

## 광전기 화학 변환에 미치는 $TiO_2$ 전극의 두께와 첨가제의 영향

윤 기 현 · 장 동 현  
연세대학교 요업공학과  
(1984년 5월 9일 접수)

### Effects of the Thickness and Dopant on the Photoelectrochemical Conversion in the Polycrystalline $TiO_2$ Electrodes

K. H. Yoon and D. H. Kang  
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received 9 May, 1984)

#### ABSTRACT

The photoelectrochemical properties of the reduced  $TiO_2$  ceramic electrodes are investigated varying the thickness of the electrodes and the amounts of  $Sb_2O_3$  as dopant.

As the thickness of the undoped  $TiO_2$  ceramic electrode increases, the photocurrent tends to decrease. However for the R-F sputtered  $TiO_2$  thin film electrodes, the photocurrent tends to increase to about  $1\mu m$  thick and then decreases with increasing thickness.

For the  $TiO_2$  ceramic electrodes doped with  $Sb_2O_3$ , the photocurrent decreases with increasing the amounts of dopant and in the case of rapid cooling in air without reduction treatment the photocurrent shows lower value.

Also visible light excitation is observed at  $500\sim 550$  (nm) wavelength for the  $TiO_2$  ceramic electrodes doped with  $Sb_2O_3$  comparing with the  $TiO_2$  ceramic electrodes ( $\sim 420$  nm).

#### 1. 서 론

반도체-전해질 계에서 광전기 화학민환으로 인한 물의 광분해에 관한 연구는 태양의 복사 에너지를 효율적으로 이용하기 위한 방안으로 시작되었다. Boddy<sup>1)</sup> 등은  $TiO_2$  로 부터의 정공에 의한 물의 산화에 대해 보고하였으며 Fujishima 와 Honda<sup>2)</sup> 는  $TiO_2$  를 양극으로, 백금을 음극으로 한 광전기 화학 전지를 이용하여 물을 수소와 산소로 광분해 할 수 있음을 처음으로 제시하였다. 그 후 Butler<sup>3)</sup> 와 Wilson<sup>4)</sup> 이 보고한 광전기 화학 변환 기구이론을 근거로 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다.

광전기 화학 민환에 영향을 미치는 주된 인자는 전극 물질, 전극 제조방법<sup>5-9)</sup> 그리고 광강도<sup>10)</sup>, 전해질의 pH 및 온도<sup>11-14)</sup> 등이 라고 알려져 있다.

본 연구에서는 전해질 내에서 비교적 안정하고 우수한 효율을 갖는  $TiO_2$  분말을 출발 물질로 하여 일관적

인 성형 소결법으로 제작한 세라믹 전극과 R-F 스퍼터링에 의한  $TiO_2$  박막 전극에서 전극의 두께가 광전기 화학 민환에 미치는 영향을 연구하였다.

그리고  $TiO_2$  의 넓은 에너지 띠간격( $\sim 3.0eV$ )으로 인하여 광전기 화학 민환시에 태양광의 좁은 파장 범위만을 이용하는 점을 보완하기 위해  $TiO_2$  에  $Sb_2O_3$  를 첨가시키므로써 생성된 결함구조가  $TiO_2$  세라믹 전극의 광변환 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

#### 2. 실험

##### (1) $TiO_2$ 전극 제조

세라믹 전극의 경우, 출발물질로는 순도 99.99%의 rutile 분말(일본 고순도 화학연구소)과 첨가제로 순도 99.9%의  $Sb_2O_3$  분말(Merck Co., W. Germany)을 사용하였다.

$Sb_2O_3$  첨가 비율은 Table I과 같으며 mortar grinder 에  $TiO_2$  와  $Sb_2O_3$  를 넣고 약간의 ethylalcohol 을 가한

Table I. Composition of the specimens (Weight %)

Raw material Specimen No.	TiO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TP	100	0
TS-1	99.75	0.25
TS-2	99.50	0.50
TS-3	99.00	1.00
TS-4	98.00	2.00

다음 5시간 혼합한 후 건조하고 계분쇄하여 시료로 사용하였다.

