



〈Research Article〉

양극산화로 제조된 다공성 나노구조 철 산화막의 열처리 조건에 따른 광전기화학적 성질

정동헌, 유정은*, 이기영*

인하대학교 화학·화학공학융합학과

Photoelectrochemical performance of anodized nanoporous iron oxide based on annealing conditions

Dongheon Jeong, JeongEun Yoo*, Kiyoung Lee*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 22212, Korea

(Received 21 July, 2023 ; revised 11 August, 2023 ; accepted 11 August, 2023)

Abstract

Photoelectrochemical (PEC) water splitting is one of the promising methods for hydrogen production by solar energy. Iron oxide has been effectively investigated as a photoelectrode material for PEC water splitting due to its intrinsic property such as short minority carrier diffusion length. However, iron oxide has a low PEC efficiency owing to a high recombination rate between photoexcited electrons and holes. In this study, we synthesized nanoporous structured iron oxide by anodization to overcome the drawbacks and to increase surface area. The anodized iron oxide was annealed in Ar atmosphere with different purging times. In conclusion, the highest current density of 0.032 mA/cm² at 1.23 V vs. RHE was obtained with 60 s of purging for iron oxide(Fe-60), which was 3 times higher in photocurrent density compared to iron oxide annealed with 600 s of purging(Fe-600). The resistances and donor densities were also evaluated for all the anodized iron oxide by electrochemical impedance spectra and Mott-Schottky plot analysis.

Keywords : Iron oxide; Photoelectrochemical property; Heat treatment; Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency.

1. 서 론

최근 전세계적으로 환경오염에 따른 지구온난화 등의 여러 문제가 대두되고 있고 이러한 문제 해결을 위해 친환경적인 에너지 저장 및 활용 방법 연구가 활발히 진행되고 있다. 친환경에너지 중 하나인 수소에너지는 오염물질 배출이 없고 에너지 효율이 높기 때문에 여러 분야에서 꾸준히

연구되고 있다. 수소에너지를 생산하기 위한 방법 중 광전기화학적 물분해는 수소에너지를 생산하는 과정에서 CO₂를 발생시키지 않고, 재생에너지인 태양광을 사용한다는 점에서 각광받고 있다 [1]. 1972년에 Fujishima 와 Honda 가 n-type 반도체 산화물인 TiO₂를 사용해 수전해 반응을 성공시킨 연구 결과를 발표한 이후로 여러 연구 그룹들이 다양한 전이금속 산화물을 광전기화학적 수전해에 적용하기 위한 연구를 진행하고 있다 [2-12]. 여러 전이금속 산화물 중 산화철은 독성이 없고, 빛의 가시광선 영역을 잘 흡수하여 광전

*Corresponding Author : Kiyoung Lee, JeongEun Yoo
Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Inha University
Tel: +82-31-860-7466; E-mail: kiyoung@inha.ac.kr
Tel: +82-31-860-8914; E-mail: JeongEunYoo@inha.ac.kr

