

## TiO<sub>2</sub> 태양광 전극을 이용한 태양-수소 제조시스템 기초연구

이 태 규 · 조 서 현 · 조 덕 기 · 최 영 희

신재생 에너지 연구센터, 태양에너지 응용연구실  
한국동력자원연구소

## A Preliminary Study on the Solar-Hydrogen System Utilizing Photoanodic TiO<sub>2</sub> Semiconductor Electrode

Tai Kyu Lee · Suh Hyun Cho · Duk ki Jo · Young Hi Chea

New and Renewable Energy Research Center, Applied Solar Energy Lab.  
Korea Institute of Energy and Resources

### 요 약

본 실험에서는 태양광의 photon energy를 활용한 물분해 수소제조 연구를 위하여 일차적으로 TiO<sub>2</sub> 광전극의 제조와 함께 전기화학적 특성관찰의 기초실험을 수행하였다. TiO<sub>2</sub> anatase분말을 원형으로 molding 한 후 1250°C에서 sintering하여 n형 반도체 전극을 제조하였으며, titanium plate를 직접 furnace내에서 800°C의 공기 및 산소 분위기 속에서 각각 산화막을 생성시켰다. 각 전극들의 XRD pattern을 관찰한 결과 rutile TiO<sub>2</sub> 성질의 표면구조를 지니고 있었으며, 표면상태를 광학 현미경으로 관찰하였다. 선택된 TiO<sub>2</sub> 전극의 전기적 특성을 조사하기 위하여 두가지 농도의 NaOH electrolyser내에서, dark상태 그리고 Xenon lamp를 활용한 illuminated상태에 대하여 각각의 I-E 특성을 Potentiostat을 이용하여 관찰분석하였다.

### ABSTRACT

Electrochemical reaction utilizing the semiconducting photoanodes can be applied to the photoelectrolysis of water to produce hydrogen. In this preliminary experiment, TiO<sub>2</sub> photoanodes were prepared by sintering anatase-TiO<sub>2</sub> powder at 1,250°C and thermal oxidizing titanium plate at 850°C in air and oxygen, respectively. Their surface structures were observed by XRD and optical microscope. I-E characteristics of themally oxidized TiO<sub>2</sub> photoanode were also investigated under illuminated and dark conditions using 1 N and 0.1 N NaOH electrolyte solutions.

## 1. 서 론

70년대의 에너지 위기는 대체 에너지 개발 및 이용연구의 추진을 유도하였는데, 그 일환으로 태양에너지 관련 연구도 활발하게 진행되기 시작하였다. 태양에너지를 유용한 에너지로 변환시키는 기술은 태양열 변환 및 이용과 태양광을 활용하는 에너지 변환으로 분류시킬 수 있는데, 태양광 활용연구는 photovoltaic cell의 제작 및 시스템 구성 그리고 광전기화학(photoelectrochemistry)으로 다시 분류할 수 있다. 이 중에서 다시 광전기화학 이용 역시 많은 응용 분야로 세분화시킬 수 있지만 본 연구와 직접 연결되는 분야가 광전기화학적 물분해를 통한 수소 에너지의 제조이다.

태양광은 파장에 따라서 자외선에서부터 적외선에 이르기까지를 포함하고 있으며, photon 당 약 0.9-3.2eV의 에너지, 이를 다시 열 에너지로 환산하면 87-308kJ/mole에 해당하는 에너지를 갖고 있으므로, 이를 이용하는 것이 광전기화학 반응인 것이다. 따라서 이러한 반응연구에는 일반적으로 반도체 성질의 전극을 활용하게 되는데, 반도체 전극에 빛을 조사시킴으로써 전해질과 전극간에 발생할 수 있는 redox(산화/환원) 광전기화학 반응을 이용하는 것이다. 광전기화학의 실험은 1839년 Becquerel에 의하여 처음으로 전극의 조사효과(illumination effect), 즉 광전효과(photovoltaic effect)가 관찰되었으며, 이 현상은 Becquerel effect라고 불리우기 시작하였다.<sup>1)</sup>

그러나 TiO<sub>2</sub> 반도체 전극과 함께 광전기화학 반응을 이용한 본격적인 물분해 수소제조에 관한 연구는 1972년 일본의 Fujishima, Honda, Kikuchi<sup>2,3)</sup> 등에 의하여 발표되었다. 반도체 전극의 성질과 반도체 전극의 광전기화학반응에 관한 열역학적 고찰은 Gerischer에 의하여 보다 진지하게 연구 발표되었다.<sup>4)</sup> 한편 TiO<sub>2</sub> 전극의 band gap energy는 약3.0eV로 다소 크기 때문에 태양광의 일부분만이 이용될 수 있는 단점으로 인하여 다른 종류의 반도체 또는 광촉매 등의 개발 및 개선에 대한 연구도 진행되고 있다. 이러한 광화학반응에 의한 물분해

수소제조 연구는 국내에서는 아직 미진하여, 본 실험에서는 우선 n형 TiO<sub>2</sub> 반도체 전극을 제조하는데 초점을 두고, 이 전극을 이용하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 반도체 전극제조

본 실험에서는 광전극제조를 위한 기본 재료로서 일본 Nilaco 회사의 0.2mm 두께의 titanium plate(순도 99.98%)와 TiO<sub>2</sub> powder를 사용하였다.

TiO<sub>2</sub> powder를 사용할 경우, TiO<sub>2</sub> 분말과 binder의 혼합시료를 13mm 지름의 mold에 균일하게 넣은 후, Perkin Elmer 회사의 10kg press를 사용하여 원판형 pellet으로 성형하였다. 그 다음 원판형 시료를 tube furnace에 넣어 약 1250°C의 공기 분위기 속에서 24시간 동안 sintering을 하여 최종적으로 n형 TiO<sub>2</sub> photoanode를 제작하였다.

반면에 titanium plate는 순도가 높고 표면이 잘 처리되어 있었지만, 만일의 불순물을 제거하기 위하여 acetone으로 씻은 후, 증류수로 다시 세척하여서 사용하였다. 전처리된 Ti-plate는 tube furnace에 넣어 800°C 산소 및 공기분위기 속에서 각각 10분 동안 열산화시켜서 TiO<sub>2</sub> photoanode를 제작하였다. 이렇게 제작된 전극들은 n형 반도체 특성을 나타낼 수 있는 rutile TiO<sub>2</sub> 결정구조를 가지고 있는가를 관찰하고, 원료인 TiO<sub>2</sub> 분말과 titanium plate와의 결정구조를 비교하기 위하여 Phillips 회사의 X-ray diffraction(XRD) 장비를 사용하였으며, 표면상태를 관찰하기 위하여 광학 현미경을 사용하여 표면을 사진 촬영하였다.

### 2.2 광 전기화학 실험

Photoelectrochemical cell에서 전해질과 접촉되어 있는 반도체 전극에 광을 조사하면 전극 potential의 변화가 발생하거나(open-circuit conditions), cell내에 흐르는 전류의 변화가 일어난다(close-circuit conditions). Cell내에서 발생하는 반응의 진행에 영향을 미치는 이들의

변화는 I-E 특성을 관찰하여 분석할 수 있다. 이 실험을 위하여 사용된 실험장치의 개략도는 Fig.1에서 보는 바와 같다.

