

태양광과 물로부터 수소생산을 위한 광전기화학전지의 CdSe/TiO₂ 전극

이은호, 정광덕, 주오심[†]
나노환경연구센터, 한국과학기술연구원

CdSe/TiO₂ electrode of photoelectrochemical(PEC) cell for hydrogen production from water using solar energy

Eun-Ho Lee, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo[†]
Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and technology
(P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea)

ABSTRACT

Cadmium selenide is one of the group IIb-VI compounds, which is the promising semiconductor material due to its wide range of technological applications in optoelectronic devices such as photoelectrochemical cells, solid state solar cells, thin film photoconductors etc. CdSe has optical band gap of 1.7-1.8eV and proper conduction band edge for water splitting. CdSe films are coated with small thickness(20-50nm) nanocrystalline TiO₂ film by electrodeposition or chemical bath deposition methods and PEC properties of CdSe and CdSe/TiO₂ sandwich structure are studied. The photoactivity of CdSe and CdSe/TiO₂ films deposited on titanium substrate is studied in aqueous electrolyte of 1M NaOH solution. Photocurrent and photovoltage obtained were of the order of 2-4 mA/cm² and 0.5V, respectively, under the intensity of illumination of 100 mW/cm².

주요기술용어 : Photoelectrochemical cell(광전기화학전지), H₂ production(수소생산), Water splitting(물분해), Solar light(태양광), Photocorrosion(광부식), Protection film(보호막)

1. 서 론

광전기화학(Photoelectrochemical: PEC)^{1,2)} 전지를 이용한 수소생산기술에서 해결해야 할 과제

는 여러 가지가 있다. 그 중에서도 가장 중요한 것은 태양광을 흡수하여 물을 분해하기에 충분한 에너지를 얻을 수 있는 전극물질 및 그 전극의 수용액에서의 광부식 방지기술이다. 대부분의 반도체물질이 PEC전지의 전극으로 사용될 수 있지만 물을 광분해하여 수소를 얻기 위해 몇 가지 조건이 충족되어야

[†]Corresponding author : joocat@kist.re.kr

한다. PEC 전지의 전극으로는, 물의 산화환원 전위가 반도체물질의 띠간격 내에 포함되어야 한다. 그리고 가시광영역의 빛을 이용하기 위해서, 1.7-1.8eV 정도의 띠간격 에너지를 가지는 반도체물질이 바람직하다. 띠간격 에너지가 작아 가시광영역의 빛을 사용할 수 있는 CdSe와 같은 반도체물질들을 수용액에서 대부분 광부식 현상에 노출되어 있다. 그래서 광전기화학전지를 이용한 수소생산을 위해서는 최적특성의 전극제조 및 광부식 방지기술개발이 필수적이다.

현재 알려져 있는 대부분의 반도체 물질들은 광을 흡수하여 전자와 정공이 여기 되면 반도체의 타입(n형 또는 p형)에 따라 전자에 의한 환원이나 정공(hole)에 의한 광산화 반응에 노출되어 있다. 이런 광산화, 환원 반응은 반도체가 가진 고유의 열역학적 특성으로 광을 흡수한 반도체 자체의 광산화, 환원 반응을 완전히 막을 수는 없다. 단지 반도체 내부에서 외부로의 전하 이동속도를 충분히 빠르게 하여 전자들과 다른 산화, 환원쌍과의 반응을 촉진하면 반도체 자체가 광산화, 환원 반응에 참여하여 비활성화 되는 것을 억제할 수 있다. 수용액에 잠긴 TiO₂ 전극의 경우 광을 흡수하여 가전자대에 생성된 정공은 열역학적으로 TiO₂ 자신을 산화시킬 수도 있고 OH⁻를 산화시킬 수도 있으나 산소발생 반응을 위한 전위차가 더 크기 때문에 TiO₂가 산화되는 것보다 산소발생 반응이 진행되어 상대적으로 다른 반도체 물질보다 안정하다^{3,4)}.

광전극의 전기적인 특성은 막의 결정성에 많은 영향을 받으며 그런 결정성은 막의 제조 조건에 크게 영향을 받는다. 광전극막을 제조하는 방법은 여러 가지가 있으며 전기증착법(electro deposition)을 이용하여 CdSe 전극막을 제조하였다. 띠간격 에너지가 작은 CdSe 전극은 가시광 영역에서의 광특성이 우수하다. 그러나 광부식 현상에 의해 수용액에서 용해가 심하게 일어나서 전극의 광특성을 빠르게 잃게 된다. 이런 광부식을 막기 위해서는 CdSe와 수용액 전해질과의 접촉을 막아

야 하며 이를 위하여 광투과성이 좋고 수용액에서 안정한 TiO₂를 CdSe 표면에 코팅하였다. 또한 전극표면 방향으로 전하의 이동성이 좋으려면 CdSe의 결정성이 우수해야 하기 때문에 밀도가 높으면서 결정성이 높은 CdSe 막을 제조하였다.