기화학적 효율을 높일 수 있는 2.0 ~ 2.2 eV 정도의 밴드갭을 갖고 있으며, 높은 화학적 안정성, 넓은 광 파장 흡수 범위, 가격이 저렴하다는 장점이 있다[13-17]. 그러나 산화철은 전자-정공간의 재결합률이 높고 정공 확산거리가 짧아 낮은 광전기화학적 효율을 보인다[13, 16-20]. 광전기화학적 효율은 산화철을 다양한 산소생성반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 촉매들과 함께 사용하거나, 다른 원소와의 이종 접합을 통해 증가시킬 수 있다 [21-24]. 또한 산화철을 나노구조화 할 경우, 소수 캐리어의 확산길이 단축과 비표면적의 증가로 인해 높은 광전기화학적 효율을 얻을 수 있다[21, 25]. 나노구조를 가지는 산화철은 sol-gel, 전기증착법, spray pyrolysis, 수열합성법, magnetron sputtering 그리고 전기화학적 양극산화법으로 제조 가능하다[21, 26-31]. 그 중 전기화학적 양극산화법은 넓은 표면적 형성, 저렴한 가격, 짧은 제조시간 및 균일한 나노구조 형성을 할 수 있어 나노구조를 만들기에 가장 좋은 방법으로 여겨진다[21]. 전기화학적 양극산화를 통해 제조된 산화막은 일반적으로 비정질 구조이며, 결정질 형태로 전환하기 위해서는 열처리가 필요하다[15, 32, 33]. 산화철을 열처리하여 광전극을 만들 때 기체의 종류나 온도 등의 실험조건에 따라 광전기화학적 효율이 달라진다[34-36]. 일반적으로 600 °C ~ 700 °C의 높은 온도에서 열처리하면 산화철 내에서 hematite 구조의 비율이 높아져 광전기화학적 효율이 좋다고 알려져 있지만, 그보다 낮은 400 °C에서 열처리를 하게 되면 적절한 효율과 함께 제조가격이 낮아지며 에너지 절감 효과를 얻을 수 있다[36, 37]. 본 연구에서는 다공성 나노구조를 갖는 철 산화막을 전기화학적 양극산화법으로 제조하고, 400 °C 온도에서 Ar 가스의 퍼징 시간을 다양하게 적용하여 산화철 광전극의 광반응 효율을 광전변환효율(Incident Photon to electron Conversion Efficiency, IPCE), 복합저항(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), Mott-Schottky 분석 등의 광전기화학적 분석을 통해 연구하였다.

2. 실험방법

Fe 포일 (0.25mm thickness, 99.99 %, Alfa Aesar)을 1.2 cm × 1.5 cm 크기로 자른 후 아세톤, 에탄올에서 각각 10분 동안 초음파를 이용

하여 세척하고, 질소 가스로 건조하였다. 양극산화에 사용한 전해질은 Ethylene glycol (99.5 %, JUNSEI)에 0.2 M NH₄F (≥98.0 %, SIGMA-ALDRICH)와 3 vol% H₂O를 혼합하여 제조되었다. 양극산화는 Pt를 상대전극으로 하는 2-전극 시스템이 사용되었고 작업전극과 상대전극 사이의 거리는 1.5 cm로 유지되었다. 양극산화 시 온도는 상온에서 직류 전원공급 장치 (EX300-4, ODA)를 사용하여 50 V의 정전압을 인가하면서 진행하였다. 전류밀도는 디지털 멀티미터 (model 2000, KEITHLEY)로 측정되었다. 양극산화된 철 산화물은 에탄올로 세척 후 질소 가스로 건조하였다. 건조된 철 산화물은 튜브 퍼니스에서 승온 온도 4.5 °C/min으로 400 °C에서 40분간 열처리하였다. 열처리 전 유량조절기 (MR-300, MJ Technics)를 이용하여 Ar 기체를 500 sccm으로 퍼징하였고, 열처리동안 20 sccm로 일정하게 조절하였다. 퍼징 시간을 각각 10 초, 30 초, 60 초, 300 초, 600 초로 다르게 진행하였다. 이 때, 샘플의 이름을 퍼징 시간에 따라 Fe-10, Fe-30, Fe-60, Fe-300, Fe-600으로 명명하였다. 열처리된 철 산화물의 표면 구조, 단면의 형태 및 산화막의 두께를 확인하기 위해 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Hitachi, S-4300)을 이용하여 분석하였고, 결정구조를 X-선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD, PANalytical)으로 분석하였다.