I-E 특성 실험은 Ti-plate를 열산화시켜 제조한 반도체 전극들에 대해서만 수행하였다. 전해액으로는 0.1N NaOH 및 1N NaOH 용액을 사용하였으며, 세 전극전해조를 구성하여 실험하였다. Working electrode로는 n형 TiO<sub>2</sub> photoanode, counter electrode로는 백금전극을 사용하였으며, reference electrode로는 포화 calomel 전극(SCE)을 채택하였다. TiO<sub>2</sub> 반도체 전극들은 전해조에 담그기 전에 acetone으로 처리한 후 다시 증류수로 반복 세척한 후에 사용하였다.

I-E 관계의 분극곡선을 관찰하기 위하여 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Model 273)을 사용하여 측정 data를 수집하였다. TiO<sub>2</sub> 전극들은 비교적 정확한 current density를 측정할 수 있도록 전 처리한 후, 도금용 라커 처리를 하여 사용하였다. 만일의 경우에 발생할 수 있는 concentration overvoltage 효과를 줄일 수 있도록 magnetic stirrer를 사용하여 전해액을 지속적으로 stirring시켜 주었다. 광원으로는 750W의 Xenon lamp가 장착된 housing을 사용하였으며 Xenon lamp의 점광과 전원공급을 위한 power supply는 제작하여 사용하였다. Lamp housing은 collimating lens와 반사경으로 lamp의 빛을 집광시키도록 하였으며, cooling fan이 설치되어 있다. 전해조의 반응용기는 모

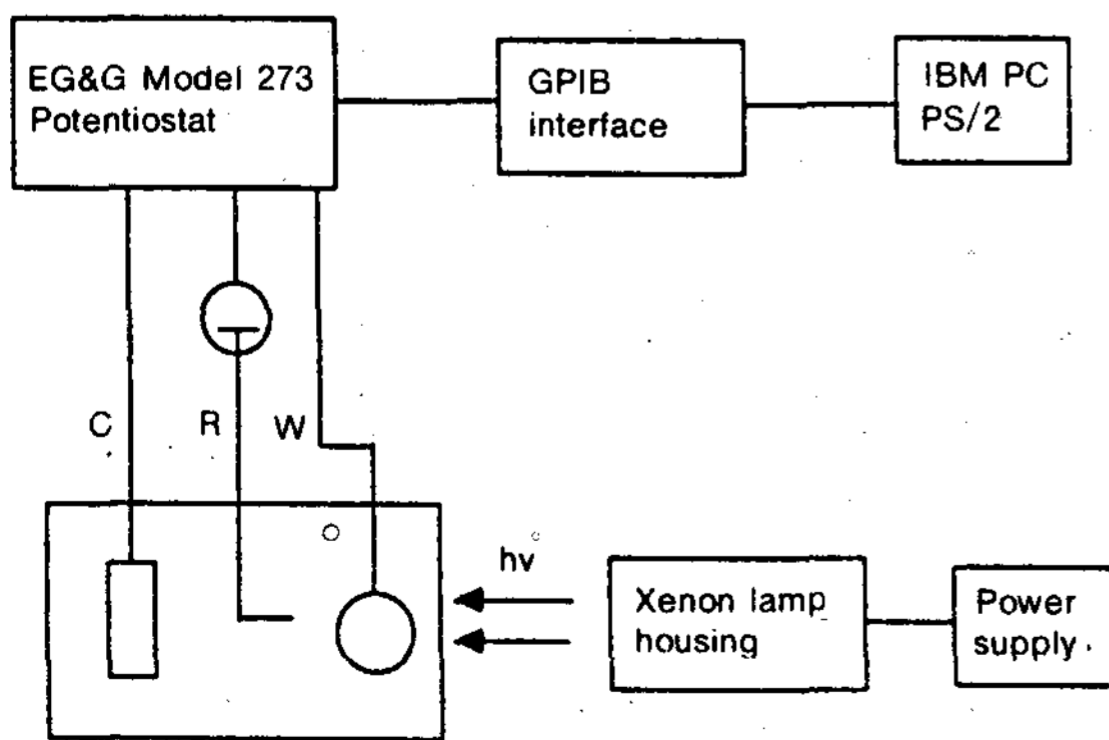


Fig.1 A schematic diagram of photoelectrolysis system

두 Pyrex로 가공하여 제작하였다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1 TiO<sub>2</sub> 반도체 전극의 조성

전극 제조실험에서 만들어진 각각의 TiO<sub>2</sub> 반도체 전극들은 X선 회절 분석(XRD)을 통하여 각 시료에 형성된 산화물의 구조를 관찰하였다. Fig.2와 Fig.3은 전극의 제조를 위하여 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말과 Ti-plate의 X선 회절분석 pattern을 나타낸 것이다. Fig.2에서 보는 바와같이 TiO<sub>2</sub> 분말은 anatase 결정구조를 갖고 있음을 관찰할 수 있었다. 한편 Fig.3로부터 본 전극 제조실험에서 사용된 titanium plate는(012) 결정구조로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig.4는 anatase TiO<sub>2</sub> 분말을 press한 후 1250°C의 공기 중에서 24시간동안 sintering하여 제조한 전극의 XRD pattern을 관찰하여 나타낸 것이다. 이 pattern을 그림에서 직선으로 표시