전극 제조방법은 이미 발표된 문헌<sup>14)</sup>대로 하였으며 이때 전극의 수소 환원 처리 조건은 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우 광변환 효율이 가장 뛰어났던 800°C, 1시간으로 택하였고 수소 유량은 lcc/sec 로 일정하게 흘려 보냈다.

시편을 SiC 연마지로 습식연마 하브로써 두께를 변화시켰으며 두께 측정은 micrometer 로 하였다.

TiO<sub>2</sub> 막막 전극제조는, 순도 99%의 rutile 분말 (Junsei Chem. Co.)로 일반적인 시편제조공정에 따라 직경 6cm의 원반형 시편을 제작하여 Target 으로 사용하고 기관으로는 Ti 금속봉(순도 99.97% ϕ12mm, Mat. Res. Corp., U.S.A.)을 0.5cm 길이로 잘라 한쪽면을 SiC 연마지 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 잘 연마한 후 그 면위에 R-F 스퍼터링기계 (MRC Model 3665 Sputtering Machine)를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 막막을 제조하였다.

이때 균질한 막막을 얻기 위하여 기관은도를 200°C 로 가열 유지하였다<sup>5)</sup>. 이렇게 얻어진 막막은 저항저하를 위해 800°C 에서 3시간 동안 수소 환원 처리하였으며 이때 막막의 표면은 세라믹 시편의 경우처럼 암회색을 띄었고 X 선회절 분석 결과 rutile 구조임을 확인하였다. 막막 전극의 두께 측정은 다중 간섭으로 인하여 생기는 fringe 빈위를 이용한 Å-간섭계 (Varian # 346, U.S.A.)를 사용하였으며, 막막이 형성되는 속도는 1800~2000Å/hr 로 유지하였다.

(2) 측 정

광전기 화학 변환특성은 TiO<sub>2</sub> 를 양극으로, 백금환을 음극으로 하고 기준전극은 Ag/saturated AgCl 전극 (Pope Sci. Inc., U.S.A.)으로 이루어진 3전극조 광전기 화학전지를 사용하여 측정하였다<sup>14)</sup>.

기준전극과 TiO<sub>2</sub> 양극과의 전위변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 양극과 백금음극간의 전류변화로서 광전류-전압특성을 측정하였으며 특히 광전류-파장 특성 측정시에는 200~800nm 파장 영역을 갖는 Monochromator (Bauch &

Lomb, 5-uv-VIS, U.S.A.)를 150Watt W-Halogen lamp (Hanimec projector, W. Germany)와 TiO<sub>2</sub> 양극 사이에 설치하여 파장을 조절하면서 그에 따른 광전류 변화로서 측정하였다.

이때 광전류는 Electrometer (Hewlett Packard 427 A, U.S.A)로 전위는 Digital Multimeter (Keithly 177, U. S.A.)로 측정하였고 측정시에 사용한 전해질은 1N-NaOH (pH=13)이었다.

3. 결과 및 고찰

전해질과 접촉하고 있는 반도체 전극에 일정한 광 침투길이를 갖는 빛을 조사할 때 반도체 전극이 가장 효과적으로 감광할 수 있는 경우는 전해질과 접촉시 반도체 전극내에 형성되는 공핍층의 폭 (depletion-layer width)과 조사한 광 침투길이가 일치할 때이다<sup>3)</sup>. 그리고 전극의 산화층 폭이 공핍층 폭에 근접할 수록 광에 의해 여기된 전자를 효율적으로 이동시킬 수 있을 것이다.