TiO₂의 경우 큰 띠간격 에너지를 가지며 물을 산화하는 전위가 자신이 산화되는 전위보다 음의 값이기 때문에 상대적으로 광부식현상이 적게 일어나지만 높은 띠간격으로 인해 가시광영역의 빛을 이용하기는 어렵다. 이런 TiO₂를 CdSe전극 표면에 코팅할 경우 TiO₂막을 통해 전달된 가시광영역의 빛은 CdSe에서 흡수되어 이용될 수 있으며 CdSe가 직접 수용액과 접촉하는 것을 막아주기 때문에 광부식 현상을 방지할 수 있다. 광부식 방지를 위해 TiO₂막을 코팅할 때 중요한 것은 CdSe 전극에서 빛 흡수를 최대로 하면서 CdSe가 전해질과 접촉하는 것을 막아야 하며, 가능한 최소의 두께로 코팅하여 CdSe와 TiO₂ 접합부에서 전자와 정공의 이동저항을 최소화 하는 것이 중요하다. CdSe 전극표면에 TiO₂ 막을 제조하기 위해서는 여러 가지 방법이 가능하지만 본 연구에서는 상온에서도 TiO₂막 제조가 가능한 전기증착법과 화학조증착법과 (chemical bath deposition)을 사용하였다. 제조된 CdSe/TiO₂ 막의 광특성과 수용액에서의 안정성을 실험하였다.

2. 실험

상온에서의 전기증착법을 통해 ITO 기판에 CdSe의 증착에 관해서는 많은 연구결과들이 발표되었다⁵⁾. 간단하게 새로 제조된 0.05M CdSO₄와 0.01M SeO₂ 같은 부피비로 섞으면 산도가 2.6으로 유지된다. 전기증착이나 화학조증착을 통한 TiO₂ 막의 증착은 Ti(III)Cl₃ 용액을 이용하여 상온에서 수행하였다. HCl 용액에 녹인 Ti(III)Cl₃ 용액을 이용하여 0.05M의 Ti(III)Cl₃을 만든 다음 7% NaHCO₃용액을 이용해 그 산도를 필요에 따라 2-5로 조절하여 사용하였다. ITO 유리를 기판으로 CdSe와 TiO₂의 전기증착을 위해서는 삼전

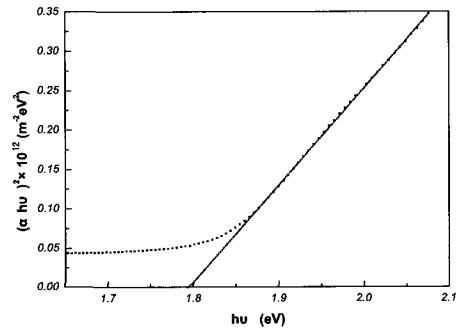
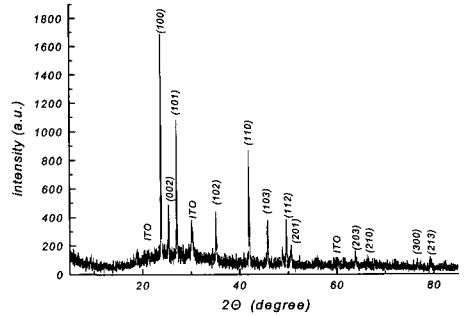
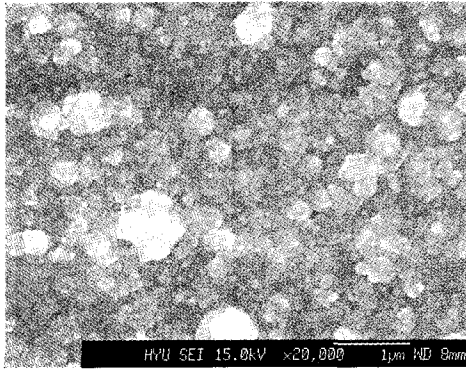


Fig. 1. SEM images of CdSe films at magnification of 20,000 and the cross sectional view of glass/CdSe.

Fig. 2. XRD pattern and the band-gap energy of CdSe film deposited on ITO substrate.

