



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0028808  
(43) 공개일자 2022년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 27/04 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)  
C25B 1/04 (2022.01) C25B 11/04 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 27/04 (2013.01)  
B01J 35/004 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0110334  
(22) 출원일자 2020년08월31일  
심사청구일자 2020년08월31일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
손알로이시우스  
서울특별시 서대문구 모래내로 151, 101동 1010호  
(남가좌동, 디앰씨엘가)  
이진호  
경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 숲속로 27,  
606동 1301호 (숲속마을주공6단지아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인(유한)아이스스

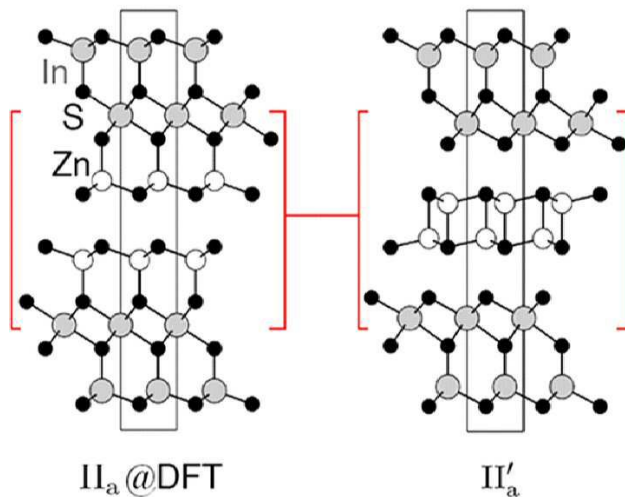
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 신규한 구조의 육방정계 삼원 황화물 및 이를 포함하는 광촉매

(57) 요약

본 발명은 물 분해 반응에서 음극활물질로 활용될 수 있는 신규한 구조의 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  및 이를 포함하는 광촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물은 종래의  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 와 다른 에너지적으로 안정한 구조를 가지며, 반도체적 특성을 나타내어 광촉매적 특성이 우수하므로, 물 분해 수소 발생 반응의 광촉매로 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**C25B 1/04** (2022.01)

**C25B 11/04** (2022.01)

(72) 발명자

**이태훈**

서울특별시 마포구 만리재로 105, 1103호 (공덕동)

**장우선**

서울특별시 강남구 일원로 127, 107동 201호 (일원동, 가람아파트)

**황우현**

서울특별시 서초구 바우피로43길 23, 101호 (양재동, 양재테크노2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019012810
과제번호	2018-11-1949
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (1위탁)나노물질 분석용 분광학 시뮬레이션 플랫폼 개발 (2단계)(1/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083828
과제번호	2018M3D1A1058924
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	인공 공감각 무기 일렉트로닉스 소재 디스커버리
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 결정 구조로,

단위 셀(unicell)이 2개의 S-In-S-In-S층과 1개의 S-Zn-Zn-S층으로 구성되고,

상기 1개의 S-Zn-Zn-S층은 2개의 S-In-S-In-S층 사이에 배치되는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 S-In-S-In-S층과 S-Zn-Zn-S층은 반 데르 발스(van der Waals) 힘에 의해 결합되는 것을 특징으로 하는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 3

상기 육방정계 삼원 황화물은 공간군이  $P\bar{3}m1$ 인 것을 특징으로 하는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 육방정계 삼원 황화물은 분말 X선 회절(XRD) 분석에서 (005), (006), (102), (107) 및 (110) 면을 포함하는 X-선 회절 피크를 나타내는 것을 특징으로 하는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 육방정계 삼원 황화물은 계산된 생성 에너지(calculated formation energy)가  $-4.19\text{eV/f.u.}$ 인 것을 특징으로 하는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 육방정계 삼원 황화물은 광학 밴드 갭(band gap) 에너지가 2.45 내지 2.55 eV인 것을 특징으로 하는, 육방정계 삼원 황화물.

#### 청구항 7

제 1 항에 따른 육방정계 삼원 황화물을 포함하는, 광촉매.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 광촉매는 물 분해 반응용 촉매인 것을 특징으로 하는, 광촉매.

#### 청구항 9

제 7 항에 따른 광촉매를 수소 발생 광전극으로 포함하는, Z-Scheme 시스템.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 Z-Scheme 시스템은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$  및  $\text{WO}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 광촉매를 산소 발생 광전극으로 포함하는 것을 특징으로 하는, Z-Scheme 시스템.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 물 분해 반응에서 음극활물질로 활용될 수 있는 신규한 구조의 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  및 이를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 화석연료의 꾸준한 사용증가로 고갈되어가는 에너지자원을 대체하기 위한 새로운 에너지원의 개발이 중요하게 인식되고 있다. 특히 무한한 에너지원으로 평가되고 있는 태양에너지를 상업적인 공정을 통하여 일상생활에 활용하고자 하는 연구가 최근들어 매우 활발하게 진행되고 있다. 태양에너지는 화석연료의 사용으로부터 발생하는 환경오염을 방지할 수 있는 큰 장점이 있지만, 화석연료에 비하여 현저하게 떨어지는 에너지 전환효율과 낮은 경제성으로 인하여 상업적 적용이 매우 미미한 상태에 있다고 할 수 있다. 태양에너지의 활용은 크게 전기에너지로 변환하는 태양전지 재료와 화학에너지로 변환하는 광촉매 재료의 개발을 통하여 가능하다.

[0003] 광촉매 반응은 크게 두 가지로 구분이 될 수 있는데, 산소의 존재 하에서 비가역적으로 이루어지는 유기물 분해 반응과 물을 분해하여 수소와 산소로 전환하여 화학에너지를 생산하는 물 분해 반응으로 볼 수 있다. 광촉매를 활용한 물 분해 반응의 연구는 1972년 Fujishima와 Honda에 의하여 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )기반 물질이 처음 보고된 이후, 다양한 물질들이 개발되어 수소생산 연구에 사용되고 있다.  $\text{TiO}_2$ 는 3.2 eV의 밴드 갭(band gap) 에너지를 가지고 있어, 전자를 원자가띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)로 여기시키기 위해서는 자외선에 해당하는 빛이 필요하다. 하지만 태양광 자체에 포함된 자외선은 약 4% 수준으로 태양에너지를 활용하는 효율성 측면에서 바람직하지 않다고 할 수 있다. 따라서  $\text{TiO}_2$ 를 개선하기 위하여 다양한 물질의 도핑(doping)으로 밴드 갭을 줄이고, 원자가띠와 전도띠의 위치를 바꾸는 시도가 수행되어 오고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 금속이온 도핑, 비금속 물질 도핑 또는 복합재료를 형성하여 밴드 갭을 낮추려는 시도가 이루어지고 있다.