Fig. 1 은 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우에 전극 두께를 100~400μm 로 변화시킴에 따른 광전류-전압 특성을 나타낸 그림이다. 반도체 전극 내에서 공핍층 폭 W (depletion-layer width)는  $W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d} \right)^{1/2} (V - V_{fb})^{1/2}$  ... (1)로 표시할 수 있고 여기서 ε<sub>0</sub>는 진공의 유전율 (8.85×10<sup>-12</sup>F/m), N<sub>d</sub>는 도너 농도이며 V는 공급 전위, V<sub>fb</sub>는 flat-band 전위를 나타낸다. 이때 공핍층 폭은 전극의 도너 농도와 공급 전위에 의존함을 알 수 있다. 광흡수 계수 α는  $\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}$  ... (2)로 나타낼 수 있으며 이는 광에너지 (hν)와 사용 반도체의 에너지 띵 간격 (E<sub>g</sub>)에 의존함을 알 수 있다. 본 실험의 경우, 공급 전위의 조절양 및 도너 농도를 일정하게 조절하였고 등일 광원을 사용하였으므로 위 식 (1) (2)에 의해 사용된 전극에 따른 광침투 길이 (α<sup>-1</sup>) 및 공핍층폭 (W)도 거의 같은 값을 갖게 된다. 이때 반도체 내부로부터의 정공 확산에 의한 광전류 영향은 정공 확산 길이가 공핍층 폭과 전극 두께 증가치에 비해 매우 작으므로 광전류는 대부분 공핍층 내에서 생성된 전자에 의한 것으로 볼 수 있다<sup>3)</sup>. 이때 일정한 총광량 ϕ<sub>0</sub>에 대한 총전류치 J는  $J = q\phi_0 \left( 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right)$  ... (3)로 표시할 수 있고 여기서 L<sub>p</sub>는 정공 확산 길이를 나타낸다. 따라서 식 (3)에 의해 총전류치는 전극의 두께에 무관하게 일정한 값을 가져야 하겠으나 세라믹 전극의 경우는 시편 자체의 두께가 곧 형성된 전체 산화층에 해당하고 실제적으로 전극내의 공핍층 폭보다 훨씬 두꺼운 산화층을 가지게 되므로 Fig. 1 에서와 같

이 그 두께가 증가할수록, 그 증가된 산화층 부분이 광에 의해 여기된 전자의 이동에 대해 barrier 역할을 하게 되므로 광전류가 감소하는 경향을 나타낸다고 생각한다<sup>6)</sup>.

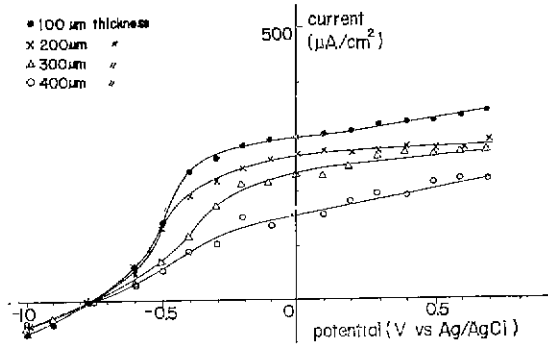


Fig. 1 Current vs. applied potential curves for undoped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes.

한편 Fig. 2는 스파터링에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막전극의 경우 그 두께를 적층시간에 따라 0.1~1.5(μm)까지 변화시켰을때의 광전류-전압 특성을 나타낸 그림인데, 전극의 두께가 증가함에 따라 광전류는 증가하는 경향을 보인 후 약 1μm 두께 이상에서는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이때 광전류 증가 현상은 적층 시간이 증가함에 따라, 즉 전극의 산화층 두께가 공핍층 쪽에 근접 할수록 광 침투에 대한 광영역의 확장 및 광에 의해 여기된 전자 및 정공쌍의 분리 및 이동을 효과적으로 할수 있음으로 인한, 재 결합 속도의 감소로서 설명할수 있겠다<sup>7)</sup>. 산화층의 두께가 약 1μm 정도를 상회하는 박막 전극의 경우는 광전류가 더 이상 증가되지 않고 감소하는 현상을 보였는데 이는 세라믹 전