극계가 사용되었으며 상대전극으로 1.5cmx 1.5cm의 Pt 판을 기준전극으로는 Ag/AgCl이 사용되었다. CdSe막의 증착은 정전류법(Galvanostatic)을 사용하였으며 이 때 일정 전류는 Potentiostat(EG and G model 273A)을 사용하여 제어하였다. 기관으로 사용되는 ITO코팅된 유리의 저항은 30-40 Ohm/cm²이었다. 제조된 CdSe, TiO₂, CdSe/TiO₂ 막의 특성분석은 다음과 같이 수행하였다. XRD 패턴은 X ray diffractometer(RINT/PMAX 2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 구했으며 표면구조는 SEM(SM-634-F, JEOL, Japan)을 이용하여 분석하였다. 광학특성 분석은 UV-VIS spectrophotometer (Varian Cary 100, Australia)을 이용해 수행하였다.

CdSe와 CdSe/TiO₂의 광활성은 1M NaOH 용액에서 Potentiostat을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

용액에 존재하는 Cd와 Se의 전구체로부터 CdSe 막의 전기증착 메커니즘은 아직도 많은 논의 대상이다. 이것은 Cd와 Se의 동시증착이나 또는 용액에 Se⁻²이온이 먼저 생성되고 전극 표면에 CdSe의 침전에 의해 생성되기도 할 것이다. 더구나, 물리적으로 접촉된 각각의 Cd와 Se 상은 열처리과정에서 CdSe로 반응할 가능성도 높다. CdSe의 증착에는 이런 모든 메커니즘이 작용할 수 있고 각각의 메커니즘의 기여는 증착조건에

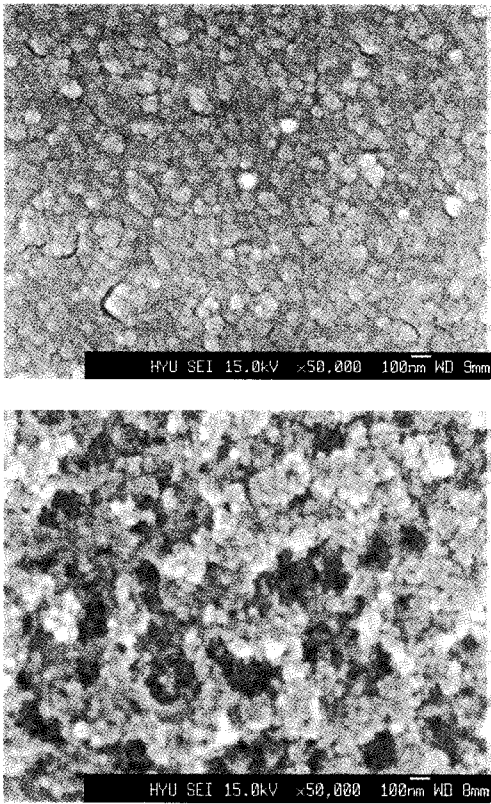


Fig. 3. SEM images of TiO₂ films prepared using electrodeposition(left) and chemical bath (right) methods at magnification of 50,000.

의해 결정된다. CdSe 증착의 경우에 Se가 noble metal이며 Se 이온의 표면농도가 가능한 낮아야 CdSe 화합물이 완전히 결정화 할 수 있다. 이를 위하여 반응조에 녹아있는 Se의 농도는 낮추어야 하고 증착전류가 Se 이온들의 mass transport에 의해 완전히 제어되도록 증착조건들을 모니터링 할 필요가 있다. 증착전위는 반응조의 온도, 기판의 특성, 금속이온의 농도, 착화물이나 그 농도에 따라 결정된다.

Fig. 1은 0.2-0.5 μ m 크기의 등근모양의 입자들로 구성된 CdSe의 SEM 사진을 보여주고 있으며 막의 표면은 균일하고 핀홀과 크랙이 없다는 것을 잘 보여주고 있다. 또한 기판과 CdSe막의 단면에서 보면 0.7 μ m의 CdSe막의 두께를 알 수 있

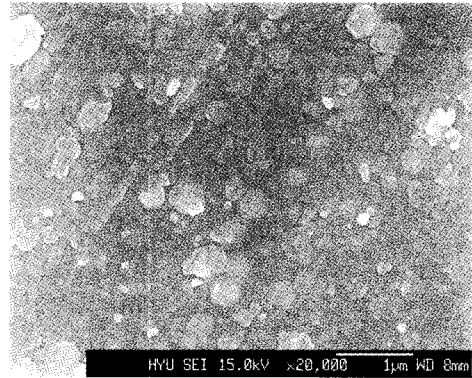


Fig. 4. SEM image for CdSe/TiO₂ film and abs. of CdSe and CdSe/TiO₂ films

다. PEC전지 전극을 구성하는 입자들의 계면은 전자와 정공의 재결합 사이트를 제공하거나 전하이동에 대한 저항으로 작용하기 때문에 입자크기는 가능한 클수록 여기된 전자의 재결합을 방지하고 전하이동에 대한 저항을 줄여 효율을 높일 수가 있다^(6,7).