[0004] 수소 발생 반응을 위한  $\text{MoS}_2$ 와 같은 이원 금속 칼코게나이드 외에도, 삼원 및 사원 대응물( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  및  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )도 좁은 밴드 갭 (약 1 - 2eV)과 가시광선 범위에서 높은 흡수율을 나타내어 태양광 소재로 유망한 후보로 제안되고 있다. 특히 최근 연구에 따르면 고분자 탄소 질화물,  $\text{WO}_3$  또는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 를 갖는  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 육각형 헤테로 구조는 전자-홀 쌍의 원하지 않는 재결합을 효과적으로 최소화하여 수소 발생 및  $\text{CO}_2$  환원 반응에 대해 높은 광촉매 활성을 나타낸다는 것이 보고되었다.

[0005] 한편, 다형성(Polytypism)은 일반적으로 다양한 재료 시스템에서 관찰된다. 이러한 다형성 갖는 물질들로는 예를 들어 비금속으로 흑연, 다이아몬드  $\text{C}_{60}$  등이 있으며, 금속을 철, 망간 등이 있다. 이외에도  $\text{TiO}_2$ , 금홍석(rutile), 아나타제(anatase), 및 브루카이트 등의 물질들에서도 다형성을 찾아볼 수 있다. 동일한 화학양론을 갖는, 즉, 동일한 반복 공식 단위를 갖는 이러한 다형체는 단순히 다르게 적층 또는 결합되어 서로 다른 물리 화학적 특성을 가진 다양한 결정 대칭 및 격자를 형성한다. 이러한 맥락에서 크리스탈 엔지니어링의 하위 분야인 다형성 엔지니어링을 사용하여, 이 구조-특성 관계를 맞춤화하고 기술 발전을 위한 목표 특성을 가진 고성능 재료를 설계할 수 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Controlled syntheses of cubic and hexagonal  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanostructures with different visible-light photocatalytic performance, Dalton Trans., 2011, 40, 2607

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 전자기적 특성 및 광학 특성이 우수하여 물 분해 수소 발생 반응의 광촉매로 활용될 수 있는 신규한 구조의 반도체성 물질을 제공하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0009] 본 발명은  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 결정 구조로, 단위 셀(unicell)이 2개의 S-In-S-In-S층과 1개의 S-Zn-Zn-S층으로 구성되고, 상기 1개의 S-Zn-Zn-S층은 2개의 S-In-S-In-S층 사이에 배치되는, 육방정계 삼원 황화물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 육방정계 삼원 황화물을 포함하는 광촉매를 제공한다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물은 종래의  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 와 다른 에너지적으로 안정한 구조를 가지며, 반도체적 특성을 나타내어 광촉매적 특성이 우수하므로, 물 분해 수소 발생 반응의 광촉매로 유용하게 활용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 기존에 알려진  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체  $\beta$ ,  $\text{II}_a$  및  $\text{II}_b$ 의 구조를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체  $\text{II}_a'$ 의 구조를 기존의 다형체인  $\text{II}_a$ 의 구조와 비교하여 나타낸 것이다.

도 3은  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 다형체인  $\text{II}_b$ ,  $\text{II}_b$ @ICSD,  $\text{II}_a'$ ,  $\text{II}_a$ @DFT,  $\text{II}_a$ @EXPT, 및  $\text{II}_a$ @ICSD에 대한 시뮬레이션된 XRD 패턴이다.

도 4는 도 3에 표시된 XRD 피크의 강도와 일치하는 색상 코딩의 그라데이션/음영을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체  $\text{II}_a'$ 의 포논 분산(왼쪽) 및  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 해당하는 총 포논 상태 밀도(오른쪽)를 그래프로 나타낸 것이다.

도 6은 (a) Zn-S 결합에 대한 COHP 플롯, (b)  $\text{II}_a$  및 (c)  $\text{II}_a'$ 에 대해 계산된 밀리칸 전하 및 해당 원자 구조 모델을 나타낸 것이다.

도 7은 선형 광학 흡수 계수를 계산하고 Tauc 2 밴드 모델(Tauc twoband model)로 외삽된 선형 슬로프를 계산하여 광학 밴드 갭을 추정할 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

도 8은 일반 수소 전극(NHE)의 진공 전위(vacuum potential) 및 상대 전위(relative potential)(pH = 0)를 기준으로 광 음극 촉매 재료(오른쪽 타원:  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체;  $\beta$ ,  $\text{II}_a'$  및  $\text{II}_b$ ) 및 광 양극 촉매 재료(왼쪽 타원: Rutile  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\delta\text{-WO}_3$  및  $\gamma\text{-WO}_3$ )에 대한 개략적인 에너지 밴드 정렬 다이어그램을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 설명하는 기술은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 본 발명은 하나의 양태로,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 결정 구조로, 단위 셀(unicell)이 2개의 S-In-S-In-S층과 1개의 S-Zn-Zn-S층으로 구성되고, 상기 1개의 S-Zn-Zn-S층은 2개의 S-In-S-In-S층 사이에 배치되는 육방정계 삼원 황화물을 제공한다.

[0016] 상기 S-In-S-In-S층과 S-Zn-Zn-S층은 반 데르 발스(van der Waals) 힘에 의해 결합될 수 있다.