광전기화학적 특성은 태양광 모사장치 (100 mW/cm², Xe 램프)의 빛을 1 sun 조건에서 0.785 cm²의 철 산화물 시료에 조사하며 측정되었고 potentiostat (Biologics, SP-150)을 사용하여 -0.5 V에서 0.7 V (vs. Ag/AgCl)까지 선형 주사전위법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 측정하였다. Mott-Schottky 분석은 빛이 없는 조건에서 -1 V에서 1 V (vs. Ag/AgCl)까지 10 kHz의 주파수에서 수행하였다. 이때, 기준 전극으로 3M KCl의 Ag/AgCl, 상대 전극으로 Pt plate, 전해질로 1.0 M KOH 용액을 사용하는 3-전극 시스템이 사용되었다. 복합저항측정 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 분석은 진폭은 10 mV, 주파수는 100 kHz에서 10 mHz, 전압은 0.287 V (vs. Ag/AgCl)에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

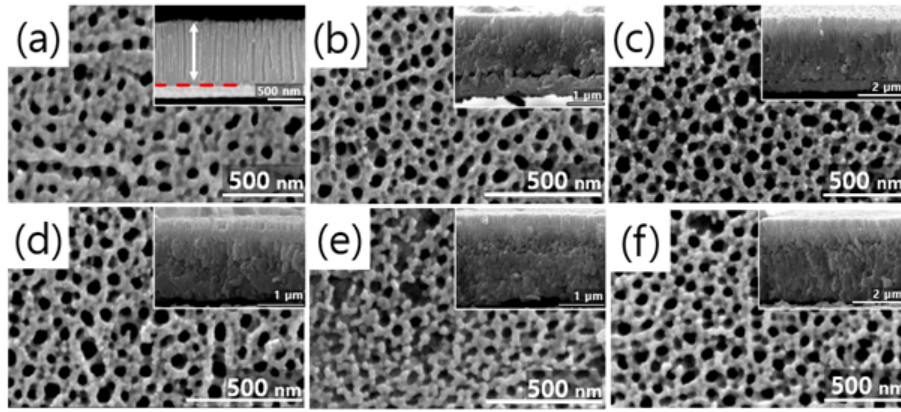


Fig. 1. Top and cross-sectional SEM images of anodic iron oxide; (a) before, and (b–f) after annealing at Ar atmosphere for different purging times of (b) 10 s, (c) 30 s, (d) 60 s, (e) 300 s and (f) 600 s.

Fig. 1의 SEM 사진들은 서로 다른 퍼징 조건에서 열처리된 철 산화막의 표면 및 단면을 보여준다. 모든 철 산화막의 표면에는 다공성 나노구조가 고르게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 1 (a)는 열처리 되기 전의 양극산화된 철 산화막으로, 다공성 나노구조의 길이는 약 820 nm였다. Fig. 1 (b–f)는 철 산화막을 서로 다른 퍼징 시간 조건에서 열처리한 결과이다. 철 산화막의 다공성 나노구조 길이는 열처리 후 철 산화막의 다공성 나노구조 형태 아래에 열 산화막이 생성으로 인해 약 2~3 μm 로 열처리를 하기 전의 철 산화막보다 길이가 길어진 것을 확인할 수 있다.

열처리된 철 산화물의 결정구조는 X-선 회절 분석법 (XRD)으로 분석되었다(Fig. 2). 양극산화하지 않은 철 포일은 44.5° (110), 65° (200) 2개의 2θ 피크가 존재한다. 일반적으로 양극산화된 철 산화물은 비정질이므로 XRD 분석으로 검출할 수 없다[36]. 양극산화 후 열처리된 철 산화물은 그보다 더 많은 피크를 보이는데, 퍼징 시간과 관계없이 44.5° 에서 보이는 (110) 피크는 없어졌고 65° 에서 보이는 (200) 피크는 모든 철 산

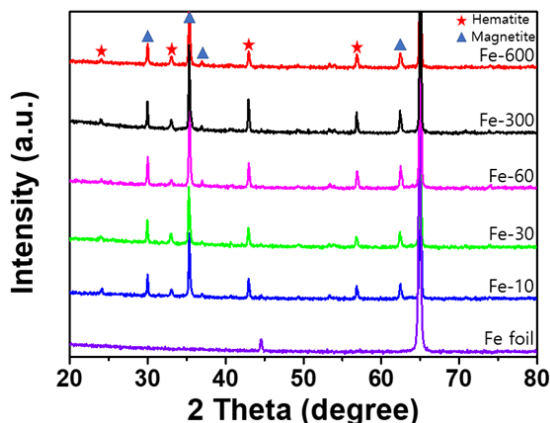


Fig. 2. XRD patterns of Fe foil and anodized iron oxide layers after annealing in Ar atmosphere at different purging times of 10 s, 30 s, 60 s, 300 s, and 600 s.

