Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 26, No. 2, pp. 258 ~ 266, 1989.

TiO_2 세라믹 전극의 광전기 화학 변환에 미치는 결정립 크기와 첨가제 ZnO의 영향

윤기현 · 장병규 · 김태희
연세대학교 공과대학 요업공학과

(1989년 2월 2일 접수)

Influence of Grain Size and Dopant ZnO on the Photoelectrochemical Conversion in TiO_2 Ceramic Electrods

Ki Hyun Yoon, Byeung Gyu Chang and Tae Heui Kim
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received February 2, 1989)

요 약

TiO_2 세라믹 전극의 광전기 화학 변환에 미치는 결정립의 크기 변화와 첨가제 ZnO의 영향에 대하여 연구하였다. ZnO를 첨가하지 않은 TiO_2의 결정립 크기 변화의 경우 소결 유지시간이 길어짐에 따라 결정립 크기는 커졌고, 광전류는 증가하였다. ZnO를 첨가한 경우, 0.4 wt% ZnO 첨가시까지는 드너농도의 감소로 광전류가 감소하다가 더 이상 첨가하면서 제 2 상이 생성되어 광전류는 증가하였다. 또한 결정립의 크기 변화와 ZnO 첨가량 변화에 관계없이 모두 광응답이 시작되는 빛의 파장은 TiO_2의 에너지 띠간격에 해당하는 약 420 nm 이었다

ABSTRACT

The effects of grain size and dopant ZnO on the photoelectrochemical conversion in TiO_2 ceramic electrodes have been investigated. The photocurrent increases with increasing grain size in the undoped TiO_2 ceramic electrode. In ZnO-doped TiO_2 electrodes, the photocurrent decreases with increasing ZnO up to 0.4 wt% due to decrease of donor concentration, and then with further addition of ZnO, photocurrent increases according to the formation of second phase. However, the photoresponse appears at wavelength of 420 nm, which is very close to the energy band gap of TiO_2, regardless of grain size and amount of ZnO.

1. 서 론

태양광을 이용하여 에너지를 얻기 위한 노력의 일환으로써, 1972년 Fujishima와 Honda가[1] 반도체 전극을 사용한 물의 광분해에 대한 가능성을 제시한 이후 많은 연구가 진행되고 있다.[2,3] 그 후 광전기 화학변환에 영향을 미치는 주된 인자인 전극 물질에 대해서 많은 연구[4]가 진행되고 있으며, 이때 전극 재료로서 요구되는 조건은 적

절한 띠간격(<2.5 eV), 전해질 용액내에서의 안정성, 낮은 전자친화력 등이다.[5] 특히 TiO_2는 띠간격이 3.02 eV로 비교적 크지만 위에서 언급한 전극 재료로서의 요구조건을 대체로 잘 만족하므로 많이 연구되어 왔으며, 본 실험실에서는 이미 TiO_2, $SrTiO_3$ 다결정 전극을 이용한 물의 광분해에 관해 연구 발표한 바 있다.[6~7]

본 연구에서는 단결정 전극에 비해 광전기 화학변환 효율은 낮지만, 제조가 간편하고 첨가제 첨가가 용이한 TiO_2 다결정 전극을 제작하여 결정립 크기가 정공 life time에 영향을 준다는 Card등[11]의 보고와, TiO_2에 ZnO를 첨가함에 따라 밀도 증가와 결정립 성장을 보고한 Takahashi 등[12]의 연구를 토대로 TiO_2 다결정 전극의 결정립 크기 변화가 광변환 효과에 미치는 영향과, TiO_2에 ZnO를 첨가하여 ZnO 첨가량에 따른 광변환 효과에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

출발 물질로는 TiO_2 rutile 분말(순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., U.S.A.)과 ZnO 분말(순도 99.9%, Junsei Chemicla Co., Japan)을 사용하였다. 출발물질로 사용한 TiO_2 분말의 평균 입자 크기는 1.48 μm 이었다. Table 1과 같은 비율로 칭량하고 ethyl alcohol을 사용하여 ball milling 하였다.

ZnO를 첨가하지 않은 TiO_2 시편의 경우 혼합된 시료를 400 kg/cm^{2}의 압력으로 직경 14 mm, 두께 5 mm 되는 시편으로 예비 성형후 1500 kg/cm^{2}의 압력으로 isostatic pressing 하였다. 성형한 시편을 1,300℃에서 소결시간을 0.5시간, 2시간, 6시간, 10시간으로 변화시켜 공기중에서 소결하였다. TiO_2에 ZnO를 첨가한 경우는 1250℃에서 2시간 동안 공기중 소결하였다. 소결한 각 시편들을 두께가 0.25 mm가 되도록 하여 전도성을 부여하기 위해 수소 환원 처리하였다. 환원 조건은 이미 본 실험실에서 행한 실험 결과[8] 가장 큰 광전류 값을 나타내었던 800℃, 1시간으로 하였다. 환원한 시편의 한쪽 면에 상온용 silver paste(등창화성(주), Japan)를 사용하여 구리선을 부착시킨 후 빛이 조사되는 면만을 남기고 전해질 용액과의 접촉을 막기 위해 전해질 용액에 안정한 epoxy resin으로 봉합한뒤 전극으로 사용하였다