- [0017] 상기 육방정계 삼원 황화물은 공간군이  $P\bar{3}m1$ 일 수 있다.
- [0018] 상기 육방정계 삼원 황화물은 분말 X선 회절(XRD) 분석에서 (005), (006), (102), (107) 및 (110) 면을 포함하는 X-선 회절 피크를 나타내는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 육방정계 삼원 황화물은 계산된 생성 에너지(calculated formation energy)가  $-4.19\text{eV/f.u.}$ 일 수 있다.
- [0020] 상기 육방정계 삼원 황화물은 광학 밴드 갭(band gap) 에너지가 2.45 내지 2.55 eV일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 육방정계 삼원 황화물을 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0022] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 광촉매는 물 분해 반응용 촉매일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 광촉매를 수소 발생 광전극으로 포함하는 Z-Scheme 시스템을 제공한다. Z-scheme 시스템은 수소를 생산하는 촉매와 산소를 생산하는 촉매가 결합된 광전극을 포함하는 시스템이다.
- [0024] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 Z-Scheme 시스템은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$  및  $\text{WO}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 촉매를 산소 발생 광전극으로 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기  $\text{TiO}_2$ 는 금홍석(rutile  $\text{TiO}_2$ )을 포함할 수 있으며,  $\text{WO}_3$ 는  $\delta\text{-WO}_3$  또는  $\gamma\text{-WO}_3$ 를 포함할 수 있다.
- [0026] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0028] **실시예 1: 기존 육방정계 삼원 황화물 구조 검토**
- [0029]  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 육각형 다형체는 다양한 원자 및 결정 구조, 즉  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\text{II}_a$  및  $\text{II}_b$ 를 갖는 것으로 알려져 있다. 도 1은 기존에 알려져 있는  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 다형체의 구조를 도시한 것이다. 도 1에서 (a)는  $\beta$ , (b)는  $\text{II}_a$ , 그리고 (c)는  $\text{II}_b$  다형체의 구조를 나타낸 것이며, 단위 셀을 검은색 사각형으로 표시하였다. 도 1에서 Zn, In 및 S 원자는 각각 흰색, 회색 및 검은색 원으로 표시되었다.
- [0030] 도 1에 도시된 바와 같이,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 육각형 다형체는 주로 c-축을 따라 쌓이는 순서에 차이가 있다. 도 1 (a)의  $\beta$  다형체는 가장 기본적인 반복 구조 단위인 S-Zn-S-In-S-In-S 7 중의 레이어로 구성되며, 반 테르 발스(vdW) 갭으로 분리된 c-축을 따라 단순하게 적층된다. 상기 7중 레이어에서 Zn 원자는 4개의 인접한 S 원자에 사면체로 결합되어 있다. In 원자는 절반이 S 원자와 사면체로 결합되며 나머지 절반이 S 원자와 팔면체로 결합된다. 도 1 (b)의 공간군(space group)이  $P\bar{3}m1$ 인  $\text{II}_a$  및 도 1 (c)의 공간군이  $P6_3mc$ 인 갖는  $\text{II}_b$ 는  $\beta$ 의 경우와는 달리 7중 레이어 두 개가 적층되어 단위 셀을 구성하는 형태이다.  $\text{II}_a$ 와  $\text{II}_b$ 는 중심 대칭과 회전 대칭의 보존 여부에 따라 형태가 달라진다.  $\text{II}_a$ 는 중심 대칭이 보존된 두 개의 7중 레이어로 구성되며,  $\text{II}_b$ 는 층 사이의 c-축을 따라  $60^\circ$  회전 대칭을 갖는 두 개의 7중 층으로 구성된다.
- [0032] **실시예 2: DFT xc 분석**
- [0033] DFT 교환-상관(exchange-correlation; xc) 분석을 통하여 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 결정 구조( $\text{II}_a'$ )를 분석하였다.
- [0034] DFT 계산은 VASP(Vienna ab initio Simulation Package) 코드에 구현된 프로젝터 증강파 (projector augmented wave; PAW) 방법을 사용하여 주기적 경계 조건을 사용하여 수행하였다. Kohn-Sham 궤도는 500eV의 운동 에너지 차단으로 설정된 평면파 기반으로 확장된다. Zn, In, 및 S PAW 전위의 원자가 구성은 각각  $4s^2 3d^{10}$ ,  $4d^{10} 5s^2 5p^1$ , 및  $3s^2 3p^4$ 이다. 그리드(grid) 간격이  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 인  $\Gamma$  중심 k-포인트 메시는 브릴로인(Brillouin) 영역을 샘플링하는데 사용된다. DFT xc 함수의 경우,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 구조적 최적화를 수행하기 위해 로컬-밀도

근사 (local-density approximation; LDA), Perdew, Burke 및 Ernzerhof(PBE)와 Becke-Jones 댐핑한 반경험적인 vdW 보정 형식(semiempirical vdW-corrected form)(PBE + D3BJ)에 기인한 일반화된 기울기 근사(generalized gradient approximation; GGA) 및 자체 일관된 vdW 보정 GGA 함수(optB86b)을 사용하였다. 전자 밴드 구조 및 화학 결합 분석은 각각 Heyd, Scuseria 및 Ernzerhof(HSE06) 및 optB86b xc 함수에 의한 하이브리드 DFT xc 함수를 사용하여 계산된다.  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 에너지 안정성을 평가하기 위해 Zn, In 및 S의 벌크 위상에 대한 형성 에너지( $\Delta H_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^f$ , in eV/f.u.)를 하기 식 1과 같이 계산하였다.

[식 1]

$$\Delta H_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^f = E_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{tot}} - [E_{\text{Zn}}^{\text{bulk}} + E_{\text{In}}^{\text{bulk}} + E_{\text{S}}^{\text{bulk}}]$$

상기 식 1에서  $E_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{tot}}$ ,  $E_{\text{Zn}}^{\text{bulk}}$ ,  $E_{\text{In}}^{\text{bulk}}$ , 및  $E_{\text{S}}^{\text{bulk}}$ 는 각각  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체, 벌크 Zn, 벌크 In 및 벌크 S의 총 에너지이다. 결정 궤도 해밀턴 과플레이션(crystal orbital Hamilton population; COHP)과 밀리칸 전하(Mulliken charges)는 화학 결합 분석을 위해 LOBSTER 코드를 사용하여 계산되었다. 형식적으로 예상 COHP (pCOHP)는 하기 식 2와 같이 간주된다.

[식 2]

$$\text{pCOHP}_{\mu\nu}(E, \mathbf{k}) = \sum \mathcal{R}[P_{\mu\nu}^{(\text{proj})}(\mathbf{k})H_{\nu\mu}^{(\text{proj})}(\mathbf{k})] \times \delta(\epsilon_j(\mathbf{k}) - E)$$

상기 식 2에서  $P_{\mu\nu}^{(\text{proj})}$  및  $H_{\nu\mu}^{(\text{proj})}(\mathbf{k})$ 는 각각 모든 밴드 j 및 모든 k-포인트에 대해 투영된 밀도 행렬 및 투영된 해밀턴 행렬 요소이다. 델타 함수( $\delta$ )는 밀도 행렬이 특정 대역 에너지  $\epsilon_j(\mathbf{k})$ 에서 0이 아닌 값만 가짐을 나타낸다.

차이 전하 밀도(difference charge density)  $\Delta \rho(\mathbf{r})$ 는  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 기준에 알려진 다형체인  $\text{II}_a$ 과 본 발명에 따른 다형체인  $\text{II}_a'$ 에서 Zn-S 결합 특성을 구체적으로 분석하는데 사용되며 하기 식 3과 같이 정의된다.