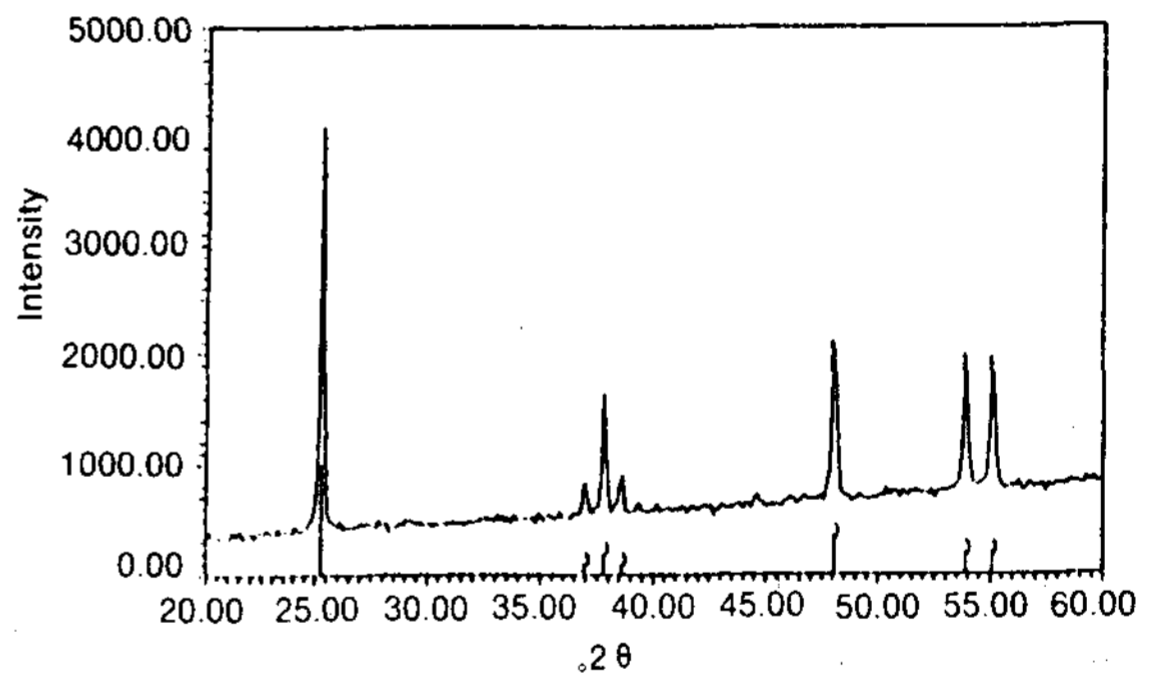


Fig.2 X-ray diffraction pattern of anatase TiO<sub>2</sub> powder

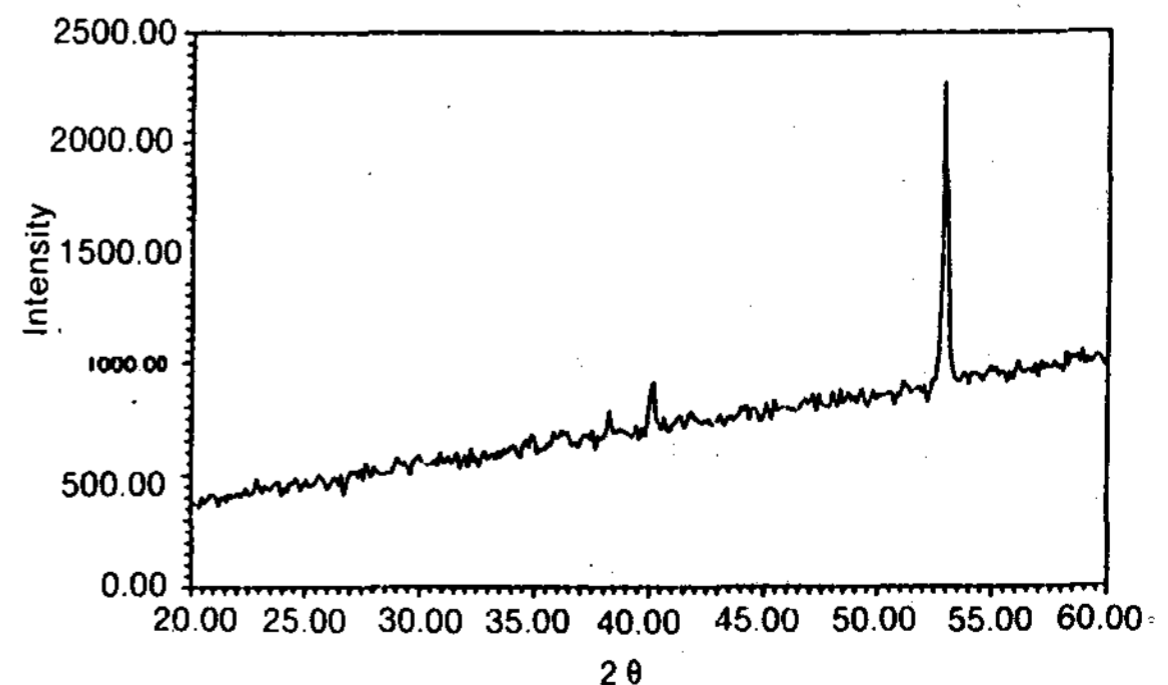


Fig.3 X-ray diffraction pattern of titanium plate

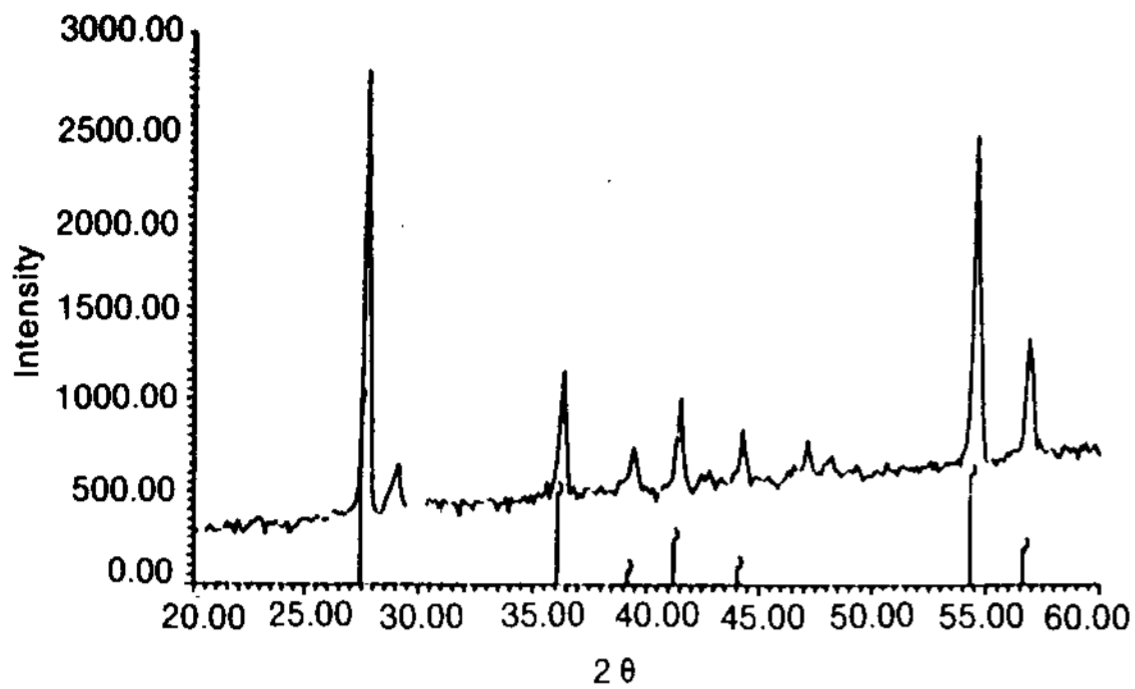


Fig.4 X-ray diffraction pattern of n-TiO<sub>2</sub> prepared by sintering at 1250°C for 24 hours from anatase TiO<sub>2</sub> powder

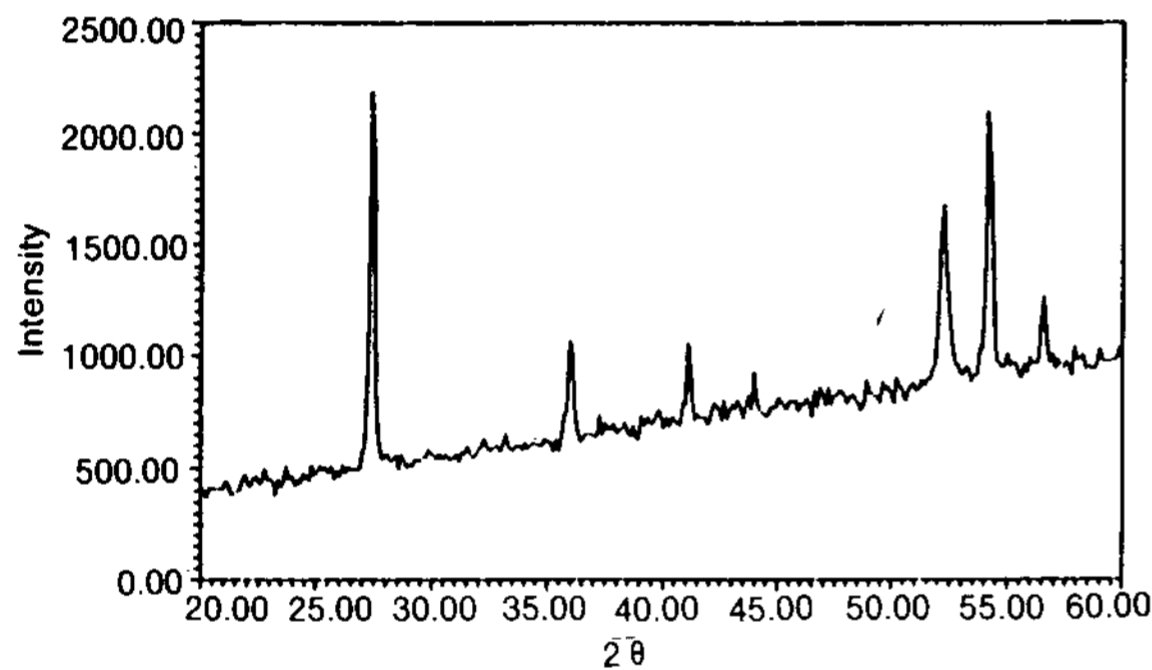


Fig.5 X-ray diffraction pattern of n-TiO<sub>2</sub> prepared by thermal oxidation of titanium plate at 800°C in air for 10 minutes