Fig. 2의 XRD 패턴으로부터 CdSe가 마이크로 결정성을 보이며 (100), (101), (110), (002), (112) 면은 Hexagonal 상의 CdSe와 일치하는 것을 알 수 있었다. 그림2의 오른쪽은 CdSe막의 흡광특성 그래프로부터 얻어진 띠틈에너지(밴드갭)를 나타내며 1.8eV 정도이다.

Anodic bias 전위하에서 TiCl₃ 산용액에서의 TiO₂ 전기증착 반응 메커니즘은 여러 논문에서 발표된 적이 있다. 위의 조건에서의 TiO₂ 증착 메

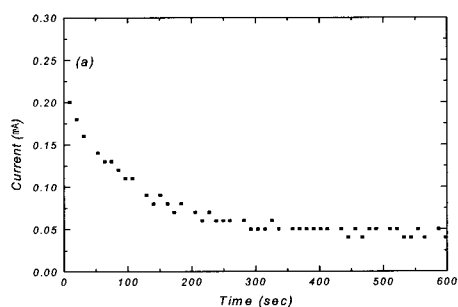
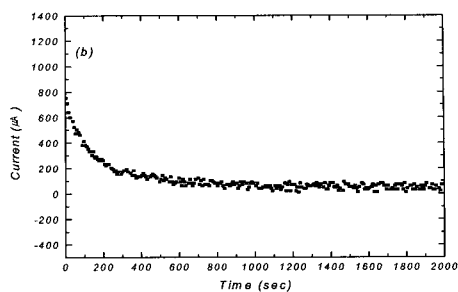
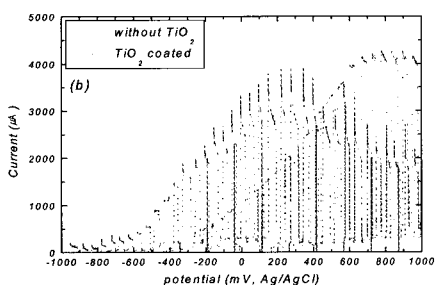
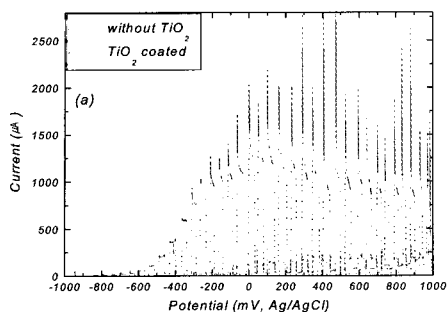
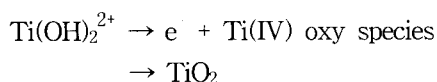


Fig. 5. The current voltage (I-V) characteristics of CdSe/TiO₂ film deposited on (a) ITO coated glass and (b) Ti substrates in NaOH electrolyte. The light was chopped during illumination.

Fig. 6. The variation of photocurrent with illumination time for CdSe/TiO₂ film deposited on (a) Ti and (b) ITO coated glass substrates in 1M NaOH.

커니즘은 다음과 같이 제안되었다.



용액에서 Ti^{3+} 이온의 가스분해에 의해 Ti(OH)_2^{2+} 가 생성되며 이 이온은 Ti(IV) oxy species로 산화되어 TiO_2 를 형성할 것이다. 여기서 Ti(IV) oxy species는 TiO^{2+} 와 TiO_2 사이의 중간체로 알려져 있으며 부분적으로 탈수된 고분자의 Ti 수산화물 형태를 유지할 것이고 탈수반

응에 의해 TiO_2 로 전환 될 것이다.