[식 3]

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{tot}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{U}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{L}}(\mathbf{r})$$

상기 식 3에서,  $\rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{tot}}(\mathbf{r})$ 은  $\text{II}_a$ 와  $\text{II}_a'$ 의 총 전자 전하 밀도이고,  $\rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{U}}(\mathbf{r})$  및  $\rho_{\text{ZnIn}_2\text{S}_4}^{\text{L}}(\mathbf{r})$ 은 각각  $\text{II}_a$  및  $\text{II}_a'$ 의 n-S 결합에서 상부와 하부에 대한 것입니다. 밴드 오프셋을 얻고  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 적층된 육각 구조의 밴드 에지를 정렬하기 위해, 먼저 Zn의 1s 코어 레벨, 6 각형  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 전도( $\epsilon_{\text{CBM}}$ ) 및 원자가( $\epsilon_{\text{VBM}}$ ) 밴드 에지를 HSE06 xc 함수를 사용하여 계산하였다. 벌크상의 절대 진공 수준을 얻기 위해 벌크  $\text{II}_a'$  및 이완되지 않은 (001) 표면에서 Zn의 1s 코어 수준을 계산하였다.

코어 레벨  $\Delta \epsilon_c$ 의 차이/오프셋은 하기 식 4와 같이 벌크( $\epsilon_c^{\text{bulk}}$ )의 Zn 1s 코어 레벨과  $\text{II}_a'$ 의 이완되지 않은 표면(unrelaxed surface)( $\epsilon_c^{\text{slab}}$ )을 비교하여 얻었다.

[식 4]

$$\Delta \epsilon_c = \epsilon_c^{\text{bulk}} - \epsilon_c^{\text{slab}}$$

다음으로, 코어 레벨 ( $\epsilon_c^{\text{slab}}$ )에서 진공 레벨 ( $V^{\text{slab}}$ )로 전자를 가져오는데 필요한 에너지로 (001) 이완되지 않은 표면 ( $V_c^{\text{slab}}$ )에서 기준 Zn 1s 코어 레벨의 이온화 전위를 계산하였다. 벌크상  $V_c^{\text{bulk}}$ 에 대한 기준 Zn 1s 코어 레



벨의 이온화 전위는 하기 식 5와 같이 계산된다.

[식 5]

$$I_c^{\text{bulk}} = V^{\text{slab}} - \epsilon_c^{\text{slab}} + \Delta\epsilon_c$$

따라서 욱방정계  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체들은 절대 진공 레벨로 각각 정렬될 수 있다. 또한 VASPsol 코드에서 구현된 연속체 묵시적 용매화 모델(continuum implicit solvation model)을 채택하여 표면 상호작용의 효과를 분석하였다. 광학 밴드 갭의 추정치를 제공하기 위해 하기 식 6과 같이 여기 및 국소 효과 없는 독립 입자 근사 형식으로 광학 흡수 계수  $\alpha(\omega)$ 를 계산하였다.

[식 6]

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{re}}^2(\omega) + \epsilon_{\text{im}}^2(\omega) - \epsilon_{\text{re}}(\omega)}{2}}$$

상기 식 6에서  $c$ 와  $\omega$ 는 빛의 속도와 광자의 주파수이고,  $\epsilon_{\text{re}}$ 와  $\epsilon_{\text{im}}$ 은 각각 유전 함수의 실수 부분과 허수 부분이다. 간단한 Tauc 2-밴드 모델 (여기 효과 없음)을 통해 광학 밴드 갭은 광 발광(PL) 실험에서 일반적으로 수행되는 것처럼 광학 흡착의 시작을 따라 외삽된 선형 기울기로 근사되었다.

다양한 DFT xc 함수(LDA, PBE, PBE+D3BJ 및 optB86b)을 사용하여 욱방정계  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 의 결정 구조와 원자 기하학을 체계적으로 결정하였다. vdW-보정된 optB86b xc 함수는 사용 가능한 실험 격자 매개 변수(예: vdW c-축 방향을 따라 1% 이내)와 가장 잘 일치하는 것으로 나타났다. optB86b xc 함수를 사용하여 적층된 욱각형 다형체의 원자 구조와 화학 열역학에 대한 데이터를 분석하였다.

표 1은 optB86b xc 함수를 사용한 적층된 욱방정계  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 0 K에서의 Formula Unit(f.u.)당 최적화된 격자 매개 변수 ( $a_0$  및  $c_0$ ), 결정학적 공간군 및 형성 에너지( $\Delta H_{\text{OK}}^f$ , cf. Eq 1) 대한 데이터를 나타낸 것이다.

**표 1**

phase	space group	xc	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$\Delta H_{\text{OK}}^f$ (eV/f.u.)
$\beta$	P3m1	optB86b	3.89	12.28	-4.22
II <sub>a</sub> @DFT	P $\bar{3}$ m1	optB86b	3.96	24.74	-3.46
II <sub>a</sub> '	P $\bar{3}$ m1	optB86b	3.90	24.76	-4.19
II <sub>b</sub>	P6 <sub>3</sub> mc	optB86b	3.89	24.58	-4.21

optB86b를 사용하여 계산된 격자 매개 변수  $a_0$  및  $c_0$ 는  $\beta$ 에 대해 3.89 Å 및 12.28 Å, II<sub>b</sub>에 대해 3.89 Å 및 24.58 Å로 각각 나타나 2% 이내의 오차범위 내로 실험값과 잘 일치함을 확인하였다. 계산된 형성 에너지 ( $\Delta H_{\text{OK}}^f$ )는 각각  $\beta$ 의 경우 -4.22 eV/f.u. 및 II<sub>b</sub>의 경우 -4.21 eV/f.u.인 것으로 나타나  $\beta$  및 II<sub>b</sub> 다형체는 경쟁적으로 형성되는 것으로 간주되었다.

구조적으로 최적화된  $\beta$  및 II<sub>b</sub>에 대해 결정된 결정 학적 공간 그룹은 각각 P3m1 및 P6<sub>3</sub>mc이며, 표준 무기 결정 구조 데이터베이스(ICSD)와 일치한다.

한편, 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 욱방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체 II<sub>a</sub>'는 II<sub>a</sub>와 P $\bar{3}$ m1의 동일한 공간군을 유지하면서 II<sub>a</sub>와는 완전히 새로운 층 구조를 형성한다. 이 새로운 구조의 II<sub>a</sub>' 다형체는 2개의 In-S 5중 층과 한 개의 Zn-S 4중 층으로 구성된다. Zn 및 In PAW 전위에서 세미 코어 3d 궤도의 가능한 효과를 고려하기 위해 Hubbard U 보정을 포함하여 테스트한 결과 에너지적으로 선호되는 II<sub>a</sub>'의 자발적 형성에 변화



가 없음을 확인하였다. 또한  $II_a$  다형체의 상대적인 에너지 안정성을 조사하기 위해  $II_a@DFT$ 의 실험적 분수 좌표로 제한되는 원자를 사용하여 결정 격자의 최적화를 수행한 결과,  $II_a@DFT$ 의 계산된 형성 에너지는  $-3.46$  eV/f.u.로  $II_a'$ 의  $-4.19$  eV/f.u.보다 에너지적으로 덜 유리함을 확인하였다.