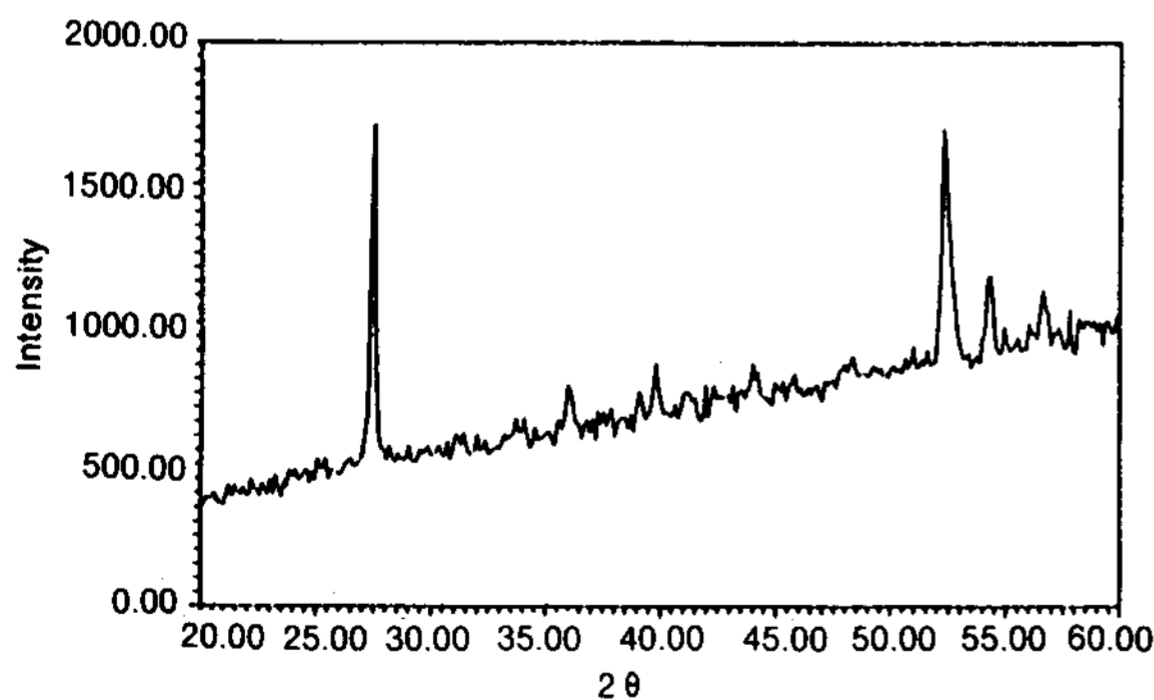


Fig.6 X-ray diffraction pattern of n-TiO<sub>2</sub> prepared by thermal oxidation of titanium plate at 800°C in O<sub>2</sub> for 10 minutes

되어 있는 rutile TiO<sub>2</sub>와의 diffraction angle 및 intensity를 비교하여 보면, 실험에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 전극은(100)결정구조 성향이 강한 rutile

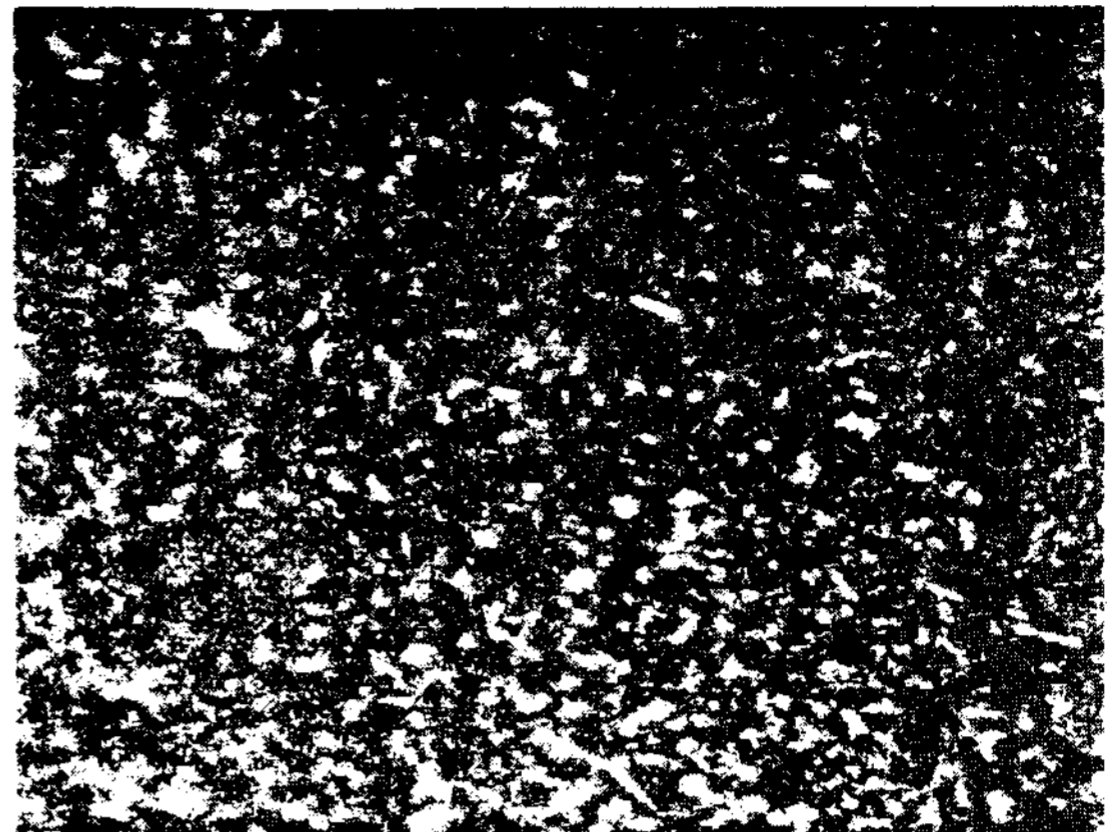


Fig.7 Optical microscope of titanium plate(X400)