시편의 밀도는 ASTM 373−72에 따라서 측정하였으며, 시편의 미세구조는 금속현미경(Nikon, type 104, Japan)과 SEM(Akashi, DS−130, Japan)−EDAX (Philips S−570)로 관찰하였다. 광전기 화학변환 특성 측정에 사용한 장치 및 절차는 본 실험실에서 이미 발표한 보문[6~10]과 동일하다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 1300℃에서 소결한 순수한 TiO_2와 소결 유지시간에 따른 밀도 변화와 미세구조 사진이다. 소결 유지시간이 증가함에 따라 밀도는 증가하였다. 이는 미세구조에서 나타난 바와같이 소결 유지시간 증가에 따른 결정립 성장에 기인한다고 생각된다.

Fig. 3은 1300℃에서 소결한 시편을 800℃에서 1시간동안 수소 환원한 TiO_2 전극의 광전류−전압특성을 나타낸 그림이다. 소결 유지시간이 증가함에 따라 광전류는 증가하였다. Butler 등[2]이 제시한 Schottky 장벽 모델에서 총 광전류는 반도체 표면의 공핍층 내에서 생긴 운단자에 의

Table 1. Composition of Specimens

Specimen No.	Raw material wt%	
	TiO_2	ZnO
TP	100.00	0.00
TP−1	99.90	0.10
TZ−2	99.70	0.30
TZ−3	99.60	0.40
TZ−4	99 50	0.50
TZ−5	99.00	1.00
TZ−6	97.50	2 50
TZ−7	95.00	5 00

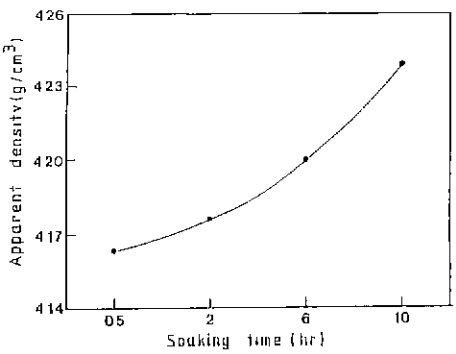

Fig. 1. Apparent density of TiO_2 specimens sintered at 1300℃ as a function of soaking time.

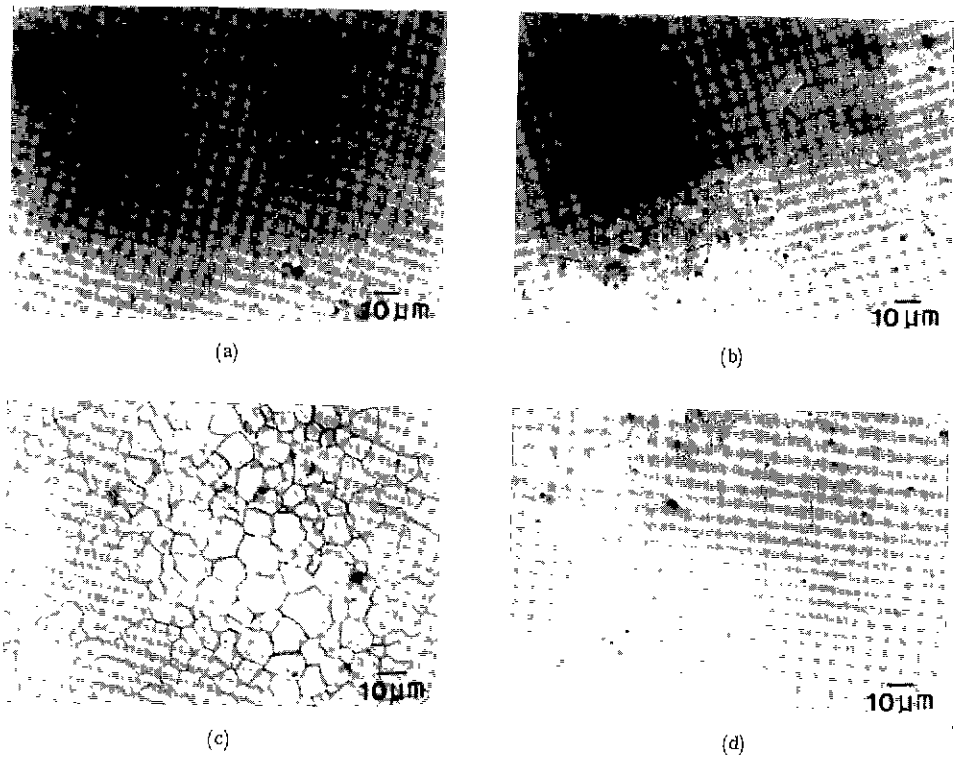

Fig.2. Metallurgical microscope photographs of the undoped TiO_2 specimens sintered at 1300℃ a) 0.5 hr, b) 2 hr, c) 6 hr, d) 10 hr