[0063] 실시예 3: X-선 회절 분석

[0064] X-선 회절(XRD) 분석을 통해 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $II_a'$ 의 특성을 분석하였다. 도 3은  $ZnIn_2S_4$ 의 다형체인  $II_b$ ,  $II_b@ICSD$ ,  $II_a'$ ,  $II_a@DFT$ ,  $II_a@EXPT$ , 및  $II_a@ICSD$ 에 대한 시뮬레이션된 XRD 패턴이다. 도 4는 도 3에 표시된 XRD 피크의 강도와 일치하는 색상 코딩의 그래테이션/음영을 나타낸 것이다.

[0065] 도 3에 도시된 바와 같이, 새로운 구조  $II_a'$ 의 XRD 플롯은  $II_a$  구조의 XRD 플롯과 일치하지 않음을 확인할 수 있다. 이는 도 4에서 더욱 명확하게 확인할 수 있다. 이를 통하여 본 발명에 따른  $ZnIn_2S_4$ 의 다형체는 기존에 알려진  $ZnIn_2S_4$ 의 다형체들과 다른 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0067] 실시예 4: 안정성 분석

[0068] 본 발명에 따른  $ZnIn_2S_4$ 의 다형체의 탄성 안정성을 평가하기 위해 탄성 강성 상수  $C_{ij}$  및 Voigt-Reuss-Hill 관계로부터 벌크 계수( $B$  (GPa)), 전단 계수( $G$  (GPa)), 영 계수( $E$  (GPa)) 및 위치 비율( $\sigma$ )과 같은 기계적 계수를 DFT 계산(optB86b xc 함수 사용)을 수행하여 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

[0069]

phase	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$
Spinel	119.94	128.323	24.68	33.07	53.81	45.42
$a_1$	96.22	61.81	11.19	25.85	44.50	25.88
$\beta$	98.46	61.50	9.88	28.06	42.33	26.45
$II_a'$	90.66	40.20	7.19	25.53	39.60	17.81
$II_a@DFT$	59.44	5.72	2.01	11.09	37.26	24.97
$II_b$	96.10	61.58	10.43	25.90	44.30	26.15

표 3

[0070]

phase	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\sigma$	Born-Huang criteria
Spinel	73.06	30.76	80.98	0.32	Satisfy
$a_1$	47.70	18.52	49.18	0.33	Satisfy
$\beta$	47.91	18.16	48.34	0.33	Satisfy
$II_a'$	37.17	14.96	39.55	0.32	Satisfy
$II_a@DFT$	-	-	-	-	Not Satisfy
$II_b$	47.73	17.98	47.91	0.33	Satisfy

[0072] 상기 표 2 및 표 3으로부터  $II_a@DFT$ 를 제외하고 모든 육방정계  $ZnIn_2S_4$  다형체는 탄성적으로 안정적임을 알 수 있다.

[0073] 다음으로, Quantum-Espresso 패키지에 구현된 밀도 함수 섭동 이론을 사용하여 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $ZnIn_2S_4$  다형체  $II_a'$ 의 포논 밴드 구조와 관련 포논 상태 밀도를 계산하였다. 그 결과를 도 5에 나타내

었다.

[0074] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체  $\text{II}_a'$  구조는 탄성적으로 안정하고, 동적으로도 안정함을 확인할 수 있다. 이와 반대로, 계산된  $\text{II}_a$ 의 포논 상태 밀도(도 3 회색 표시)에서는 네거티브 포논 모드가 발견되었으며 이는 vdW 갭에 가장 가까운 In 및 Zn 원자로부터 기인한 것으로 파악된다.

#### [0076] 실시예 5: 화학 결합 분석

[0077] COHP와 LOBSTER 코드를 사용하여  $\text{II}_a$  및  $\text{II}_a'$  구조에 대한 밀리칸 전하(Mulliken charges)를 계산하였다. Zn-S 결합에 대한 COHP 플롯은,  $\text{II}_a$  및  $\text{II}_a'$ 에 대해 계산된 밀리칸 전하 및 해당 원자 구조 모델을 도 6에 나타내었다.

[0078] 도 6에서 (a)는  $\text{II}_a$ @DFT (빨간색 선) 및  $\text{II}_a'$  (파란색 선)에서 Zn-S 결합(즉, 구조적 재구성에 기여하는 결합)에 대한 COHP이고, (b)는  $\text{II}_a$ @DFT의 계산된 밀리칸 전하 및 해당 원자 구조 모델이며, (c)는  $\text{II}_a'$ 의 계산된 밀리칸 전하 및 해당 원자 구조 모델이다. 전하 밀도 차이(difference charge density)  $\Delta\rho(r)$ 를 도 6 (b) 및 (c)에 각각 표시하였으며, 여기서 전자 전하 고갈 및 축적은 각각 청록색과 노란색으로 나타냈으며, 등면 값은  $0.002e/\text{\AA}^3$ 이다. Zn, In 및 S 원자는 각각 흰색, 회색 및 검은색 원으로 표시하였다.

[0079] 도 6 (a)의 COHP를 살펴보면 Zn-S 결합의 공유 결합 강도(covalent strength)에 대한 특성을 확인할 수 있다.  $\text{II}_a$ @DFT (빨간색 선) 및  $\text{II}_a'$  (파란색 선)의 Zn-S의 화학적 결합 화학적 결합 특성은 전체적으로 유사하게 나타나나,  $\text{II}_a'$ 와 달리  $\text{II}_a$ 는 0 ~ -3 eV 근처에서 Zn-S의 강한 반결합 특성을 나타낸다. 이온성의 관점에서, 도 6 (b) 및 (c)에 나타난 밀리칸 전하는  $\text{II}_a'$ 의 이온 전하가  $\text{II}_a$ 의 이온 전하보다 더 이온적임을 나타내며, 이와 같은 이온 특성이  $\text{II}_a'$ 의 전체 결정의 안정성이 증가함을 알 수 있다.