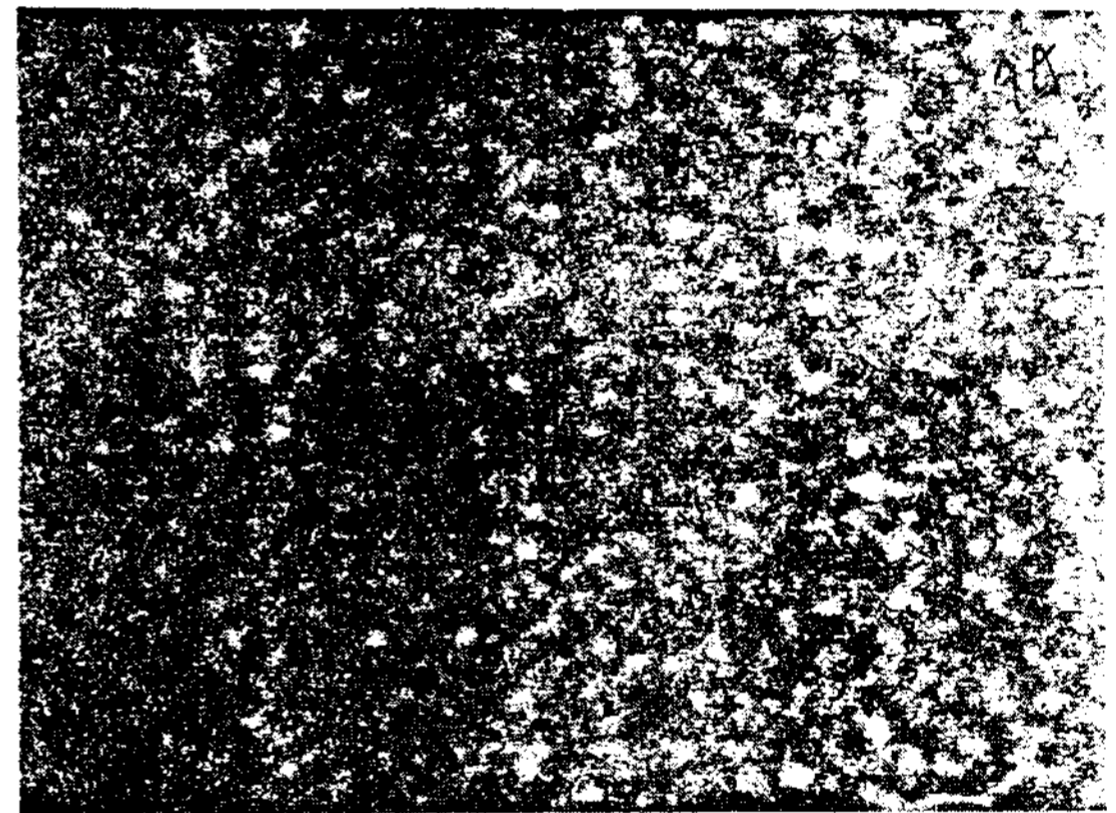


Fig.8 Optical microscope of n-TiO<sub>2</sub> prepared by sintering at 1250°C for 24 hours from anatase TiO<sub>2</sub> powder

구조에 아주 가까운 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig.5와 6들은 titanium plate를 각각 800°C의 공기 및 산소분위기 중에서 산화시킨 산화막의 XRD pattern을 나타낸 것으로 두 전극의 결정구조가 공통적으로 rutile TiO<sub>2</sub> 결정구조와 유사하여(100) 결정구조의 intensity가 가장 두드러진 반도체 전극인 것으로 판단할 수 있다. 이 두 전극의 XRD pattern을 비교하여 보면, O<sub>2</sub> 분위기에서 열산화된 전극의 경우에(100) 구조 다음으로(220) 구조의 intensity가 강하게 나타나고 있는 결정구조를 갖고 있는 것으로 추측된다.

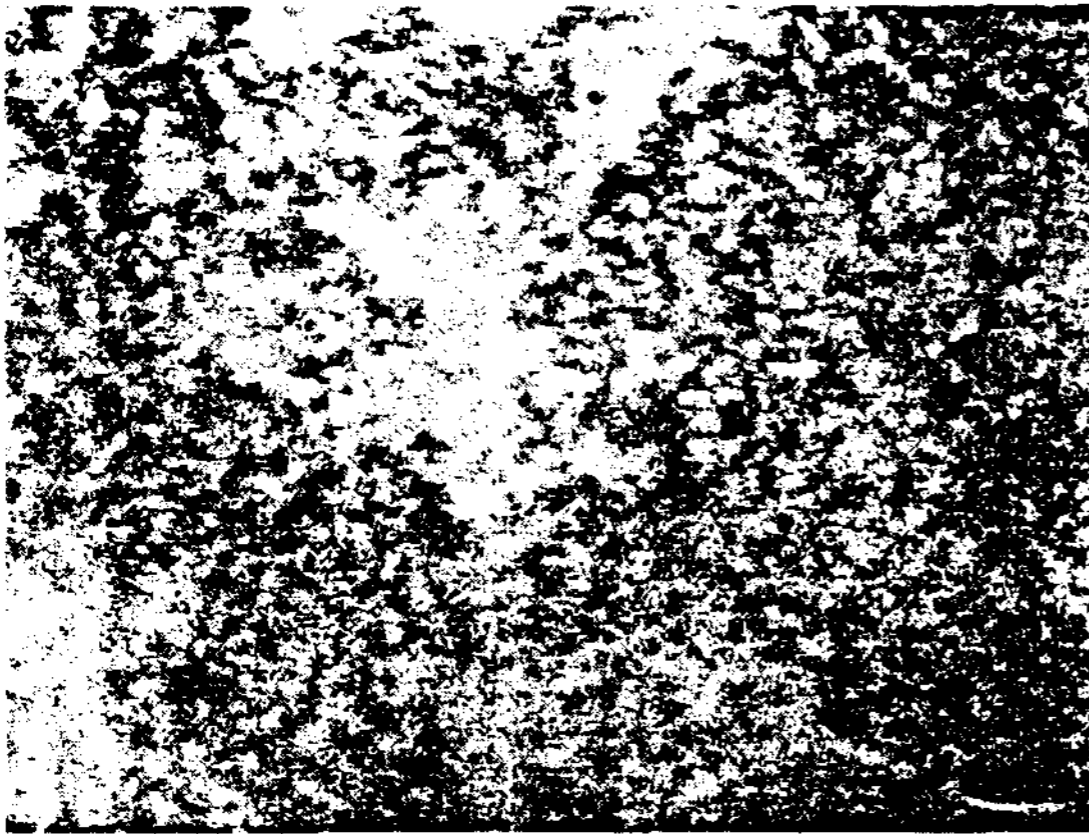


Fig.9 Optical microscope of n-TiO<sub>2</sub> prepared by thermal oxidation of titanium plate at 800°C in air for 10 minutes