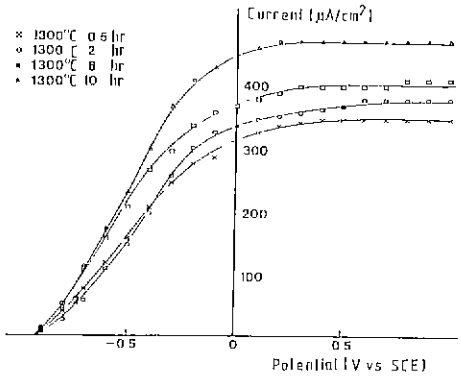

Fig.3 I−V curves in undoped TiO_2 ceramic electrodes

한 drift 전류와 반도체 내부로 부터 소수운반자에 의한 확산 전류의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J_{total} = J_{drift} + J_{diffusion}$$

$$= q\psi_0 \left\{1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1+\alpha L_p}\right\} \quad \cdots\cdots(1)$$

여기서, q는 전자 진하량, ψ_0는 광량, L_p는 정공 확산 길이, α는 광흡수 계수, W는 공핍층 폭이다. 그리고 반도체 내의 공핍층 폭은,

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_d}\right)^{1/2}(V - V_{fb})^{1/2} \quad \cdots\cdots(2)$$

이며 공핍층 내에서의 electric field는,

$$F = \frac{V - V_{fb}}{W} \quad \cdots\cdots(3)$$

정공 확산 길이는,

$$L_p \equiv (D_p \cdot \tau_p)^{1/2} \quad \cdots\cdots(4)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서, ε_0는 진공의 유전율, ε는 TiO_2 전극의 유전상수, N_d는 도너 농도, V는 공급전위, V_{fb}는 평활 전위, D_p는 정공 확산 상수이며 τ_p는 정공 수

명을 나타낸다. 따라서 식(1)로 부터 광전류에 주된 영향을 미치는 인자는 공핍층 폭, 도너 농도, 정공 확산 길이임을 알 수 있으며, 식(2)로 부터 공핍층 폭은 도너 농도에 의해 좌우되는데 수소 환원 처리 조건을 각 시편에 대해 동일하게 행하였으므로 도너 농도는 일정하여 공핍층 폭도 일정하다고 할 수 있다. 또한 Card 등[11]은 n 형 다결정 반도체에서 결정립 크기가 증가함에 따라 정공 운반자의 수명이 길어진다고 보고하였다. 따라서 식(4)에 의해 n형 TiO_2에서 소수 운반자인 정공의 수명이 증가함에 따라 정공 확산 길이가 길어지며 식(1)에 의해 광전류가 증가하였다. 뜨한 결정입계가 전자-정공 재결합 속도를 증가시키는 요소로 작용하는데[13] 결정립 크기가 커짐에 따라 결정입계의 수는 적어져서 전자-정공 재결합 속도가 감소함으로 광전류는 증가하였다.

Fig. 4 는 1300℃에서 소결 유지시간을 변화시킨 TiO_2시편을 800℃에서 1 시간 동안 수소 환원한 전극의 광전류-파장 특성을 나타낸 그림이다. 이때 공급전위는 기준전극(SCE)에 대해 zero volt 로 유지하였고, 특성 곡선은 광원의 광강도나 분광특성에 대해 보정하지 않았다. 광응답은 TiO_2 띠간격에 해당하는 420 nm 의 파장 부근에서 시작됨을 알 수 있으며, 결정립 크기 변화에 따른 광응답이 나타나기 시작하는 파장의 변화는 없었다. 이는 결정립 성장이 TiO_2 띠간격 내에 intermediate level 을 형성시키지 못하였기 때문이라고 생각된다. 침전법으로 제조한 TiO_2 분말을 출발물질로 사용한 TiO_2 세라믹 전극의 경우에서도 같은 경향의 광전류-전압 특성과 광전류-파장 특성이 나타났다.[10]