[0080]  $\text{II}_a'$ 의 Zn 양이온의 양전하는 +1.25e로,  $\text{II}_a$ 의 Zn 양이온의 양전하 +1.23e보다 다소 더 양전하 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 마찬가지로,  $\text{II}_a'$ 의 인접한 S 음이온의 음전하는 -1.17e로,  $\text{II}_a$ 의 S 음이온의 음전하 -1.03e보다 더 음전하 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

#### [0082] 실시예 6: 전자 구조 분석

[0083] 선형 광학 흡수 계수를 계산하고 Tauc 2 밴드 모델(Tauc twoband model)로 외삽된 선형 슬로프를 계산하여 광학 파간격을 추정하였다. 도 7에 그 결과를 나타내었다.

[0084] 도 7에 도시된 바와 같이, (a)에서  $\text{II}_a'$ 의 직접 밴드 갭은 0.95eV인 것으로 나타났으나,  $\text{II}_a$ 는 직접 밴드 갭이 나타나지 않았다. (b)에서와 같이, 간접 밴드 갭  $\text{II}_a'$  구조의 경우 선형 광학 계수  $\alpha$ 를 계산하고 간접 밴드 갭 재료 ( $\alpha h\nu$ )  $1/2$ 에 대한 Tauc 표현을  $h\nu$ 의 함수로 플로팅하였다. 외삽된 선형 기울기를 통해  $\text{II}_a'$ 의 광학 밴드 갭은 2.50eV인 것으로 확인되었다.

#### [0086] 실시예 7: Z-Scheme 시스템에서의 광촉매 성능 분석

[0087] 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체의 물 분해 반응을 포함한 광촉매 반응에 적합성을 확인하기 위해 Z-Scheme 시스템에서의 광촉매 성능을 검토하였다.

[0088] 도 8은 일반 수소 전극(NHE)의 진공 전위(vacuum potential) 및 상대 전위(relative potential)(pH = 0)를 기준으로 광 음극 촉매 재료(오른쪽 타원:  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체;  $\beta$ ,  $\text{II}_a'$  및  $\text{II}_b$ ) 및 광 양극 촉매 재료 (왼쪽 타원: Rutile  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\delta\text{-WO}_3$  및  $\gamma\text{-WO}_3$ )에 대한 개략적인 에너지 밴드 정렬 다이어그램을 나타낸 것이다. 수평선은 물의 산화환원 전위와 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 환원 전위를 나타낸다. Rutile  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\delta\text{-WO}_3$  및  $\gamma\text{-WO}_3$ 의 이온화 전위 및 밴드 갭 값은 알려진 값을 참고하였다.  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  다형체에 대한 이론적 밴드 에지는 암시적 용매화

모델(implicit solvation model)을 고려하여 표면 슬래브를 사용하여 결정되었다. 일반 수소 전극(NHE)의 수소 환원 전위는 pH = 0에서 0eV이고, 진공 상태에서 물의 산화환원 전위는 각각 -4.44eV (환원) 및 -5.67eV (산화)이다. 암시적 용매화 모델에서  $\beta$ ,  $II_a'$  및  $II_b$ 의 이온화 전위는 각각 5.01eV, 4.90eV 및 5.01eV로 계산되며, 이는 용매 효과가 없는 경우보다 평균적으로 0.35eV 더 낮다. 즉, 용매화 효과를 고려하면  $\beta$ ,  $II_a'$  및  $II_b$ 의 이온화 전위는 각각 5.36eV, 5.26eV 및 5.36eV이다..

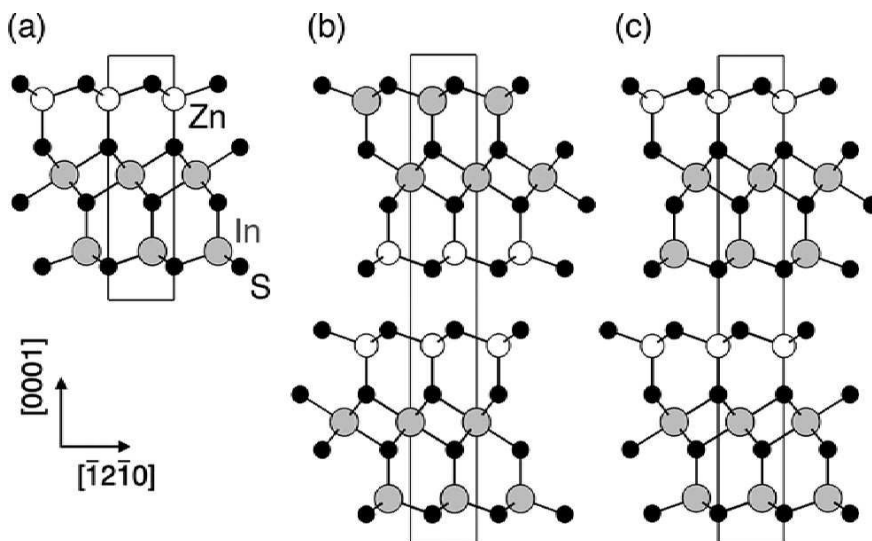
[0089] 도 5에 도시된 바와 같이, 물 환원 전위는  $\beta$ ,  $II_a'$  및  $II_b$ 의 밴드 갭 내에 위치하며 산화 전위는 원자가 밴드 엣지 바로 아래에 위치한다. 결과적으로, 본 발명에 따른  $ZnIn_2S_4$  다형체  $II_a'$ 는 물의 광 환원을 촉진하는 효과적인 광 음극 재료로 사용될 수 있다. 특히,  $CO_2$ 의 환원 전위가  $II_a'$ 의 밴드 엣지 사이에 있기때문에, 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $ZnIn_2S_4$  다형체  $II_a'$ 는 물 분해 반응뿐만 아니라  $CO_2$  환원 반응( $CO_2RR$ )과 같은 다른 중요한 광촉매 반응에도 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명에 따른 육방정계 삼원 황화물인  $ZnIn_2S_4$  다형체  $II_a'$ 는 적절한 광 양극 촉매 재료와 쌍을 이루는 경우 물 분해 반응을 위한 Z-scheme 시스템에서 활용될 수 있다. 도 8의 왼쪽 타원에 도시된 바와 같이, Rutile  $TiO_2$ ,  $BiVO_4$ ,  $\delta-WO_3$  및  $\gamma-WO_3$ 의 전도 밴드 엣지는 각각 -4.80, -4.90eV, -4.58eV 및 -4.64eV이고 이에 해당하는 원자가 밴드 엣지는 각각 -7.83eV, -7.30eV, -7.53eV 및 -7.54 eV이기 때문에, 이를 결합할 경우 물 분해 광반응을 위한 Z-scheme 시스템을 구성할 수 있다.