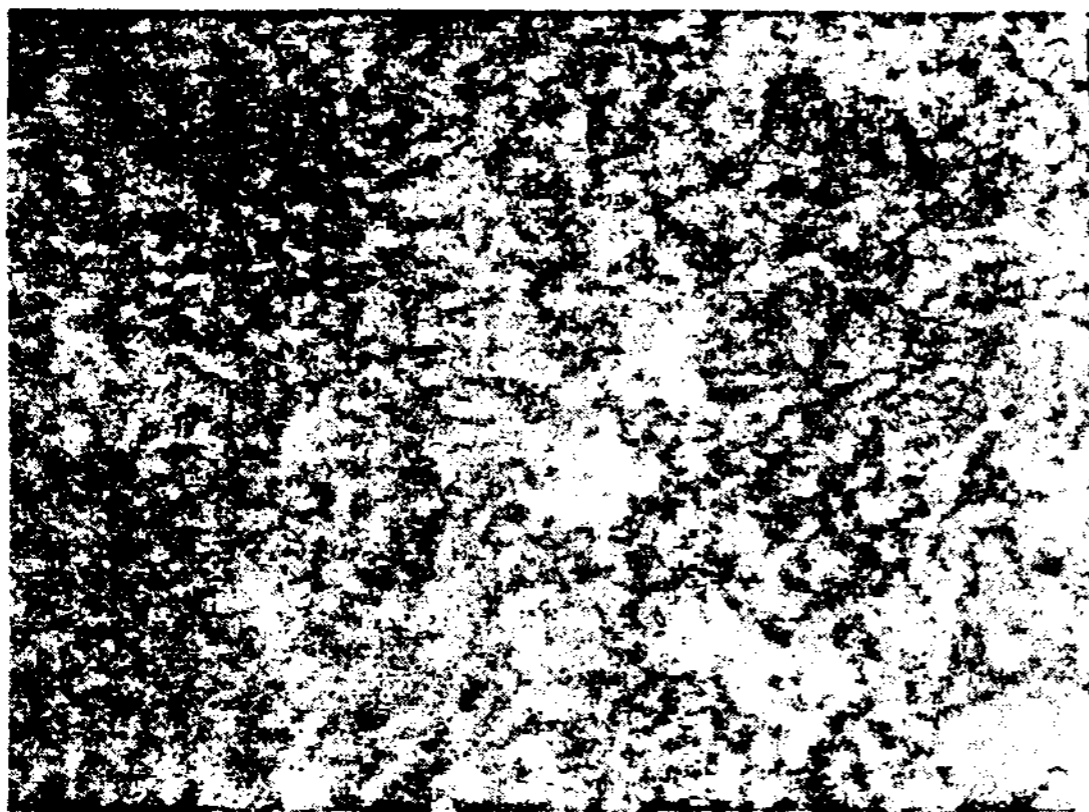


Fig.10 Optical microscope of n-TiO<sub>2</sub> prepared by thermal oxidation of titanium plate at 800°C in O<sub>2</sub> for 10 minutes

Fig.7부터 Fig.10까지는 광학 현미경을 사용하여 전극들의 표면상태를 관찰한 것들이다. Fig.7은 전극제조 원료인 순수 titanium plate의 표면을 400배 확대하여 촬영한 것으로 구형 입자와 함께 장방형의 막대모양의 입자들도 상당히 많이 plate를 구성하고 있음을 관찰할 수 있다. 반면에 Fig.8의 TiO<sub>2</sub> 분말을 sintering하여 제조한 전극이나 Figs.9와 10의 titanium plate를 산화시켜 얻은 산화막의 구조에서는 막대형태 입자들은 관찰할 수 없었으며, 모두 구형에 가까운 결정 입자들로 표면이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 실험에서 만들어진

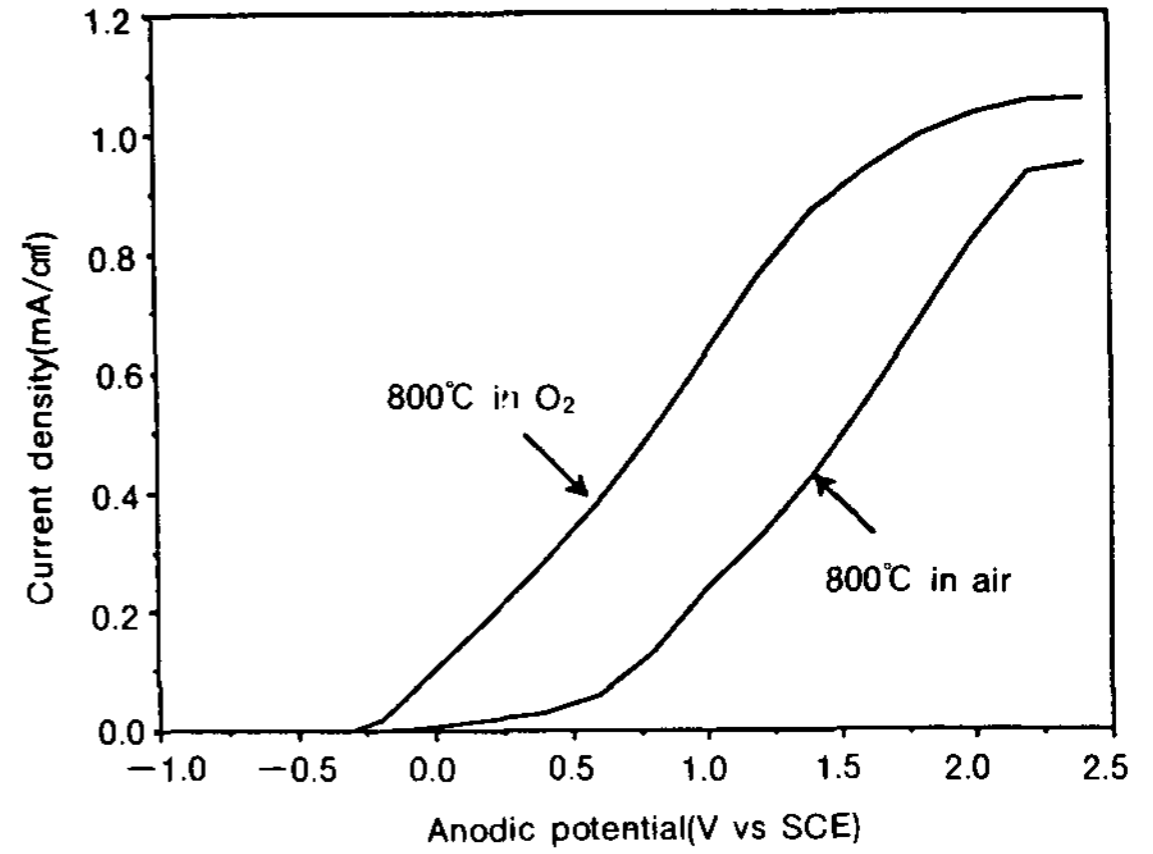


Fig.11 Comparison of current-potential responses of n-TiO<sub>2</sub> in 0.1N NaOH solution

TiO<sub>2</sub> 반도체 전극들의 표면구조는 광학 현미경으로는 정밀하게 관찰할 수는 없었지만 공통적으로 입자의 모양이나 크기가 유사한 결정체들로 표면이 구성되어 있다고 판단할 수 있었으며, 비교적 uniform한 산화막을 이루고 있는 것으로 보여진다.

### 3.2 광전기 화학 반응

Ti-plate로부터 열산화시켜서 제작한 반도체 전극들만을 사용하여 광을 조사하지 않은 dark 상태와 조사의 illuminated 상태에서 I-E 특성을 조사하였다. Fig.1의 시스템에서 하나의 전해조를 구성하여 세 전극 측정방법을 사용하였으며, 전해액으로는 0.1N NaOH 및 1N NaOH 용액을 사용하여 각각의 전해액 농도에 따른 변화도 관찰하였다.

Ti-plate를 사용하여 제작된 시료들을 빛을 조사하지 않은 상태에서 0.1N NaOH 전해액 속에서 5mV/sec의 scan 속도로 측정된 anodic voltage와 current값을 Fig.11에 나타내었다. 한편 Fig.12는 Fig.11에서 사용된 동일한 전극들 및 구성 cell을 사용하고 1N NaOH를 전해액으로 사용하여 같은 실험조건에서 측정된 anodic I-E 곡선을 나타낸 것이다. Figure들에서의 모든 E값, 즉 anodic voltage는 본 실험에 사용된 reference 전극인 SCE 표준전극을 기준으로 한 값들이다.