Fig. 5 는 ZnO 첨가량에 따른 TiO_2 시편의 X-선 회절

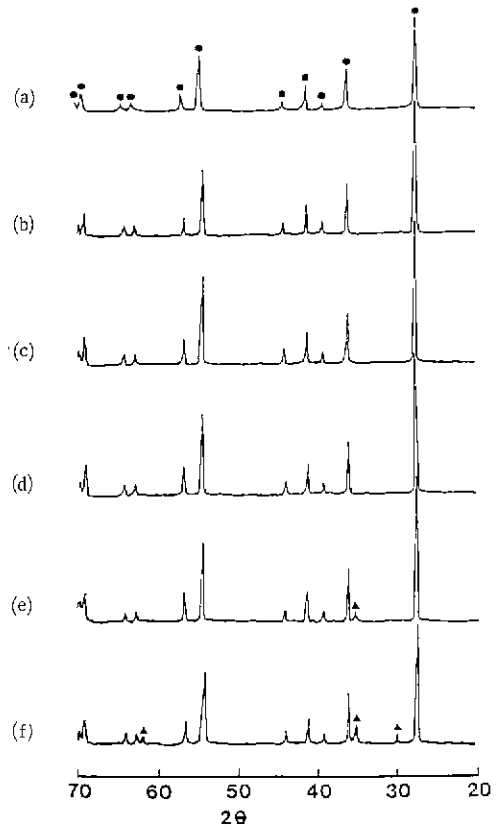

Fig. 5. X-ray diffraction pattern for the specimens sintered at 1250℃ for 2 hr (a) pure, (b) 0.3 wt% ZnO, (c) 0.5 wt% ZnO, (d) 1.0 wt% ZnO, (e) 2.5 wt% ZnO and (f) 5.0 wt% ZnO. (● : TiO_2, ▲ : Zn_2TiO_4)

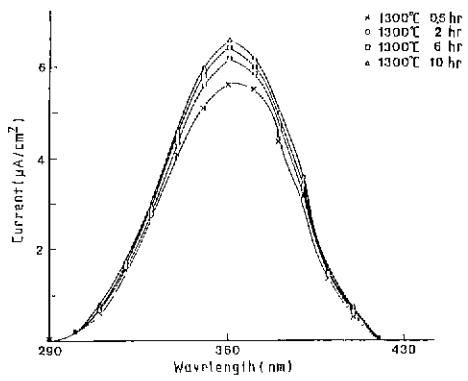

Fig. 4. I-λ curves in undoped TiO_2 ceramic electrodes

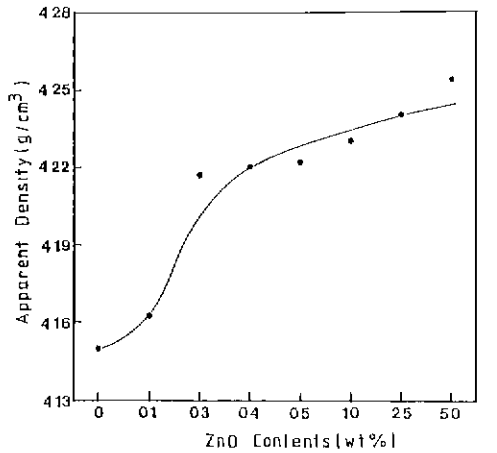

Fig. 6. Apparent density of TiO_2 as a function of ZnO contents

분석을 나타낸 그림이다. 0.5 wt% 이상 2.5 wt% 미만의 ZnO를 첨가하였을때 X-선 분석으로 제2상을 확인할 수는 없었으나 Fig.7과 Fig.9로 부터 0.5 wt% 이상의 ZnO를 첨가하면서 부터 제2상이 생성됨을 알 수 있으며, 분석 결과 제2상은 Zn_2TiO_4임을 확인하였다.[4]

Fig.6은 ZnO 첨가량에 따른 TiO_2 시편의 밀도 변화를 나타낸 그림이다. ZnO 첨가량이 증가함에 따라 순수한 TiO_2에 비해 밀도가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 밀드 증가현상을 규명하고자 ZnO 첨가량에 따른 미세 구조를 관찰하였다. Fig.7은 TiO_2에 ZnO를 첨가한