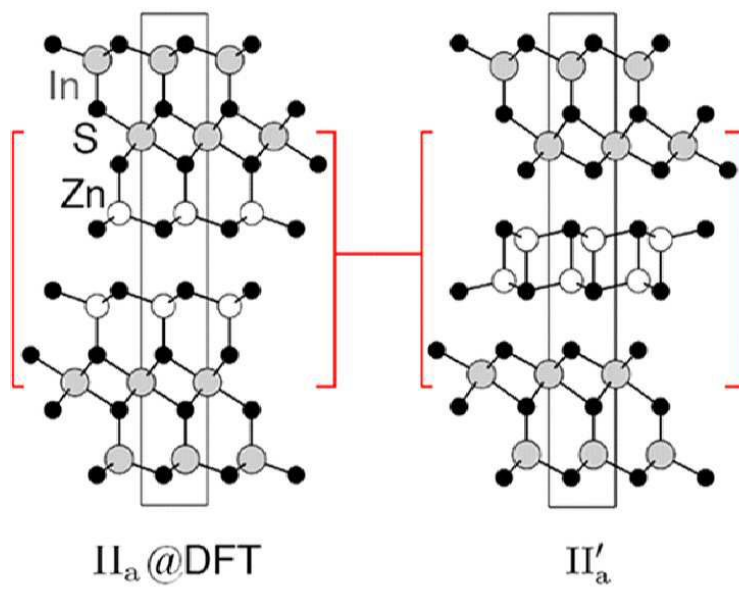
[0092] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 도면