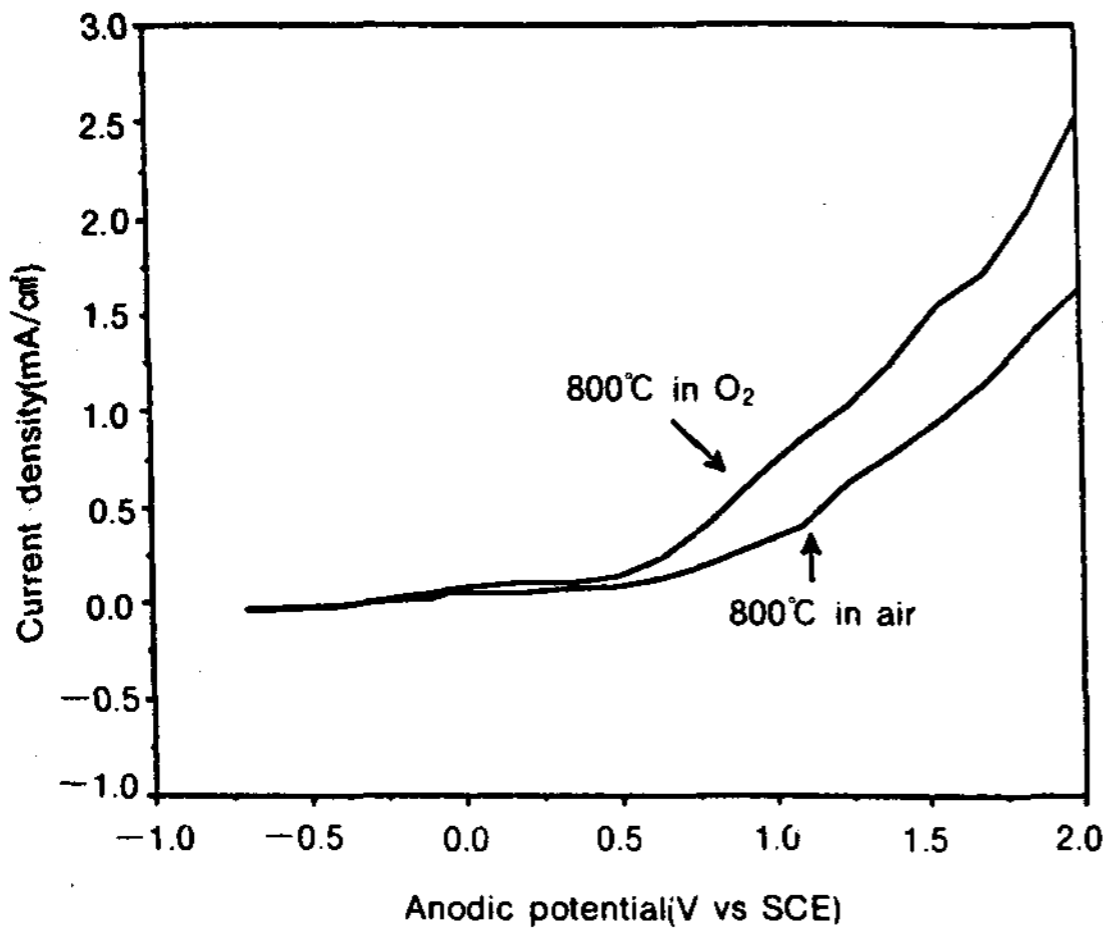


Fig.12 Comparison of current-potential responses of n-TiO<sub>2</sub> in 1N NaOH solution

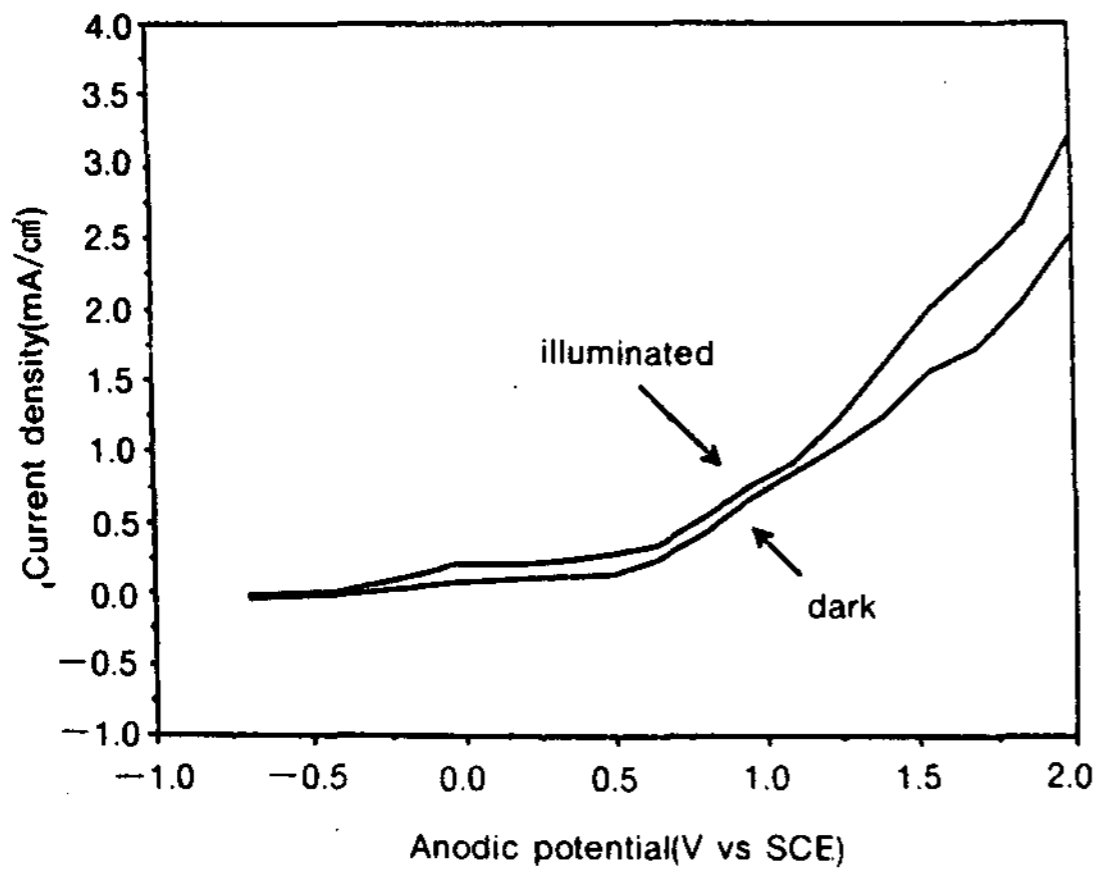


Fig.13 Anodic current-potential response of n-TiO<sub>2</sub> under illuminated and dark conditions in 1N NaOH solution.

Fig.11과 12의 I-E 곡선들로부터 두 가지 n형 TiO<sub>2</sub> 전극들을 비교하여 보면, 두 가지 농도의 전해액에서 공통적으로 산소분위기에서 조성시켜 준 산화막이 공기 중에서 생성된 산화막보다 더 우수한 전기적 특성을 지니고 있음을 알 수 있다. 이로부터 전극에서 발생하는 current는 산화막의 두께 및 조성과 밀접한 상관관계를 가지고 있음을 유추할 수 있으며, 앞으로 전극제조와 함께 연구되어야 될 분야임을 알 수 있다.

한편 Figs. 11과 12들로부터 두 가지의 열산화

조건에서 제작된 전극들에 대하여 역시 공통적으로 0.1N NaOH 전해액보다 1N NaOH 전해액에서 더 높은 anodic current가 발생되고 있으며, 두 전해액에서 공통적으로 산소 열산화전극이 more negative open-circuit potential을 지니고 있음을 관찰할 수 있다.