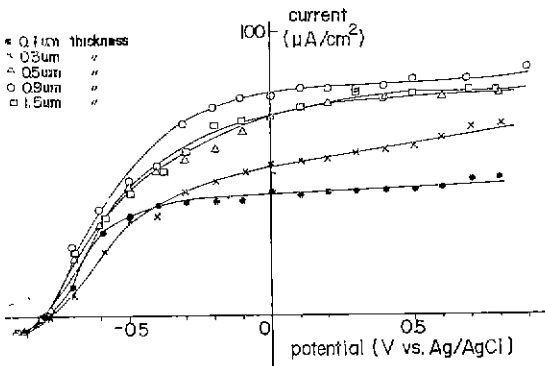


Fig. 2 Current vs. applied potential curves for sputtered TiO<sub>2</sub> thin film electrodes.

극의 경우에서와 같이 공핍층 쪽 이상의 산화층은 전자의 이동을 저해하는 barrier 역할을 함에 기인한 것으로 생각한다.

Fig. 3은 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 광전류-전압 특성을 나타낸 그림인데 그 첨가량이 0.25wt%~2.0wt%로 증가함에 따라 순수한 TiO<sub>2</sub> 전극의 경우에 비해 광전류가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 광전기 화학 변환에 사용할 전극은 전자의 생성 및 이동을 위해 상온에서 적절한 전도성이 요구되므로<sup>15)</sup> TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극을 수소 환원 처리하게 되면 TiO<sub>2</sub>의 고온 상태에서 처럼 산소 공위와 Ti<sup>3+</sup> 도너이온을 다음과 같은 결합 반응식에 의해 얻을수 있다.  $O_0 \rightleftharpoons V_0 + 2e + \frac{1}{2}O_2 \dots \dots (4)$   $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+} \dots \dots (5)$  한편 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할 경우는  $Sb_2O_3 \rightleftharpoons 2Sb^{3+} + V_0 + 3O_0 \dots \dots (6)$ 의 결합 반응으로 Sb<sup>3+</sup>가 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환되어 들어가면서 산소 공위가 형성되며 이는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시, 순수한 TiO<sub>2</sub>를 환원한 경우와 같이 시편의 색이 회색에서 암회색으로 변화함으로써 알 수 있었다. 이때 Maxwell<sup>16)</sup>은 고온에서 산소결핍 상태의 TiO<sub>2</sub>를 냉각시 첨가된 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Ti와 산소의 재 결합을 방해함으로써 인해 상온에서 순수한 TiO<sub>2</sub>에 비해 높은 전기 전도성을 갖게 됨을 확인하였다. 따라서 같은 실험 조건으로 환원 처리시, 순수한 TiO<sub>2</sub> 전극보다 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.25wt%부터 2.0wt%까지 첨가한 경우 더 많은 산소 공위가 존재할 것으로 생각되며 이런 과도하게 생성된 산소 공위가 광에 의해 생겨난 전자의 이동을 방해하는 trap으로 작용하여 그들의 재결합 속도를 증가 시킴<sup>17)</sup>으로 인해 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량의 증가에 따라 광전류가 감소하였다. 또 이러한 경향은 도너 농도의 증가로 인해 식(1)에서 공핍층 폭의 감소에 따른 충전류치의 감소를 식(3)을 통해 알 수 있다.

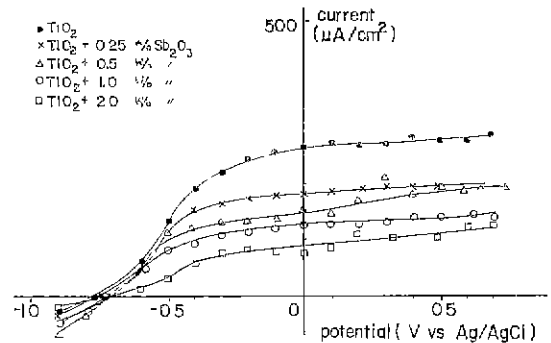


Fig. 3 Current vs. applied potential curves for undoped and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes.

