

결정구조 제어 및 rGO 보호막형성으로 인한 전착된 Cu<sub>2</sub>O의 광특성 향상

Enhanced photoelectrochemical property of Cu<sub>2</sub>O by controlling crystal structure and passivation with rGO

김미성<sup>ab\*</sup>, 윤상화<sup>c</sup>, 임동찬<sup>a</sup>, 유봉영<sup>c</sup>, 이규환<sup>a</sup>, 김인수<sup>b</sup>, 임재홍<sup>a</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 (E-mail:kms3668@kims.re.kr), <sup>b</sup>동아대학교 금속공학과, <sup>c</sup>한양대학교 재료 금속공학과

**초 록:** 본 연구는 전착법으로 형성된 Cu<sub>2</sub>O 박막의 광특성 변화를 고찰한 것이다. 0.3M CuSO<sub>4</sub>과 4M Lactic acid에 4M NaOH로 전해액의 pH를 조절하여 Cu<sub>2</sub>O 박막의 결정성 및 극성을 조절하였다. Cu<sub>2</sub>O 박막의 결정성 및 극성에 따른 광특성을 고찰한 결과, 극성인 (111)면에서 광특성이 우수함을 확인하였다. 하지만, 측정시간의 증가에 따라 표면에 Cu 금속이 형성되어 광전류가 감소함을 확인 할 수 있었다. rGO는 페르미전위가 Cu<sub>2</sub>O 환원 전위보다 위쪽에 위치한다. 따라서 Cu<sub>2</sub>O 박막위에 rGO를 형성시켜 Cu 발생반응을 제한하고 광전류를 증가시키고자한다.

1. 서론

1시간동안 받은 에너지 공급원으로 1년 사용할 에너지로 전환하는 태양에너지는 화석연료와 다르게 에너지 공급원이 고갈될 염려가 없고, 에너지 변환으로 인해 발생하는 환경오염물질이 없어 미래에너지 공급원으로 부상하고 있다. Photoelectrochemical cell (PEC) 이란 가시광선 영역 내에서의 태양광으로 전하를 생성시켜 물을 분해시켜 수소를 생성하는 것이다. 이러한 PEC로 응용되어질 수 있는 여러 물질 중 Cu<sub>2</sub>O는 무공해이며 독성이 없고, Cu의 풍부한 매장량으로 제조가격이 낮으며 태양광 범위 내에서 높은 흡광도를 갖는 장점이 있다. Cu<sub>2</sub>O의 전도대 (Conduction band)는 수소 환원 전위보다 위쪽에 위치하여 광흡수가 이뤄지면 전도대로 전자가 여기 되어 물을 환원시킨다. 본 연구에서는 전착법으로 형성된 Cu<sub>2</sub>O의 구조에 따른 광/전기 특성을 분석하고, 신뢰성을 향상시키기 위하여 rGO를 이용하여 보호막을 형성하였다.

2. 본론

본 연구에서는 저비용으로 대면적 생산이 용이한 전착법을 이용하여 60℃에서 Si/Ni/Au기판에 Cu<sub>2</sub>O 박막을 전착시켰다. Cu<sup>2+</sup>이온이 포함된 0.3M CuSO<sub>4</sub>과 4M Lactic acid에 4M NaOH로 전해액의 pH를 8과 9로 조절하였고, Ag/AgCl와 Pt를 기준전극, 상대전극으로 각각 이용하여 3-전극 셀을 구성하였다. Linear sweep voltammogram (LSV) 를 통해 2Cu<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O + 2e → Cu<sub>2</sub>O + 2H<sup>+</sup>반응이 확인되는 곳에서 전착전압을 정하였다. 박막의 성분분석과 결정구조를 XRD 분석을 통해 확인한 결과, pH 8, 10, 11에서는 극성인 (111) 면이 형성되었고 pH 9에서는 무극성을 갖는 (200) 면으로 Cu<sub>2</sub>O박막이 형성됨을 확인하였다. SEM 측정으로 박막의 형상을 관찰한 결과, XRD분석과 같이 결정성에 따라 pH 8, 10, 11에서는 사면체형상이었고 pH 9에서는 사각뿔 형상이었다. 전착된 Cu<sub>2</sub>O 박막의 광특성을 확인하기 위하여 Ar로 purging한 0.02M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 태양광 파장범위 내의 빛을 조사하여 Ag/AgCl 와 Pt 전극으로 3-전극 셀을 구성하여 상온에서 광특성을 측정한 결과, 극성을 띄는 (111) 면으로 형성된 Cu<sub>2</sub>O 박막이 더 우수한 광변환 특성을 지님을 확인하였다. 무극성을 갖는 (111) 면은 무극성인 (200) 면보다 더 높은 전하밀도와 전도도를 갖고 있다. 따라서 우수한 전기적 특성을 갖는 (111) 면이 더 높은 광특성을 보인 것으로 사료된다. Raman 분석을 통해서 PEC 측정 후 일부 박막의 Cu<sub>2</sub>O에 해당하는 피크 감소한 것으로 보아 표면에 영향이 미쳤고, 따라서 PEC 측정을 진행하면서 박막 표면에서 H<sub>2</sub>대신에 Cu환원 반응의 영향으로 인해 시간이 지남에 따라 광전류가 감소한 것으로 사료된다. 신뢰성을 향상시키기 위하여 Cu<sub>2</sub>O박막위에 rGO를 스프레이분사를 하여 보호막을 형성하였다. 이는 Cu<sub>2</sub>O와 전해액과의 직접적인 접촉을 차단하여 광생성된 전자가 수소발생에 이용되었다. 그 결과 광전류가 향상됨을 확인하였다.

3. 결론

도금 전해액의 pH에 따른 결정면을 조절 하여 극성과 무극성을 띄는 Cu<sub>2</sub>O 박막을 형성하였다. 극성에 따른 전착된 박막들의 광특성을 측정한 결과, 극성인 (111) 면을 갖는 Cu<sub>2</sub>O 박막이 더 우수한 광전류를 생산하였다. 하지만 시간에 지남에 따라 생성된 광전류가 감소하게 되는데 이는 Cu<sub>2</sub>O 밴드갭 사이에 존재하는 Cu 환원전위로 인해 PEC 측정 시 표면에 H<sub>2</sub> 생성과 동시에 표면에 Cu 금속물질의 형성으로 기인한 결과이다. 따라서 이를 개선하기위해 스프레이 분사법을 이용하여 rGO 보호막을 형성하였다. 그 결과 Cu가 형성하지 않고 광전류가 증가하였다.

참고문헌

1. A.paracchino,V.Laporte,K.Sivula,M.Gratzel,E.Thimsen,Nature materials, 10 (2011) 456.
2. W.Wang,D.Wu,Q.Zhang,L.Wang,M.Tao,Journal of applied physics, 107 (2010) 123717.
3. L.C.Wang,N.R.deTacconi,C.R.Chenthamarakshan,K.Rajeshwar,M.Tao,Thin solid films, 515 (2007) 3090.