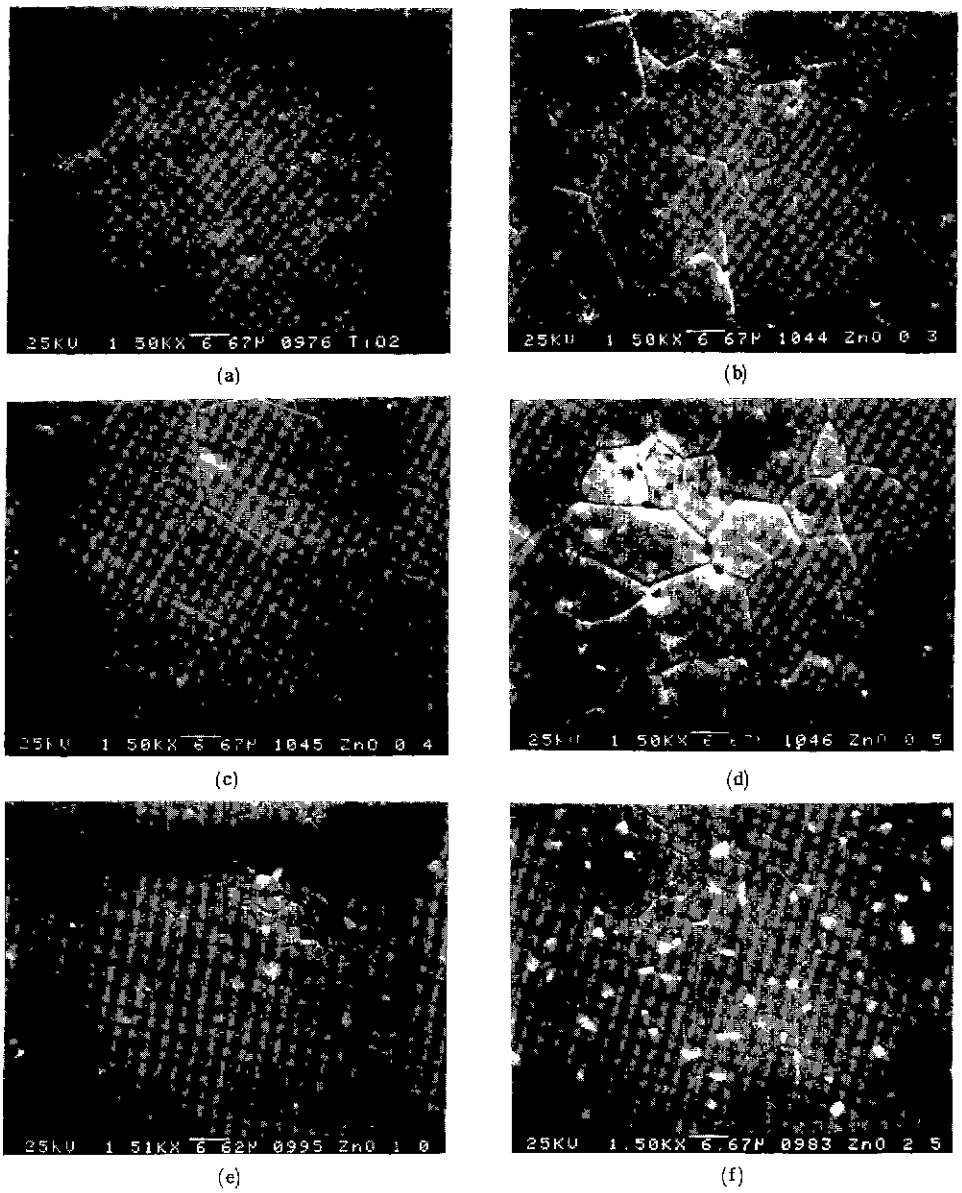

Fig.7. SEM photographs of the specimens sintered at 1250℃ for 2 hr.
a) pure, b) 0.3 wt%, ZnO, c) 0.4 wt% ZnO,
d) 0.5 wt% ZnO, e) 1.0 wt% ZnO and f) 2.5 wt% ZnO