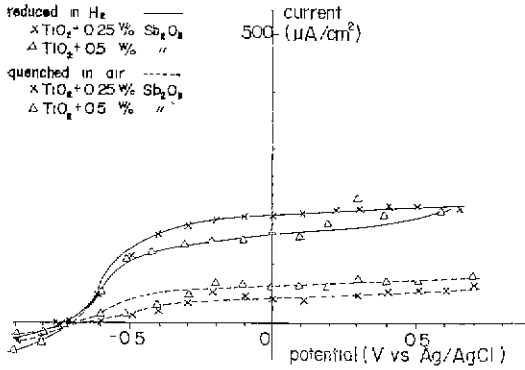


Fig. 4 Current vs, applied potential curves for reduced and quenched TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 4는 TiO<sub>2</sub>에 0.25, 0.5wt%로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 공기 중에서 급냉 및 수소 분위기에서 환원 처리한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 광전류-전압 특성을 나타냈다. 여기서 급냉한 경우는 환원 처리한 경우에 비해 낮은 광전류를 보였는데 이는 앞서 밝혔듯이 고온에서 냉각시 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Ti와 산소의 재 결합을 방해<sup>10)</sup>하여 식(4), (5)에 의거 Ti<sup>3+</sup> 도너이온의 생성에 기인된 결과이며 환원처리하지 않은 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우는 급냉시켰을 때도 광전류를 관찰할 수 없었다.

Fig. 5는 환원한 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

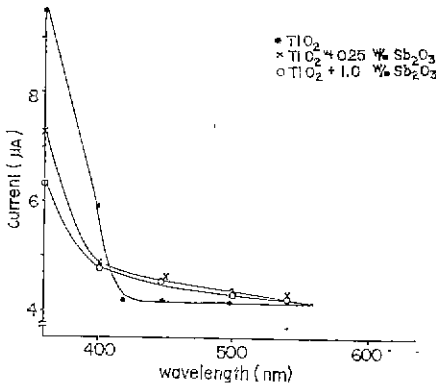


Fig. 5 Current vs. wavelength curves for undoped and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes

첨가한 경우의 광전류-파장특성을 나타내었다. 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극 경우에는 이미 보고된 바 있는 단결정<sup>11)</sup>이나 다결정 박막 TiO<sub>2</sub> 경우<sup>12)</sup>와 유사하게 TiO<sub>2</sub>의 에너지 띠간격(~ 3.0eV)에 해당하는 420nm 파장치

부근에서 광응답이 나타나기 시작했으며 반면에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우는 광응답이 긴 파장(500~550nm)으로 이동되어 나타나는 경향을 보였다. Matsumoto<sup>10)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub>에 Co를 첨가한 경우 적자내에 위치한 Co의 d 오비탈과의 상호반응에 기인하여 형성된 subband에 의해 550~600(nm)파장 영역에서 전자를 여기, 이동시킬 수 있음을 보고하였다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가시에는 Sb의 궤도각 전자인 P 오비탈과 Ti의 d 오비탈과의 상호반응에 기인하여 TiO<sub>2</sub> 띠간격내에 형성된 subband를 통한 전자의 이동으로서 Co를 첨가한 경우에 비해 짧은 파장 영역이지만 순수한 TiO<sub>2</sub> 경우(~420nm)에 비해 긴 파장 영역(500~550nm)에서 광응답이 나타났다.

#### 4. 결 론

(1) 환원한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극은 두께 증가에 따라 광전류가 감소하는 경향을 보였고 막막 전극의 경우는 막막의 두께가 약 1µm 까지 증가함에 따라 광전류는 증가하다가 그 이상의 두께에서는 감소하는 경향을 보였다.