Xenon lamp로부터 광을 반도체 전극에 조사하면서 관찰한 I-E 특성은, 1N NaOH 전해액을 사용하여 산소 분위기 속에서 열산화된 전극에 대하여 측정하였다. Collimating lens를 통과하여 반도체 전극에 조사된 광원의 지름은 약 5mm이었다. 이러한 조건에서 측정한 I-E 특성은 dark 상태에서 산화막의 I-E 특성과 비교할 수 있도록 Fig.13에 나타내었다. 이 figure에서 보는바와 같이 dark 상태에서의 open-circuit potential이 -320mV인 반면에, 빛을 조사할 경우의 open-circuit potential은 -670mV로 더 negative한 방향으로 이동하여 polarization이 잘 이루어지는 것으로 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서 제조된 TiO<sub>2</sub> photoanode들의 표면구조 관찰 및 전기화학 반응실험의 결과로부터 물의 광분해 수소제조시스템에 활용이 가능한 n형 반도체를 제작할 수 있음을 알 수 있다.

Titanium plate를 사용하여 열 산화시켜서 얻은 전극들중에서, 공기 분위기에서 제조된 것과 비교하여 산소 분위기에서 열 산화시키는 것이 더 높은 효율의 전극을 얻을 수 있는 것으로 판단된다. 한편, TiO<sub>2</sub> 분말을 press. sintering하여 제조한 전극도 앞으로 적절한 binder의 선택과 최적의 sintering 조건들을 찾기 위한 지속적인 연구를 통하여 효율이 우수한 n형 반도체 전극을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험에서 제조된 전극은 실제 광을 조사하여 polarization이 잘 이루어졌으며, photocurrent의 현저한 증가를 얻을 수 있었으므로 태양광에 의한 물분해 수소제조에 활용 가능성을 한결 높였다고 결론을 내릴 수 있다.

물의 광분해 수소 제조시스템에 있어서 역시 n형 반도체의 개발이 가장 선결되어야 할 분야

이므로 전극의 광부식 현상의 억제와 적정의 band gap 및 flat band potential을 갖는 전극의 개발을 통하여 quantum efficiency를 증진시키고자 하는 연구가 국외에서는 상당히 진행되어 오고있다. 이러한 광전기화학 cell이 갖고 있는 문제점들을 해결하기 위하여 작은 band gap을 갖는 반도체 전극개발, dye를 반도체 전극 위에 증착시키는 방법, 반도체들을 heterojunction시켜 접합시키는 방법, 그리고 dopant를 첨가시키는 방법 등이 연구되어야 할 분야이다.

이러한 안정되고 효율이 우수한 반도체의 광전극의 개발과 더불어 수소 제조시스템에서 고려되어야 할 영역이 electrolyte와의 관계이다. 전해액의 농도, pH 및 온도가 수소 제조 효율에 미치는 영향도 앞으로 본격적으로 수행되어야 할 분야이며, 금속전극이나 다른 물질의 cathode 선택도 연구되어야 할 것으로 사료된다. 최종적으로는 수소제조 전기화학 반응이 일어나는 최적 반응조의 형태 및 설계연구도 추진되어야 할 것이다.

후기 : 이 연구는 과기처의 지원하에 수행된 기본과제의 일부이며, 관계자 제위께 감사의 뜻을 전한다.

## 참고문헌

1. E. Becquerel, C.R., Acad. Sci., 9, 561(1939)
2. A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37(1972)
3. H. Gerischer, J. Electrochem. Soc., 113, 1174(1966)
4. H. Gerischer, Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., 58, 263(1975)
5. M. Calvin, Science, 184, 375(1974)
6. M.D. Archer, J. Appl. Electrochem., 5, 17(1975)
7. A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda, J. Electrochem. Soc., 122, 1487(1975)
8. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1148(1971)
9. N. Getoff, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 407(1990)
10. M. Gratzel, Acc. Chem. Res., 14, 376(1981)
11. D.J. Pickett, Electrochemical Reactor Design, Elsevier Scientific Publishing Co., 1979
12. L.E. Murr, Solar Materials Science, Academic Press, 1980
13. T. Ohta, Solar-Hydrogen Energy Systems, Pergamon Press, 1979

In the heat retrieving process, the governing factor for the solidifying rate is the cooling temperature, because most of the liquid sensible heat is rapidly discharged in the initial stage of solidification. Hence heat transfer mechanism during heat retrieving process can be safely considered as conduction. In the cut of frozen paraffin, there showed an empty space in the upper region. It is caused by the temperature drop in the liquid paraffin. While volume shrinkage caused by phase transition was indiscernible.

Irrespective of cooling temperature and initial liquid temperature, solidified mass was well-correlated with the product of Fourier number and Stefan number in the solid phase.

## **A Numerical Study on the Natural Convection from Two Isothermal Square Beams Attached to an Vertical Adiabatic Plate**

**Jae Lim Park · Dae Sok Bae\* · Sun Sok Kwon\*\***

Busan College

Kyung Nam Junior College\*

Dept. of Mechanical Engineering, College of Engineering, Dong-A University\*\*

### **ABSTRACT**

A Steady laminar natural convection heat transfer from two isothermal square beams attached to a vertical adiabatic plate has been studied numerically.

The results have been obtained for dimensionless beam spacings,  $0.5 \leq D/L \leq 3.0$ , and for  $Gr = 5000 - 10000$  at  $\Phi_2 / \Phi_1 = 1.0$ .

1. The local Nusselt number from the beam surface is increased with the dimensionless beam spacing  $D/L$ , but that of the downward surface of the lower beam is almost same as the  $D/L$  increases. And, the local Nusselt number from the upward surface of a lower beam is greatly increased with  $D/L$ .

2. The beam spacings of the maximum mean Nusselt number for the downward surface of an upper beam and the upward surface of a lower beam occur at  $D/L = 2.6$  and  $2.0$  respectively.

3. The beam spacing for the maximum total mean Nusselt number occurs at  $D/L = 2.6$ .

## **A Preliminary Study on the Solar-Hydrogen System Utilizing Photoanodic $TiO_2$ Semiconductor Electrode**

**Tai Kyu Lee · Suh Hyun Cho · Duk ki Jo · Young Hi Chea**

New and Renewable Energy Research Center, Applied Solar Energy Lab.

Korea Institute of Energy and Resources

### **ABSTRACT**

Electrochemical reaction utilizing the semiconducting photoanodes can be applied to the photoelectrolysis of water to produce hydrogen. In this preliminary experiment,  $TiO_2$  photoanodes were pre-



pared by sintering anatase  $\text{TiO}_2$  powder at  $1,250^\circ\text{C}$  and thermal oxidizing titanium plate at  $850^\circ\text{C}$  in air and oxygen, respectively. Their surface structures were observed by XRD and optical microscope. I-E characteristics of themally oxidized  $\text{TiO}_2$  photoanode were also investigated under illuminated and dark conditions using 1 N and 0.1 N NaOH electrolyte solutions.

## **A Study on the Development of Energy Efficient Models for Telecommunications Buildings**

Korean Solar Energy Society

### **ABSTRACT**

This study has been carried out as a groundwork for the application of various solar systems to new telecommunications office buildings. A survey has been done to examine the present conditions of these buildings throughout the country. The exemplar cases of Japan are also studied, which provided useful feedbacks to our needs. The results of the present study could be used in developing the most appropriate(energy efficient) model for these buildings.