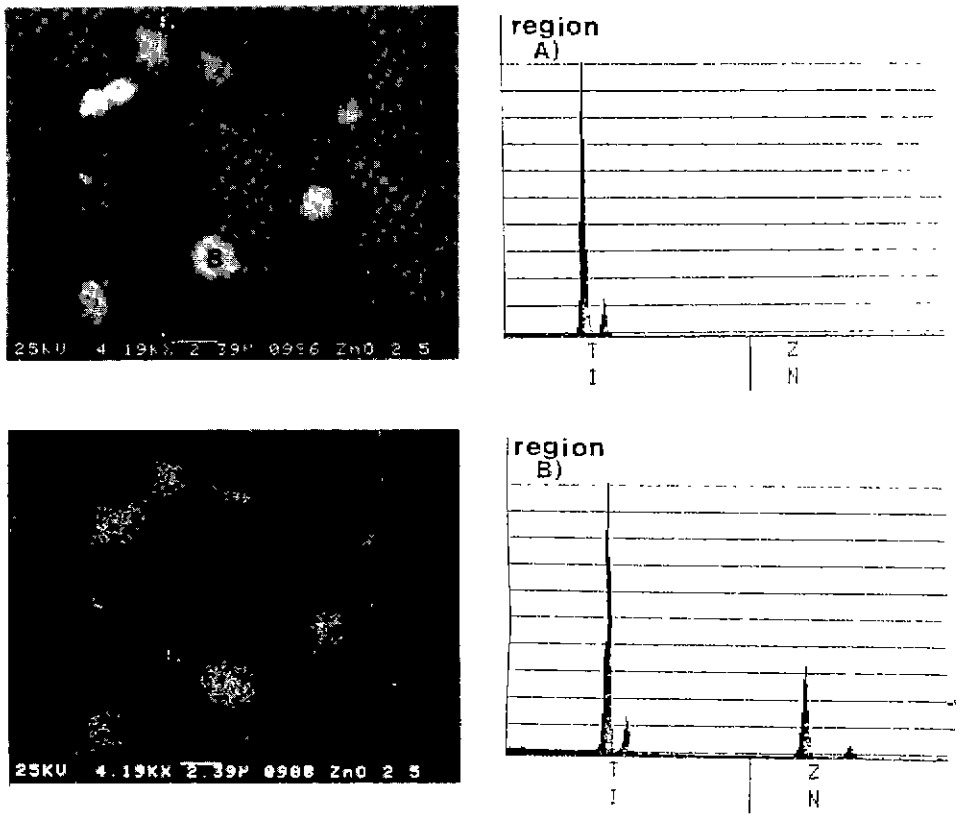

Fig.8. SEM photographs, image analysis and EDAX spectra of the region A, B of the 2.5 wt% ZnO specimen

시편의 SEM 사진이다. 그림에서 보면 ZnO를 0.4 wt% 까지 첨가함에 따라 결정립의 크기는 크게 증가하다가 그 이상 첨가시에는 제2상이 생성되면서 결정립 크기가 감소하였고 ZnO 첨가량이 증가할수록 제2상이 더욱 많이 생성됨을 관찰할 수 있었다. Fig.8은 제2상의 정성적 분석과 분포를 알아보기 위하여 X-선 회절분석에서 제2상이 검출되기 시작하는 2.5 wt% ZnO조성 시편의 SEM, Image analysis, EDAX를 한 그림이다. Image analysis로 부터 제2상을 나타내는 흰점들이 전체적으로 분포되어 있으나 B영역 근처에는 더욱 많이 몰려 있음을 알 수 있었으며, EDAX 분석으로 부터 A영역에서는 Ti만이 B영역에서는 Ti와 Zn이 함께 검출됨을 확인할 수 있었다. 이로부터 Zn이 전체적으로 널리 퍼져 있으나, 제2상 영역에는 더욱 많이 존재해 있음을 알 수 있다.

Fig.9는 ZnO 첨가량에 따른 TiO_2 시편의 비저항을 측정한 그림이다. 0.4 wt% ZnO 첨가까지는 비저항이 증가하다가 그 이상 첨가시부터는 감소하였다. 0.4 wt% ZnO 첨가까지 비저항이 증가한 것은

$$ZnO + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows Zn''_{Ti} + 2O_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5)^{15)}$$

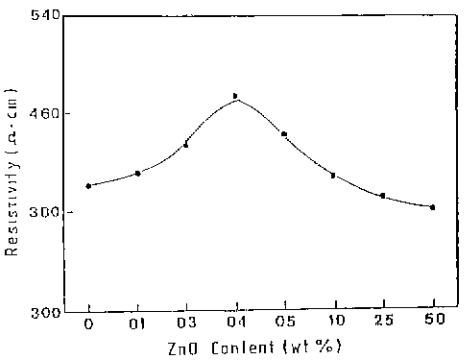

Fig.9. Resistivity of TiO_2 as a function of ZnO contents.

에 의한 전자 농도 감소에 의한 것이라고 생각되며, 그 이상 첨가시 비저항이 감소한 것은 ZnO−TiO_2 계에서 Zn_2TiO_4양이 많아짐에 따라 저항이 감소한다는 Balta 등[16]의 보고에 의해 제 2 상인 Zn_2TiO_4의 영향이라 생각된다. 또한 ZnO를 0.4 wt% 이상 첨가시부터는 결정립 크기가 감소함에도 불구하고 밀도가 증가하는 것은 앞서의 미세구조 분석에 의한 결과로 부터 순수한 TiO_2(밀도 : 4.24 g/cm^3)보다 밀도가 큰 Zn_2TiO_4(밀도 . 5.30 g/cm^3)[14]상의 생성에 기인한 것으로 생각할 수 있다. Takahashi 등[12]은 TiO_2에 ZnO를 첨가하였을 때

$$TiO_2 + 2\,ZnO \rightarrow Zn_2TiO_4$$

에 의해서나, 혹은 첨가제가 미분말 입자의 급속한 응집을 불러 일으키는 역할을 함으로써 치밀화가 촉진될 수 있음을 보고한 바 있다.