화물에서 나타난다. 철 산화물은 크게 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)와 Fe_3O_4 (magnetite)의 두 가지 구조의 결정상으로 존재한다. 열처리된 모든 철 산화물은 hematite와 magnetite 피크를 동시에 갖고 있다. Hematite의 XRD 패턴은 24.2° , 33.2° , 43.5° , 57.7° 로 이는 각각 (012), (104), (113), (211) 결정면을 나타낸다. Magnetite의 XRD 패턴은 30.1° , 35.4° , 37° , 62.5° 와 같은 피크를 나타내고 각각 (114), (122), (204), (440) 결정면을 의미한다. 이를 통해 비정질인 양극산화된 철 산화물은 열처리를 통해 결정화가 가능하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3 (a)는 열처리된 철 산화막의 광전류밀도를 태양광 모사장치 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, Xe 램프)를 이용하여 측정된 LSV 결과를 나타낸다. LSV 측정 시 사용된 셀은 1 M KOH의 전해질, Pt 상대전극, Ag/AgCl (3 M KCl)의 기준전극으로 구성되었다. Ag/AgCl의 기준전극으로 측정된 값들은 Nernst 공식을 사용하여 가역 수소 전극(RHE)으로 전환하여 나타내었다.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0 + 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

식 (1)에서 E_{RHE} 는 RHE로 변환된 전압, $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 는 실험으로 측정된 전압, $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ 는 Ag/AgCl (3 M KOH)의 기준전극이 25°C 에서 가지는 전압으로써 0.209 V의 값을 가진다. 광전류밀도 측정 결과 Fe-60 샘플이 1.23 V vs. RHE에서 $0.032 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 가장 높은 광전류밀도를 보이는 것을 확인하였다. 이는 Fe-300 샘플보다 약 2.9배가량 높고 Fe-600 샘플보다 약 3배가량 높은 광전류밀도이다.

샘플의 광전류밀도와 donor 밀도와의 연관성을

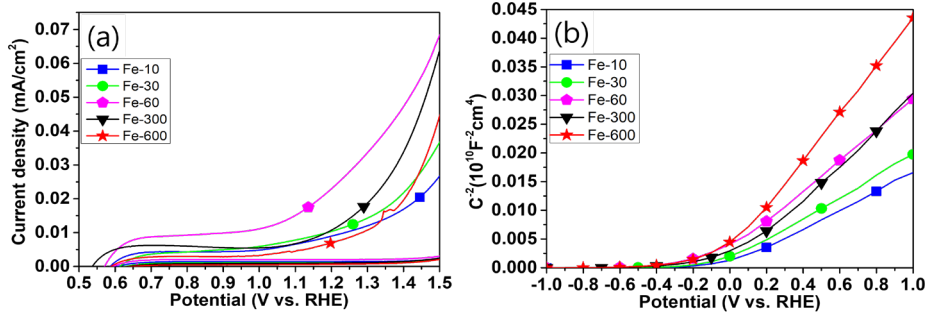


Fig. 3. (a) LSV curves under light (100 mW/cm², Xe Lamp) and (b) Mott-Schottky plots measured at 1.23 V vs. RHE at dark condition for anodic iron oxide layers purged for different times of 10 s, 30 s, 60 s, 300 s, and 600 s.