(2) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우는 첨가량의 증가에 따라 순수한 TiO<sub>2</sub> 전극에 비해 과다하게 생성된 산소 공극으로 광전류 감소 현상을 보였으며 광응답은 더 긴 파장(500~550nm)영역으로 이동되어 나타나는 현상을 보였다. 그리고 환원 처리하지 않고 공기중에서 급냉시킨 경우의 광전류는 환원 처리한 경우보다 낮은 값을 보였다.

감사의 말씀

본 연구는 산학 협동 제단과 한국 과학 재단의 연구비로 이루어진 것으로 두 기관에서 깊은 감사를 드립니다.

#### References

- 1) P. J. Boddy, "Oxygen Evolution on Semiconducting TiO<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Soc.*, **115** (2) 199 (1968).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, **238** (7) 37 (1972).
- 3) M. A. Butler, "Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO<sub>3</sub>", *J. Appl. Phys.*, **48** (5) 1914 (1977).
- 4) R. H. Wilson, "A Model for the Current-Voltage Curves of Photoexcited Semiconductor Electrodes", *J. Appl. Phys.*, **48** (10) 4292 (1977).
- 5) K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor

- Electrodes I", *J. Electrochem. Soc.*, **122** (6) 739 (1975).
- 6) F. Möllers, H. J. Tolle and R. Memming, "On the Origin of Photocatalytic Deposition of Noble Metals on  $\text{TiO}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **121** (9) 1160 (1974).
  - 7) K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor Electrodes X", *J. Electrochem. Soc.*, **124** (2) 215 (1977).
  - 8) L. A. Harris and R. H. Wilson, "Semiconductors for photoelectrolysis", *Ann. Res. Mat. Sci.*, **8**, 99 (1978).
  - 9) W. Gissler and R. Memming, "Photoelectrochemical Processes at Semiconducting  $\text{WO}_3$  layers", *J. Electrochem. Soc.*, **124** (11) 1710 (1977).
  - 10) M. S. Wrighton, et al., "Strontium Titanate Photoelectrodes, Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential", *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (10) 2774 (1976).
  - 11) T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki and K. Honda, "pH-dependence of Spectral Sensitization at Semiconductor Electrodes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** (1) 8 (1976).
  - 12) P. V. Kamat, M. D. Karkanavala and P. N. Moorthy, "Temperature Effects in Photoelectrochemical Cells", *J. Appl. Phys.*, **50** (6) 4228 (1979).
  - 13) K. H. Yoon and S. O. Yoon, "Photoeffects in Polycrystalline  $\text{TiO}_2$  Electrodes", *J. Appl. Phys. Jpn.*, **23** (8) 1984 (in print).
  - 14) K. H. Yoon, J. S. Kim and S. O. Yoon, "Characteristics of  $\text{TiO}_2$  Ceramic Electrode for the Photoelectrochemical Conversion", *J. Kor. Cer. Soc.*, **20** (4) 356 (1983).
  - 15) F. P. Koffyberg, "Photoelectrolysis of Water on Semiconducting Oxide Electrodes", *J. Can. Cer. Soc.*, **48**, 1 (1979).
  - 16) L. H. Maxwell, "Antimony doped  $\text{TiO}_2$  Capacitors", *Cer. Bull.*, **42** (8) 438 (1963).
  - 17) S. N. Subbarao, et al., "Comparision of the Photoelectric Properties of the System  $\text{TiO}_{2-x}$  with System  $\text{TiO}_2 \cdot F_2$ ", *Mat. Res. Bull.*, **13** (12) 1461 (1978).
  - 18) Y. Matsumoto, J. Kurimoto, Y. Amagasaki and E. Sato, "Visible Light Response of Polycrystalline  $\text{TiO}_2$  Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127** (10) 2148 (1980).