TiO_2 는 아나타제, 루타일 부르카이트등 세 가지의 다른 상으로 존재하는 것으로 알려져 있으며 단지 아나타제, 루타일, 무정형의 TiO_2 만이 발표되었다. 다른 구조를 가지는 TiO_2 는 광학적, 광촉매적 특성이 다르게 나타난다. 전기증착에 의해 제조된 TiO_2 는 아나타제 상을 이루며 25.3o에서 작은 XRD 피크를 보여주는데 화학증착에 의해 얻어진 얇은 TiO_2 막은 XRD 패턴에서 ITO 피크만을 보여주지만 TEM 결과에 의하면 상온에서 화학증착에 의해 미세결정구조의 TiO_2 막이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

전기증착법과 화학조법을 이용해 TiO_2 막을 코팅하였는데 Fig. 3에서 보여주는 것처럼 제조조건에 따라 막의 특성이 다르게 나타난다. 전기증착

법을 이용한 경우 밀도가 높은 TiO₂ 막이 얻어지며 화학조 증착의 경우 다공성막이 얻어진다. 이런 결과로부터 CdSe 전극표면과 전해질과의 접촉을 막기 위해서는 전기증착법을 이용한 TiO₂ 코팅이 적절하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 CdSe 표면에 전기증착법을 이용해 TiO₂를 코팅한 후의 전극 표면특성과 이 전극의 광흡수특성을 보여준다. CdSe 표면에 TiO₂를 코팅해도 CdSe의 표면이 크게 다르지 않다는 것을 알 수 있다. 이것은 TiO₂가 20-50nm 두께의 얇은 막으로 CdSe 표면을 균일하게 덮고 있다는 것을 나타낸다. CdSe와 CdSe/TiO₂ 전극의 광흡수특성(Fig. 4의 b)을 보면 TiO₂를 코팅한 후 CdSe의 광흡수가 전체 파장 영역에서 증가하는 것을 알 수 있으며 이런 결과로부터 균일한 두께를 가지는 TiO₂가 CdSe 표면을 덮고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 1M NaOH 전해질에서 CdSe와 CdSe/TiO₂ 전극의 광전류를 보여주고, 이때 Fig. 5의 (a)는 전극의 기판이 ITO, Fig. 5의 (b)는 Ti 기판을 사용하였다. TiO₂를 코팅한 전극의 광전류가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 TiO₂를 코팅한 CdSe막의 광흡수가 증가하기 때문이다.

Fig. 6은 TiO₂를 코팅한 CdSe막의 수용액에서의 안정성을 실험하기 위하여 bias 전압을 걸어주지 않은 상태에서 시간에 따른 광전류 변화를 관찰한 것이다. Fig. 6에서 초기에 급격하게 감소하는 광전류 값의 변화는 고유특성이며, CdSe/TiO₂ 전극의 광전류는 시간에 따라 변하지 않는 것을 알 수 있다. Ti와 ITO기판을 사용할 경우 각기 다른 광전류 값을 보여주는데 이것은 기판으로 사용되는 물질의 저항과 물질 특성이 다르기 때문이다.

4. 결 론

CdSe는 태양광을 이용한 수소제조를 위한 전극으로 적합한 광특성을 가졌으며 상당히 높은 광전류와 광전압을 보여준다. TiO₂ 코팅으로 CdSe 전극의 수용액에서의 광부식의 방지가 가

능하다. CdSe/TiO₂ 전극의 경우 NaOH 수용액에서도 안정된 특성을 보이며, TiO₂ 코팅으로 CdSe/TiO₂ 전극의 광흡수 양과 광전류가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 광부식 방지를 위한 TiO₂ 코팅법으로 화학조증착의 경우 다공성의 TiO₂ 막이 형성되기 때문에 CdSe 표면으로 이동하는 전해질을 완전히 차단하기가 어렵다. 반면 전기증착법의 경우 열처리 없이 상온에서 밀도가 높은 막을 제조할 수 있고 막의 두께 조절이 용이하여 광부식 방지를 위한 TiO₂막의 제조에 적합하다.

후 기

본 연구(논문)는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조/저장/이용 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Bard-Stratmann : "Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry", in Stuart Licht(Ed), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 59-105.
- 2) T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell: "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects", Vol. 27, 2002, pp. 991-1022.
- 3) Photocatalysis: "Science and Technology", in M. Kaneko and I Okura(Eds.), Kodansha and Springer, Tokyo, 2002, pp. 1-28.
- 4) Rudiger Memming : "Semiconductor Electrochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp. 241-263.
- 5) Gary Hodes : "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 55-58.
- 6) BO. Seraphin : "Solar Energy Conversion", Berlin, Springer, 1979, pp. 5-56.
- 7) "Surface and near surface chemistry of metal oxides", in J. Nowotny (Edi), Amsterdam, Elsevier, 1988, pp. 61, pp. 281.