조사하기 위해 Mott-Schottky 분석을 수행하였고, 이를 Fig. 3 (b)에 나타내었다. Donor 밀도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$N_d = \frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0} \left[\frac{d(1/c^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (2)$$

식 (2)에서 e₀는 전자의 전하량 (1.60 × 10⁻¹⁹ C), ε는 산화철의 유전상수 (80), ε₀는 진공유전율 (8.85 × 10⁻¹² Fm⁻¹), 그리고 C는 각각의 전압에서의 전기화학적 임피던스로부터 도출된 정전용량을 나타낸다. 표 1에서 위 식을 이용하여 구한 각각의 산화철들의 donor 밀도를 나타내었다 (Table 1). 먼저, Mott-Schottky 그래프에서 (Fig. 3b) 5개의 샘플들을 전부 정비례하게 그려지는 것을 알 수 있는데 이는 5개의 샘플들이 전부 전자를 주 캐리어로 사용하는 n형 반도체라는 것을 나타낸다. Fe-60 샘플의 donor 밀도가 1.72

× 10²⁰ cm⁻³로 가장 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었고, 이는 1.21 × 10²⁰ cm⁻³의 donor 밀도를 가지는 Fe-600 샘플보다 약 1.7배 정도 높은 값이다. 일반적으로 열처리된 산화철은 donor 밀도가 클수록 더 많은 전자들이 전도에 사용될 수 있기 때문에, 산화철에 전압이 인가되면 전자가 더 쉽게 이동할 수 있고 이는 광전류밀도를 높이는 결과를 가져온다[37].

Fig. 4 (a)는 열처리된 철 산화막의 전기화학적 저항을 확인하기 위해 EIS를 측정하여 Nyquist plot으로 나타내었다. Fe-60 샘플의 반원 및 저항 값이 다른 샘플들과 비교했을 때 가장 작았다. 반원의 반경은 전하 전달 저항을 나타내므로, 반원이 작을수록 전하 전달 저항이 작다는 것을 알 수 있다. 전하 전달 저항이 작다는 것은 R₂ 값이 작다는 것을 의미하고 전극 표면에서 전해질과 전극사이의 전하의 이동이 쉽다는 것을 나타낸다. 철 산화물 샘플 중 Fe-60이 가장 작은 전하 전달 저항

Table 1. Photocurrent densities, donor densities and charge transfer resistances of the anodic iron oxide layers with different purging times of 10 s, 30 s, 60 s, 300 s, and 600 s.

Sample	Fe-600	Fe-300	Fe-60	Fe-30	Fe-10
current density (1.23 V vs RHE) (mA/cm ²)	0.01	0.017	0.032	0.013	0.011
N _d (cm ⁻³)	1.21 × 10 ²⁰	1.72 × 10 ²⁰	1.75 × 10 ²⁰	1.54 × 10 ²⁰	1.24 × 10 ²⁰
R _{ct} (kΩ)	11.7	5.77	4.23	11.68	19.3

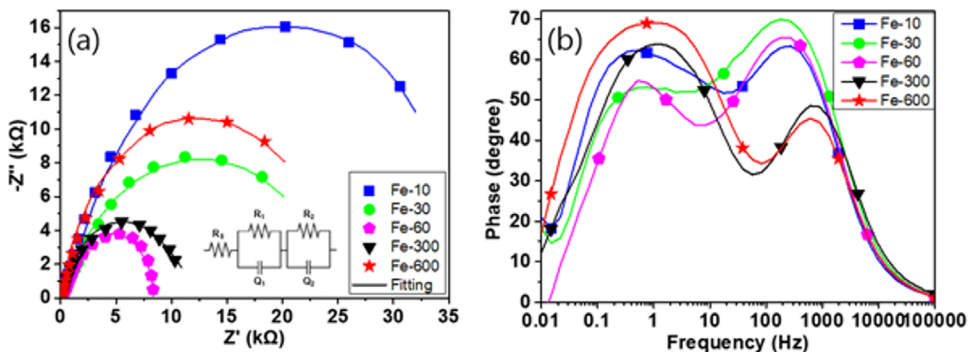


Fig. 4. (a) EIS Nyquist plots and (b) EIS Bode plots measured under light (100 mW/cm², Xe lamp) at 1.23 V vs RHE for the anodic Fe₂O₃ layers purged for different times of 10 s, 30 s, 60 s, 300 s, and 600 s.