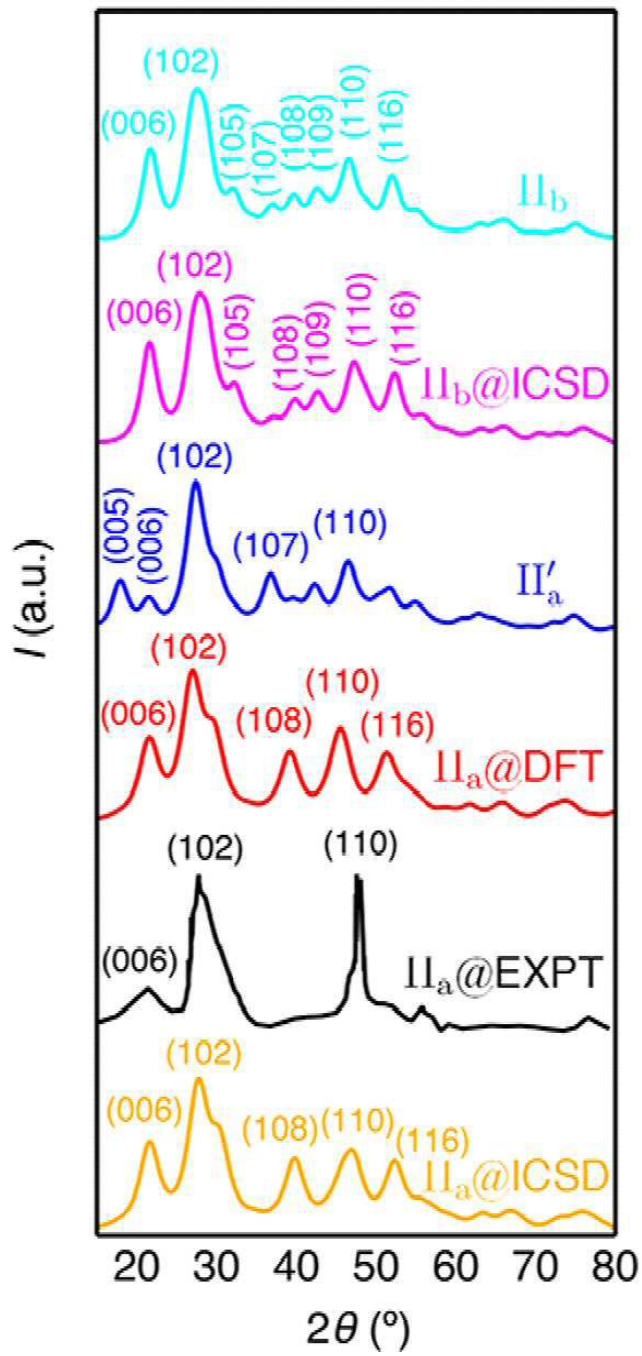
### 도면1



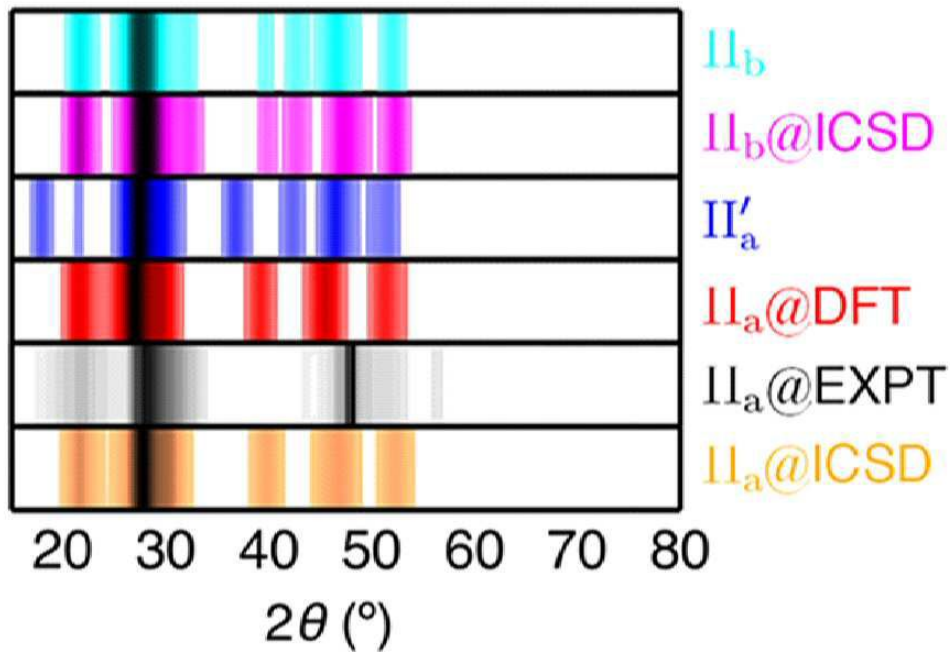
도면2



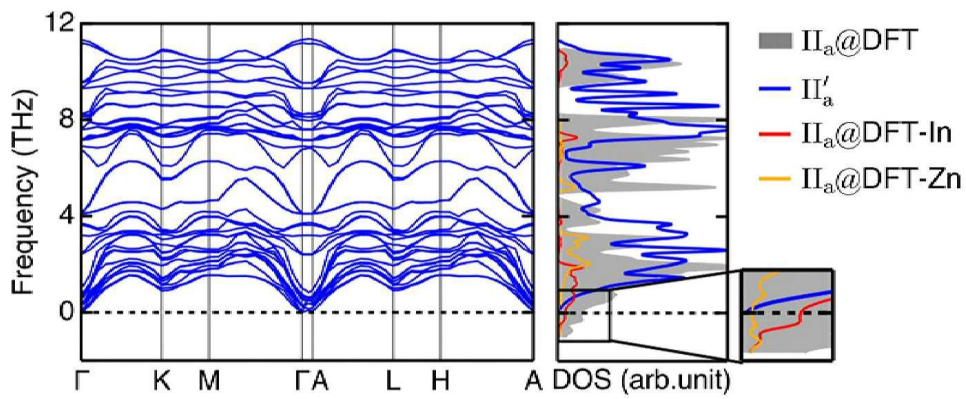
도면3



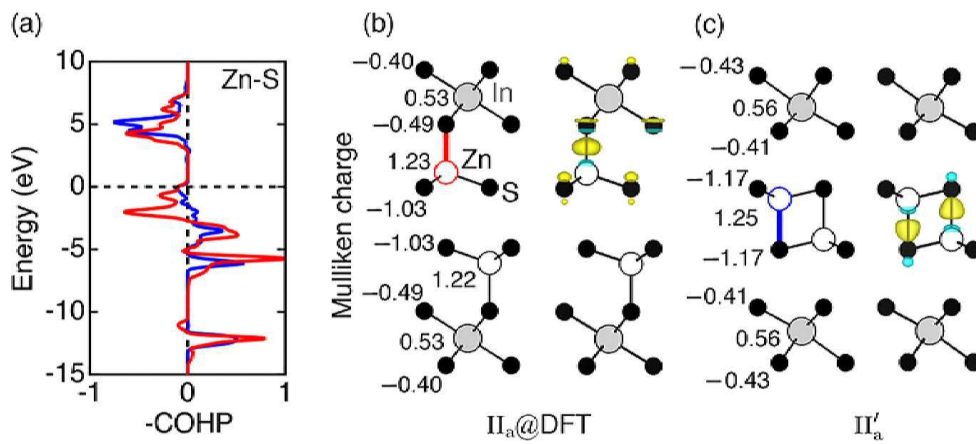
도면4



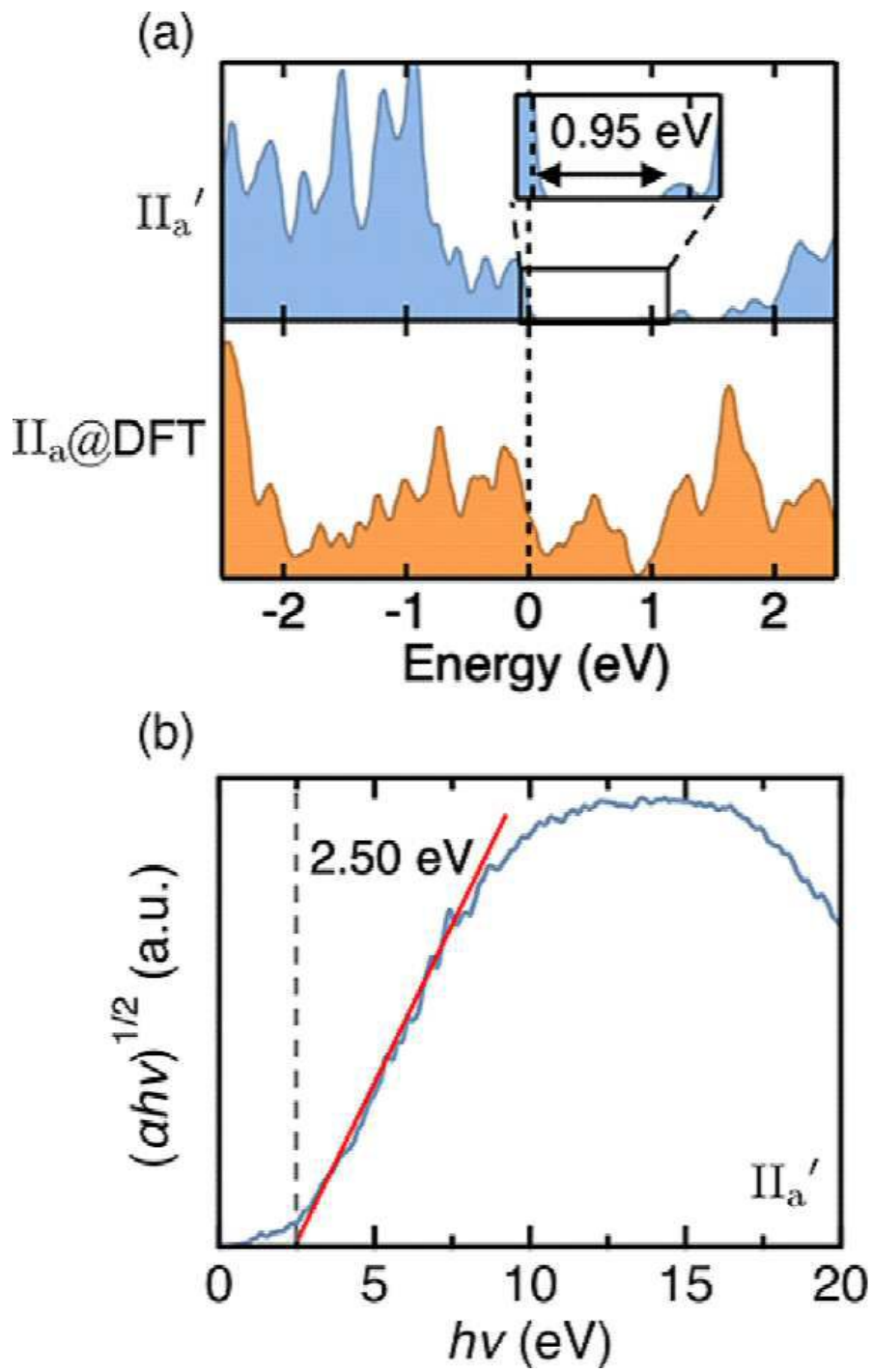
도면5



도면6



도면7





도면8