Fig.10은 TiO_2에 ZnO를 첨가한 시편을 1250℃에서 2시간 동안 소결한 후, 800℃에서 1시간 동안 수소 환원 처리한 시편의 광전류 전압 특성을 나타낸 그림이다. 0.4 wt% ZnO를 첨가할 때 까지는 광전류가 감소하다가 그 이상 첨가시에는 증가하였다. ZnO를 0 4 wt% 까지 첨가할 때 광전류가 감소한 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 식(5)에서 본 바와 같이 Zn이 Ti자리에 치환되어 들어가면서 전자농도의 감소로 인해 환원한 TiO_2에서 도너로 작용하는 Ti^{3-}의[7] 농도가 감소한다 도너 농도의 감소로 인해 식(2)에서 공핍층 폭이 증가하고, 따라서 식(3)에 의해 전기장이 감소함으로써 전자−정공 쌍들이 효과적으로 분리, 이동되지 못하여 광전류는 감소하였다. 또한 ZnO 첨가에 따라 결정립은 성장하지만 광전류가 감소한 것으로 부터 ZnO 첨가에 따른 TiO_2 전극내에 생긴 결함 반응식에 의한 도너 농도 및 공핍층 폭의 변화가 전극물질의 결정립 크기 변화보다도 광전류에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

ZnO를 0.5wt% 이상 첨가할때 부터는 Zn이 Ti자리에 더 이상 치환되지 않음으로 도너 농도는 더 이상 감소하지 않았으며 앞의 미세 구조 사진으로 부터 제2상인 Zn_2TiO_4가 생성되면서 결정립의 크기는 감소함을 볼 수 있다. 여기서 도너 농도에는 변화가 없고 결정립의 크기가 감소함에도 불구하고 광전류가 증가한 것은 Zn_2TiO_4 생성에 따른 비저항의 감소로 전자의 이동이 용이하게 되어 광전류는 증가하였다. 그리고 Matsumoto 등[17]은 Zn_2TiO_4 는 에너지 띠간격이 3.2 eV로 전해질 용액에 안정하고 외부 bias없이도 물을 광분해시키기에 용이한 전극 물질임을 보고하였다. Zn_2TiO_4의 2 p(O)띠와 t_{2g}(ti)띠, 혹은 4 S(Zn)띠의 전도대와 연관시켜 볼 때, Fermi 준위가 전도대로 부터 0.4 eV에 위치하여 전자의 여기를 용이하게 하여 주므로 광전류는 증가하였다.

Fig.11은 ZnO 첨가에 따른 TiO_2 시편의 광전류 파장 특성을 나타낸 그림이다. 순수한 TiO_2 및 ZnO를 첨가한 TiO_2 전극 모두 순수한 TiO_2의 에너지 띠간격에 해당하는 420 nm 파장 부근에서 광응답이 시작되었다 한편, Monnier 등[18]은 TiO_2에 Cr을 첨가한 경우 Cr의 3 d 궤도

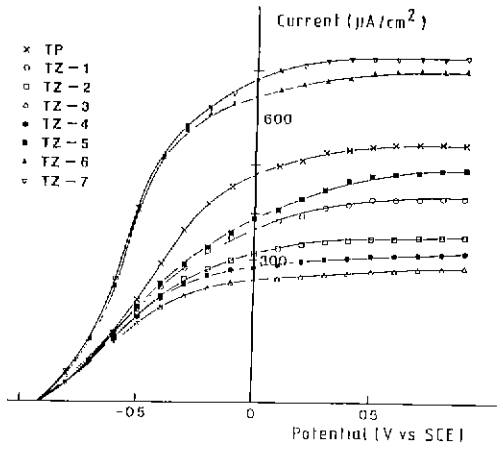

Fig.10. I−V curves in undoped and ZnO doped TiO_2 ceramic electrodes reduced in H_2 at 800℃

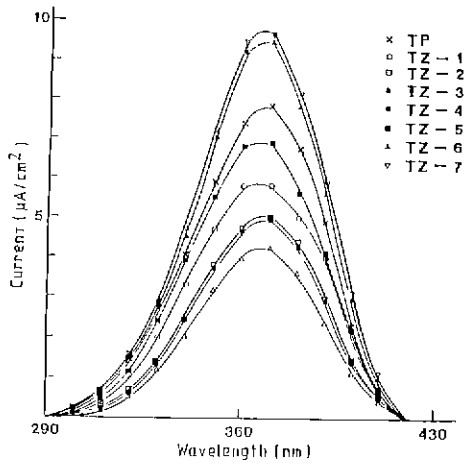

Fig.11. I−λ curves in undoped and ZnO doped TiO_2 ceramic electrodes reduced in H_2 at 800℃

와 Ti의 3d 궤도 간의 상호 반응으로 형성된 intermediate level에 의해 500 nm 이상의 파장 영역에서도 전자를 여기시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나 TiO_2에 ZnO를 첨가한 경우 Zn의 3d 궤도가 모두 점유되어 있어서 TiO_2의 3d 궤도와 상호반응이 어렵기 때문에 intermediate level을 형성하지 못한다. 따라서 ZnO 첨가에 따른 광응답이 나타나는 파장영역에 변화가 없었다고 생각된다. 이는 Matsumoto 등[19]이 열분해법으로 제조한 TiO_2에 3d 전이금속인 Zn을 첨가한 경우, 광응답의 파장 이동이 없다는 보고에서도 잘 알 수 있다.