(4.23 k Ω)을 보인다 (Table 1). 이는 높은 광전류 밀도 및 donor 밀도를 나타내었던 LSV 및 Mott-Schottky 실험 결과값과 일치한다. 즉, n형 반도체인 산화철에서 주 캐리어인 전자는 donor 밀도가 높을수록 전도성으로 인해 철 산화물 내부에서 빠르게 이동하여 여기된 정공과의 재결합률을 줄이고, 이는 광전류 밀도의 증가를 가져온다[37].

Fig. 4 (b)는 위의 EIS 측정값을 사인파 섭동에 관한 시스템의 주파수 응답을 나타내는 Bode plot으로 보여준다. 5개의 샘플이 전부 0.3 ~ 1.1 Hz에서 피크가 나타났고, Fe-10, Fe-30, Fe-60 샘플은 185 ~ 274 Hz에서, Fe-300과 Fe-600 샘플은 601 ~ 603 Hz에서 피크가 나타났다. 각각의 샘플들이 가지는 2개의 피크 중 낮은 주파수를 가지는 피크는 철 산화물 표면과 전해질 계면 사이의 전하 전달속도를 나타내고, 높은 주파수를 가지는 피크는 철 산화물 내부에서의 전하 전달속도를 나타낸다. 철 산화물 표면과 전해질 계면 사이의 전하 전달속도가 철 산화물 내부에서의 전하 전달속도보다 빠르다면 반대의 경우보다 전체 산화철에서의 전하 이동속도가 느리다는 것을 의미한다. 따라서, Fe-10, Fe-300, Fe-600 샘플이 다른 샘플들보다 전하 이동속도가 더 느리고, 이는 더 작은 전류 밀도와 donor 밀도를 가진다는 것을 나타낸다[38]. Fig. 4 (a), (b)를 종합해 봤을 때 Fe-60 샘플의 전하 전달속도가 제일 빠르고, 가장 작은 전하 이동저항을 갖는다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화법을 이용하여 다공성 구조의 철 산화막을 제조하고, 퍼징 시간을 조절하여 양극산화된 철 산화막을 열처리하였다. 열처리된 철 산화막의 두께는 2~3 μm 로 열처리하기 전보다 산화막의 두께가 두꺼워졌고, 이는 퍼징 시간과는 관계가 없다는 것을 SEM을 통해 확인하였다. LSV 분석을 통해 산화철 샘플 중 Fe-60 샘플의 광전류밀도 값이 가장 크고 이는 Fe-10과 Fe-600 샘플보다 각각 2.9배, 3배 높다는 것을 확인하였다. 광전류밀도는 철 산화물의 donor 밀도값이 클수록 더 높게 나타났고 Nyquist plot, bode plot 과 Mott-Schottky 분석결과, 가장 큰 광전류밀도 값을 갖는 Fe-60 샘플이 donor 밀도가 가장 크고, 전하 전달 속도와 전하 이동 저항에서도 가장 우수

한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 산화철의 광전류밀도를 증가시키기 위해서는 먼저 다공성 나노구조를 만들어 산화철 전극의 표면적을 높이고 열처리시 적절한 퍼징 시간을 확보하여 donor 밀도와 전하 전달속도를 증가 및 전하 이동 저항 감소가 필요하다는 것이 본 연구를 통하여 확인되었다.

