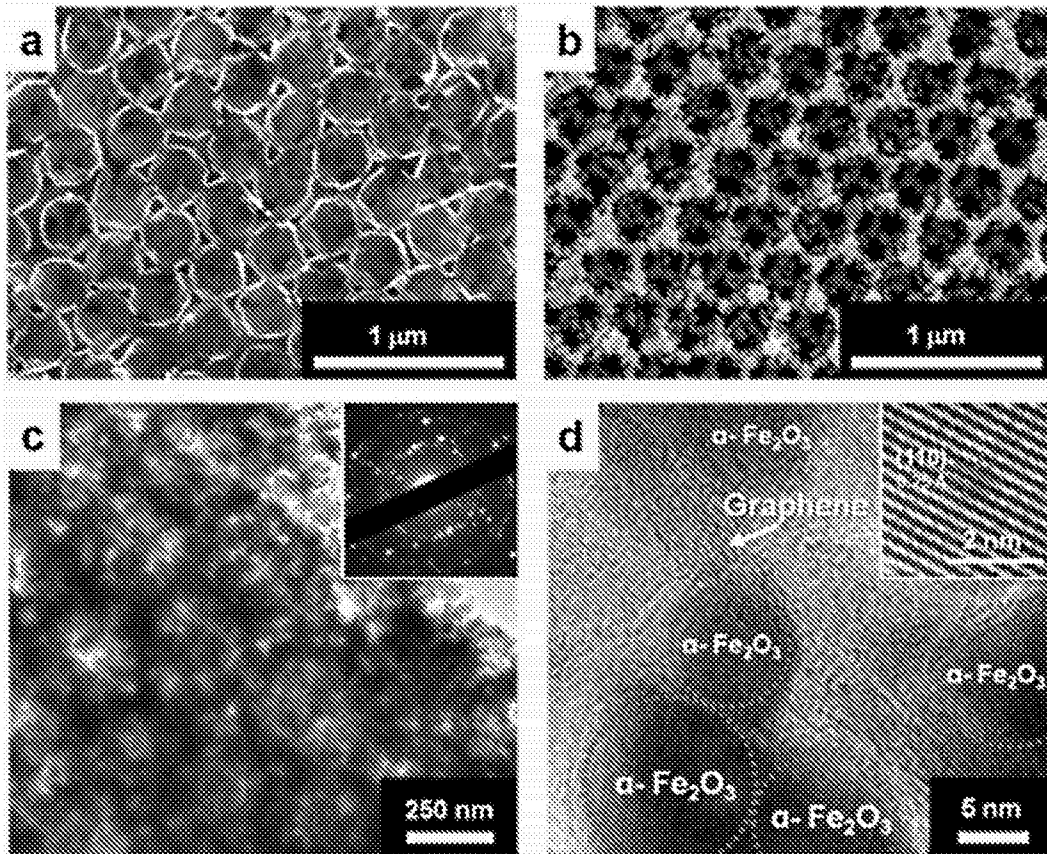
도면1



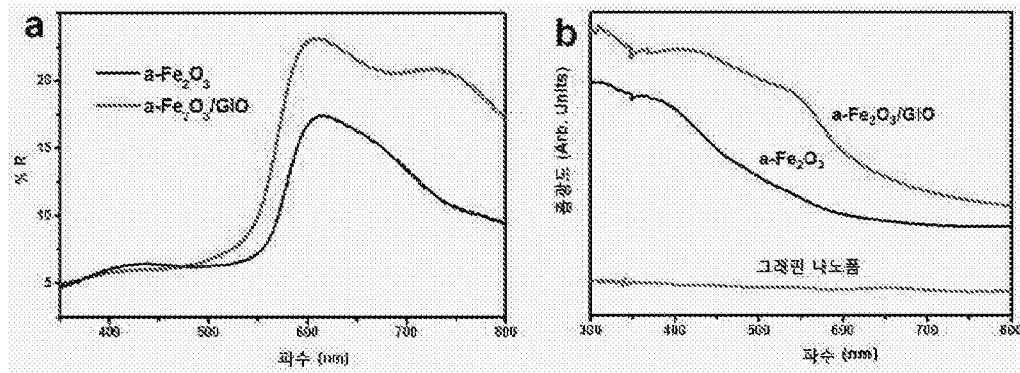
도면2



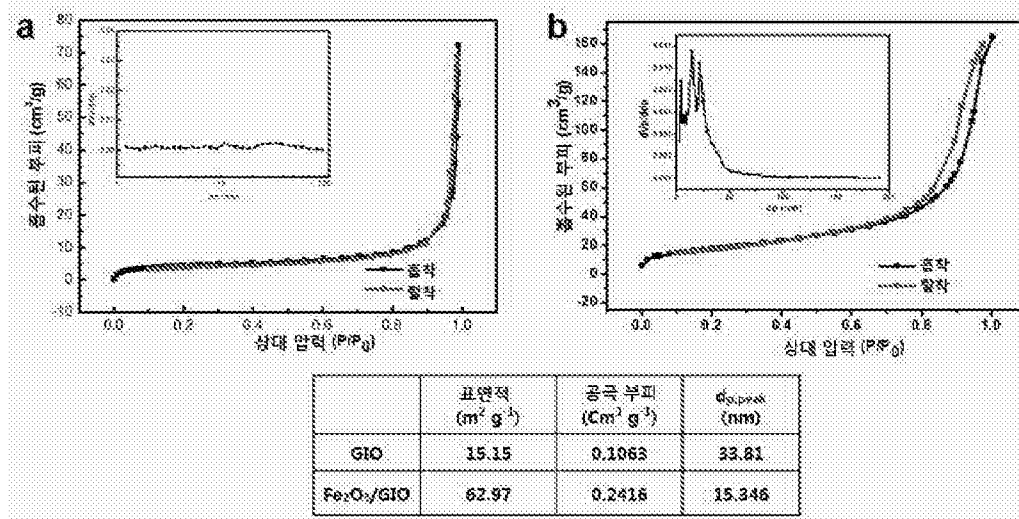