4. 결 론

1) ZnO를 첨가하지 않은 n형 TiO_2 세라믹 전극의 경우 전극의 결정립 크기가 증가함에 따라 정공확산 길이의 증가와 전자-정공 재결합 속도의 감소로 인하여 광전류는 증가하는 경향을 보였다.

2) ZnO를 첨가한 TiO_2 전극의 경우 0.4 wt% ZnO 첨가시까지는 도너농도의 감소로 인해 광전류가 감소하다가 ZnO를 0.4 wt% 이상 첨가할 때 부터는 제2상인 Zn_2TiO_4의 생성에 의해 광전류는 증가하였다.

3) 결정립 크기와 ZnO 첨가량에 관계없이 광응답이 시작되는 파장은 TiO_2의 에너지 띠간격에 해당하는 420 nm 부근이었다

REFERENCES

1. A.Fujishima and K.Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrodes", Nature, 238, 37(1972).
2. M.A.Butler, "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3", *J.Appl. Phys*, **48**(5) 1914(1977).
3. L.A.Harris and R.H.Wilson, "Semiconductor for photoelectrolysis", *Ann. Res. Mat Sci*, 8, 97(1978).
4. K.L.Hardee and A.J.Bard, "Semiconductor electrodes X", *J.Electrochem. Soc.*, 124(2) 215(1977).
5. M.S.Wrighton, et.al., "Strontium titanate photoelectrodes efficient photoassisted electrolysis of water of zero applied potential", *J.Am. Chem.Soc.*, **98**(10) 2774(1976).
6. K.H.Yoon and S.O.Yoon, "Photoeffects in polycrystalline TiO_2 electrodes", *Jpn.J.Appl. Phys.*, **23**(8) 113(1984).
7. K.H.Yoon and D.H.Kang, K.H.Kim and J.S. Choi, "Photoeffects due to thickness and dopant (Sb_2O_3) in polycrytalline TiO_2 electrodes", *I & EC.Prod. Res. Dev.*, **25**(1) 93(1986).
8. K H Yoon and J.S.Kim, "Photoelectric behavior of sintered TiO_2 electrodes", *J.Phys. Chem.*, **90** (24) 6488(1986).
9. K.H.Yoon and T.H.Kim, "Photoeffects in undoped and doped $SrTiO_3$ ceramic electrodes", *J.Solid State Chem.*, **67**(2) 359(1987).
10. K H.Yoon and K.B Park, "Dependence of photoelectric behavior of TiO_2 electrodes on processing variables", *J.Appl. Phys.* **64**(4) 2198(1988).
11. H.C.Card and E.S Yang, "Electronic processes at grain boundaries in polycrystalline semiconductors under optical illumination", *IEEE Trans. Electron Dev.*, 24(4) 397(1977).
12. J.Takahashi, I.Yamai and H.Saito, "Effect of additivity on the sintering and the electrical conductivity of TiO_2", *Yogyo Kyokai-Shi*, **83**(12) 589(1975).
13. S.N.Subbarao, et al., "Comparison of the photoelectric properties of the system TiO_{2-x} with system $TiO_{2-x}-F_x$", *Mat. Res. Bull.*, **13**(12) 1461(1978).
14. S.F.Bartram and R.A.Slepetys, "Compound formation and crystal structure in the system $ZnO-TiO_2$", *J Am.Ceram. Soc.*, 44(10) 493(1961).
15. K.H.Yoon, H.I.Song and C.S.Kim, "Effect of Zinc oxide on the dielectric property of rutile (TiO_2)", *J.Kor. Ceram. Soc*, **17**(3) 129(1980).
16. P.Balta and F.Oprea, "Semiconductor properties of sintered bodies in the system $ZnO-TiO_2$", Acad. Rep. Populare Romine, Studii. Cercetari

Met., 7, 405 (1962).
17. Y.Matsumoto, M.Omae, I.Watanabe, and Ei-ichi sato, "Photoelectrociemical properties of the Zn-Ti-Fe spinel oxides", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (4) 711(1986).
18. A . Monnier and J . Augustinski , "Photoelec - trolysis of water ; Photoresponse of nickel, chromium and zinc-doped polycrystalline TiO_2 electro des", *J.Electrochem. Soc.*, **127**(7) 1576(1980).
19. Y.Matsumoto, J.I.Kurimoto, T.Shimizu and E. I. Sata, "Photoelectrochemical properties of polycrystalline TiO_2 doped with 3d transition metal", *J.Electrochem. Soc.*, **128**(5) 1040(1981).