Acknowledgement

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 2021202080023C)

References

- [1] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar water splitting cells, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6446-6473.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [3] E. Park, S.S. Patil, H. Lee, V.S. Kumbhar, K. Lee, Photoelectrochemical H₂ evolution on WO₃/BiVO₄ enabled by single-crystalline TiO₂ overlayer modulations, *Nanoscale*, 13 (2021) 16932-16941.
- [4] L.R. Nagappagari, S.S. Patil, J. Lee, E. Park, Y. Yu, K. Lee, Enhanced photoelectrochemical activity using NiCo₂S₄/spaced TiO₂ nanorod heterojunction, *Ceramics International*, 48 (2022) 920-930.
- [5] L.R. Nagappagari, J. Lee, H. Lee, B. Jeong, K. Lee, Energy and environmental applications of Sn⁴⁺/Ti⁴⁺ doped α -Fe₂O₃@Cu₂O/CuO photoanode under optimized photoelectrochemical conditions, *Environmental Pollution*, 271 (2021) 116318.
- [6] M. Kim, N. Shin, J. Lee, K. Lee, Y. Kim, J. Choi, Photoelectrochemical water oxidation in anodic TiO₂ nanotubes array: Importance of mass transfer, *Electrochem. Commun.*, 132 (2021) 107133.
- [7] V.S. Kumbhar, H. Lee, J. Lee, K. Lee,

- Interfacial growth of the optimal BiVO₄ nanoparticles onto self-assembled WO₃ nanoplates for efficient photoelectrochemical water splitting, *Journal of Colloid and Interface Science*, 557 (2019) 478–487.
- [8] Y. Choi, H. Lee, V.S. Kumbhar, Y. Choi, J. Kim, K. Lee, Enhancement of photoelectrochemical properties with α -Fe₂O₃ on surface modified FTO substrates, *Ceramics International*, 46 (2020) 20012–20019.
- [9] A. J. Cowan, W. Leng, P.R. Barnes, D.R. Klug, J. Durrant, Charge carrier separation in nanostructured TiO₂ photoelectrodes for water splitting, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 8772–8778.
- [10] K.R.R. Gil, C. Wiggernhorn, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis, Comparison between the quantum yields of compact and porous WO₃ photoanodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14947–14957.
- [11] W. Lin, T. Chang, Y. Lu, T. Sato, M. Sone, K. Wei, Y. Hsu, Supercritical CO₂-assisted electrochemical deposition of ZnO mesocrystals for practical photoelectrochemical applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25596–25603.
- [12] C. X. Guo, Y. Dong, H. B. Yang, C. M. Li, Graphene quantum dots as a green sensitizer to functionalize ZnO nanowire arrays on F-doped SnO₂ glass for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 997–1003.
- [13] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. Su, B. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horizons*, 1 (2016) 243–267.
- [14] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes, *ChemSusChem*, 4 (2011) 432–449.
- [15] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Gratzel, Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 7436–7444.
- [16] H.E. Prakasam, O.K. Varghese, M. Paulose, G.K. Mor, C.A. Grimes, Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4285.
- [17] M. Rioult, D. Stanesco, E. Fonda, A. Barbier, H. Magnan, Oxygen vacancies engineering of iron oxides films for solar water splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 7482–7490.
- [18] J.H. Kennedy, K.W. Frese, Photooxidation of water at α -Fe₂O₃ electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 125 (1978) 709.
- [19] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, J. Zhang, Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ semiconductor nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 770–776.
- [20] R. Gardner, F. Sweett, D. Tanner, The electrical properties of alpha ferric oxide—II.: Ferric oxide of high purity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963) 1183–1196.
- [21] S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, M. Misra, Water photooxidation by smooth and ultrathin α -Fe₂O₃ nanotube arrays, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 3048–3055.
- [22] A. Samanta, S. Das, S. Jana, Doping of Ni in α -Fe₂O₃ nanoclews to boost oxygen evolution electrocatalysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 12117–12124.
- [23] Y. Gao, N. Zhang, C. Wang, F. Zhao, Y. Yu, Construction of Fe₂O₃@CuO heterojunction nanotubes for enhanced oxygen evolution reaction, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2019) 666–674.