도면3



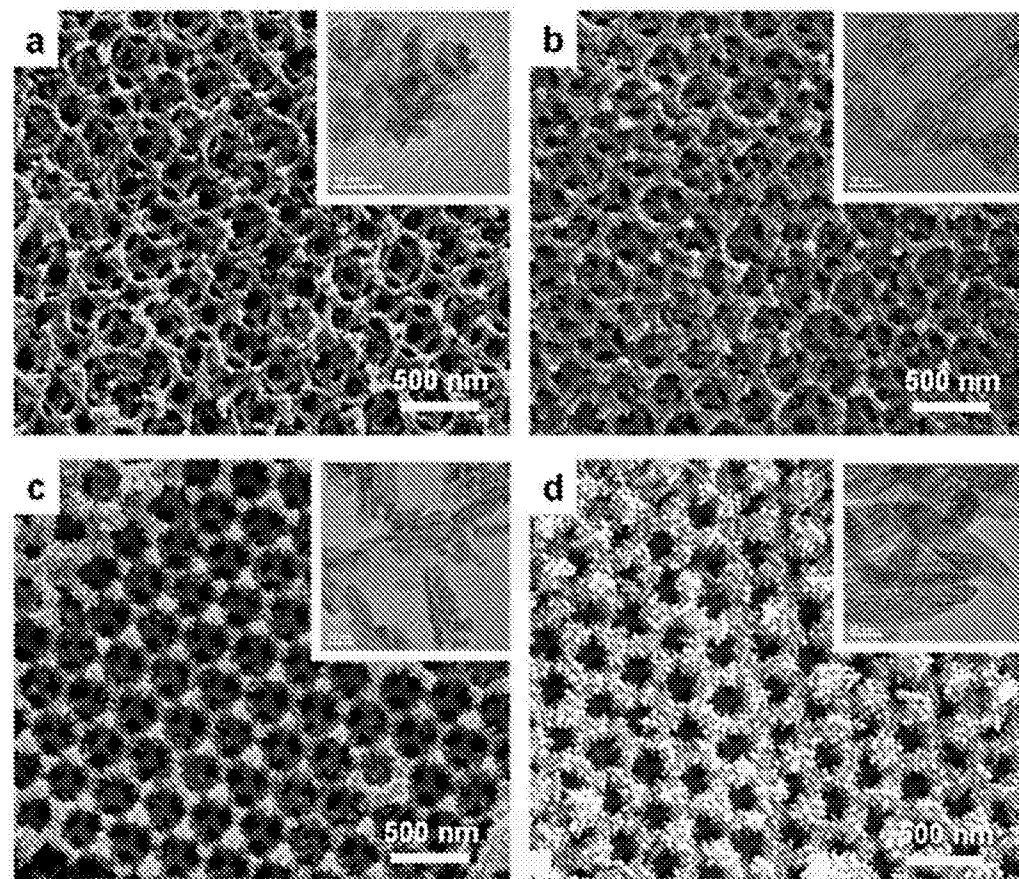
도면4



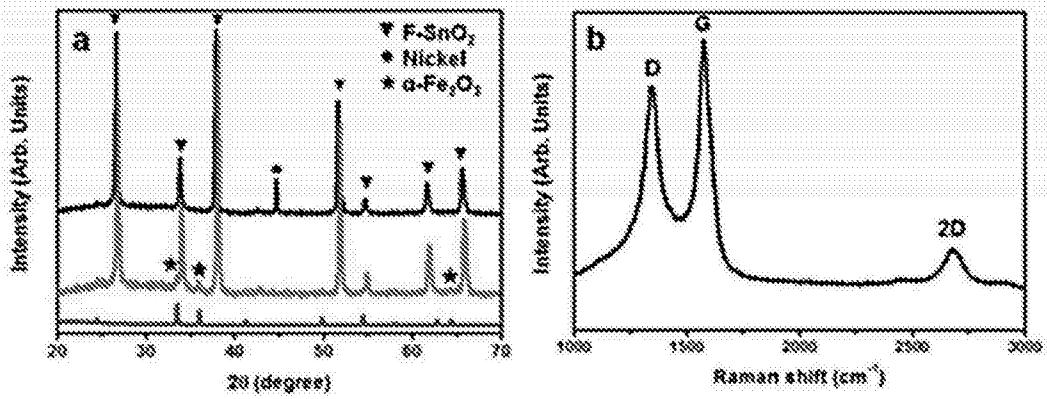
도면5



도면6



도면7



도면8