- [24] S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen, J. Z. Zhang, Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: rational materials design and charge carrier dynamics, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 2744–2775.
- [25] S. C. Warren, K. Voitchovsky, H. Dotan, C. M. Leroy, M. Cornuz, F. Stellacci, C. Hébert, A. Rothschild, M. Grätzel, Identifying champion nanostructures for solar water-splitting, *Nature Materials*, 12 (2013) 842–849.
- [26] P. S. Shinde, A. Annamalai, J. Y. Kim, S. H. Choi, J. S. Lee, J. Jang, Fine-tuning pulse reverse electrodeposition for enhanced photoelectrochemical water oxidation performance of α -Fe₂O₃ photoanodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 5281–5292.
- [27] L. Xi, P. S. Bassi, S. Y. Chiam, W. F. Mak, P. D. Tran, J. Barber, J. S. C. Loo, L. H. Wong, Surface treatment of hematite photoanodes with zinc acetate for water oxidation, *Nanoscale*, 4 (2012) 4430–4433.
- [28] J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, J. W. Jang, J. Kubota, K. Domen, J. Lee, Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting, *Scientific Reports*, 3 (2013) 2681.
- [29] H. J. Ahn, A. Goswami, F. Riboni, S. Kment, A. Naldoni, S. Mohajernia, R. Zboril, P. Schmuki, Hematite photoanode with complex nanoarchitecture providing tunable gradient doping and low onset potential for photoelectrochemical water splitting, *ChemSusChem*, 11 (2018) 1873–1879.
- [30] S. Kment, P. Schmuki, Z. Hubicka, L. Machala, R. Kirchgeorg, N. Liu, L. Wang, K. Lee, J. Olejnicek, M. Cada, Photoanodes with fully controllable texture: the enhanced water splitting efficiency of thin hematite films exhibiting solely (110) crystal orientation, *ACS Nano*, 9 (2015) 7113–7123.
- [31] S. Kment, Z. Hubicka, J. Krysa, D. Sekora, M. Zlamal, J. Olejnicek, M. Cada, P. Ksirova, Z. Remes, P. Schmuki, On the improvement of PEC activity of hematite thin films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 344–350.
- [32] Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires, *Angewandte Chemie*, 124 (2012) 4150–4155.
- [33] S. Grigorescu, C. Y. Lee, K. Lee, S. Albu, I. Paramasivam, I. Demetrescu, P. Schmuki, Thermal air oxidation of Fe: rapid hematite nanowire growth and photoelectrochemical water splitting performance, *Electrochemistry Communications*, 23 (2012) 59–62.
- [34] J. Moir, N. Soheilnia, K. Liao, P. O'Brien, Y. Tian, K. S. Burch, G. A. Ozin, Activation of ultrathin films of hematite for photoelectrochemical water splitting via H₂ treatment, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1557–1567.
- [35] M. Li, J. Deng, A. Pu, P. Zhang, H. Zhang, J. Gao, Y. Hao, J. Zhong, X. Sun, Hydrogen-treated hematite nanostructures with low onset potential for highly efficient solar water oxidation, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 6727–6733.
- [36] Y. Makimizu, N. T. Nguyen, J. Tucek, H. J. Ahn, J. Yoo, M. Poornajar, I. Hwang, S. Kment, P. Schmuki, Activation of α -Fe₂O₃ for Photoelectrochemical Water Splitting Strongly Enhanced by Low Temperature Annealing in Low Oxygen Containing Ambient, *Chemistry A European Journal*, 26 (2020) 2685–2692.
- [37] Y. Makimizu, J. Yoo, M. Poornajar, N. T. Nguyen, H. J. Ahn, I. Hwang, S. Kment, P. Schmuki, Effects of low oxygen annealing on the photoelectrochemical water splitting properties of α -Fe₂O₃, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 1315–1325.
- [38] F. Malara, A. Minguzzi, M. Marelli, S.

Morandi, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Naldoni, α -Fe₂O₃/NiOOH: an effective heterostructure for photoelectrochemical

water oxidation, ACS Catalysis, 5 (2015) 5292-5300.