

금속담지 된 수소제조용 TiO₂ 나노튜브 전극의 광활성 연구

이재민*, 이창하*, 윤재경**, 주현규**[†]

*연세대학교 화공생명공학과, **한국에너지기술연구원 수소에너지센터

Investigation of Photocatalytic Activity with a Metal Doped TiO₂ Nanotubular Electrode for Hydrogen Production

JAEMIN LEE*, CHANGHA LEE*, JAEKYUNG YOON**, HYUNKU JOO**[†]

*Dept. of Chemical and Biomolecular. Engr., Yonsei Univ., 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The purpose of this study was to correlate between photoelectrochemical hydrogen production rate and electron transfer with various types of metal doped TiO₂ nanotubes as photoanodes. In order to fabricate light sensitized photoanode, CdS, WO₃, and Pt were doped by electrodeposition method. As the results of experiments, the electron transfer was favorable from higher position to lower position of conduction band (CB). In consequence, the higher hydrogen production rate was as follows, CdS/TiO₂ (100 umol/hr-cm²) > WO₃/TiO₂ (20 umol/hr-cm²) > Pt/TiO₂ (10 umol/hr-cm²). The surface characterizations exhibited that crystal structure, morphological and electrical properties of various metal doped TiO₂ nanotubes by the results of SEM, TEM, XPS, and photocurrent measurements.

KEY WORDS : Anodization(양극산화), Conduction band(전도대), Photoanode(광어노드), CdS(황화카드뮴), WO₃(삼산화텅스텐), Hydrogen(수소)

1. 서 론

본 연구는 자외선 영역에서 광활성을 보이는 TiO₂의 좁은 빛에너지 영역대를 가시광선으로까지 넓히기 위한 가시광감응 광촉매전극을 제조함에 있어서 다양한 물질을 TiO₂에 담지 하는데, 전자의 흐름과

이동방향을 통해 우리의 수소제조시스템 내에서 수소발생량과 전하이동방향의 상관관계를 규명하는 것이다. TiO₂는 광촉매로서의 효율이 우수하면서 비교적 저가일 뿐 아니라 공급이 원활한 동시에 부식성이 없는 등 안정성이 확인되어 보편적으로 사용되지만 입자나 콜로이드 용액 상태로 제조됨에 따라 지지체에 고정화시킬 때 어려움이 있으며, 고정 후에도 쉽게 탈리되는 문제점이 있어 이를 극복

[†]Corresponding author : hkjoo@kier.re.kr

[접수일 : 2011.9.30 수정일 : 2011.10.21 게재확정일 : 2011.10.21]

Migration to cathode

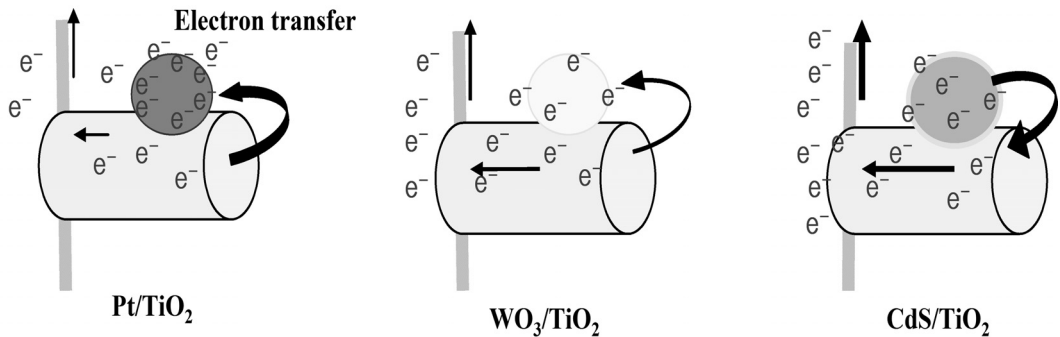


Fig. 1 Schematic view of direction of electron movement

하기 위한 방안으로 양극산화법^{1,2)}을 사용하여 금속 지지체 위에 안정적으로 고정화 된 TiO₂를 제조하였고, 여기에 밴드갭 에너지가 작은 금속물질을 담지하여 광활성 및 광효율을 향상시키고자 하였다. 빛에 의해 생성된 전자가 TiO₂에 담지 된 물질의 표면으로 흐르는 일반적인 파우더형태와 달리 고정화 된 TiO₂를 활용한 본 광화학수소제조 장치를 사용하였다³⁾. Fig. 1과 같이 전자의 흐름이 담지 된 물질에서 TiO₂의 표면을 통해 Ti 금속 표면으로 흐르고 최종적으로 cathode로 전해질에 따라 TiO₂의 전자와 정공의 재결합을 차단함과 동시에 안정적으로 cathode에 전자를 전달함으로써 수소의 발생효율을 높일 수 있다. 이때 담지 되는 물질은 전도도가 TiO₂보다 높은 CdS와 낮은 WO₃ 그리고 전자친화력이 강한 Pt를 선정하여 담지 된 물질과 TiO₂ 사이의 전자 흐름을 여러 방법으로 확인하고 이를 통해 수소제조율 증대를 위한 담지 물질 및 가시광 감응물질 연구를 지속적으로 진행하고자 하였다.

2. 실험내용 및 방법

TiO₂는 0.25mm 두께의 Ti foil(Hyundai titanium, Korea)을 사용하여 20V의 전압에서 전해조의 온도를 5°C로 일정하게 유지시키고 0.5% HF(50%, DC chemical)를 전해질로 사용하여 제조된다. 상대전극은 Cu를 사용하여 분당 1V씩 20V까지 전압을 올려

주면서 45분간 양극산화를 하였다. Pt와 W의 담지를 위해 각각의 전구체인 chloroplatinic acid(H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar), Tungsten hexachloride(WCl₆, Aldrich)를 증류수와 혼합하여 다양한 농도의 전해질을 제조한다. 그 후 양극산화 된 TiO₂와 Pt코일을 상대전극으로 사용하여 potentiostat(G300, w/PHE200 software, GAMRY instruments, USA)을 사용하여 0.01A의 전류를 300초 동안 흘려 electrolyte deposition (ELD)⁴⁾을 진행하였다. TiO₂에 담지 된 Pt는 혼합가스(10% H₂ in argon)를 사용하여 500°C에서 환원 열처리를 하였고 W는 산화시키기 위해 O₂ 조건 450°C에서 산화 열처리를 하였다. 또한 CdS는 TiO₂에 전구체인 cadmium acetate digydrate(Cd(OOCCH₃)₂·2H₂O, Alfa Aesar)와 sodium sulfide nonahydrate (Na₂S·9H₂O, Alfa Aesar)를 SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction) 방법^{5,6)}으로 15, 20, 30, 60cycles의 다양한 농도로 담지를 시도하였고 N₂ 조건 350°C에서 열처리를 진행하였다. 열처리를 위한 가스들은 400ml/min 흘려주면서 2°C/min씩 승온하여 2시간 동안 온도를 유지시킨 후 서서히 냉각시켰다.

X/TiO₂(X=Pt, WO₃, CdS)는 SEM(Hitachi S-4700, Japan)과 TEM(EM912 omega, carlzeiss, Germany)을 통해 Ti 위에 생성된 나노튜브형태의 표면구조와 담지 된 금속입자의 형태를 확인하였고 XPS(K-Alpha, Thermo Scientific)를 통해 담지 된 금속의 결합에

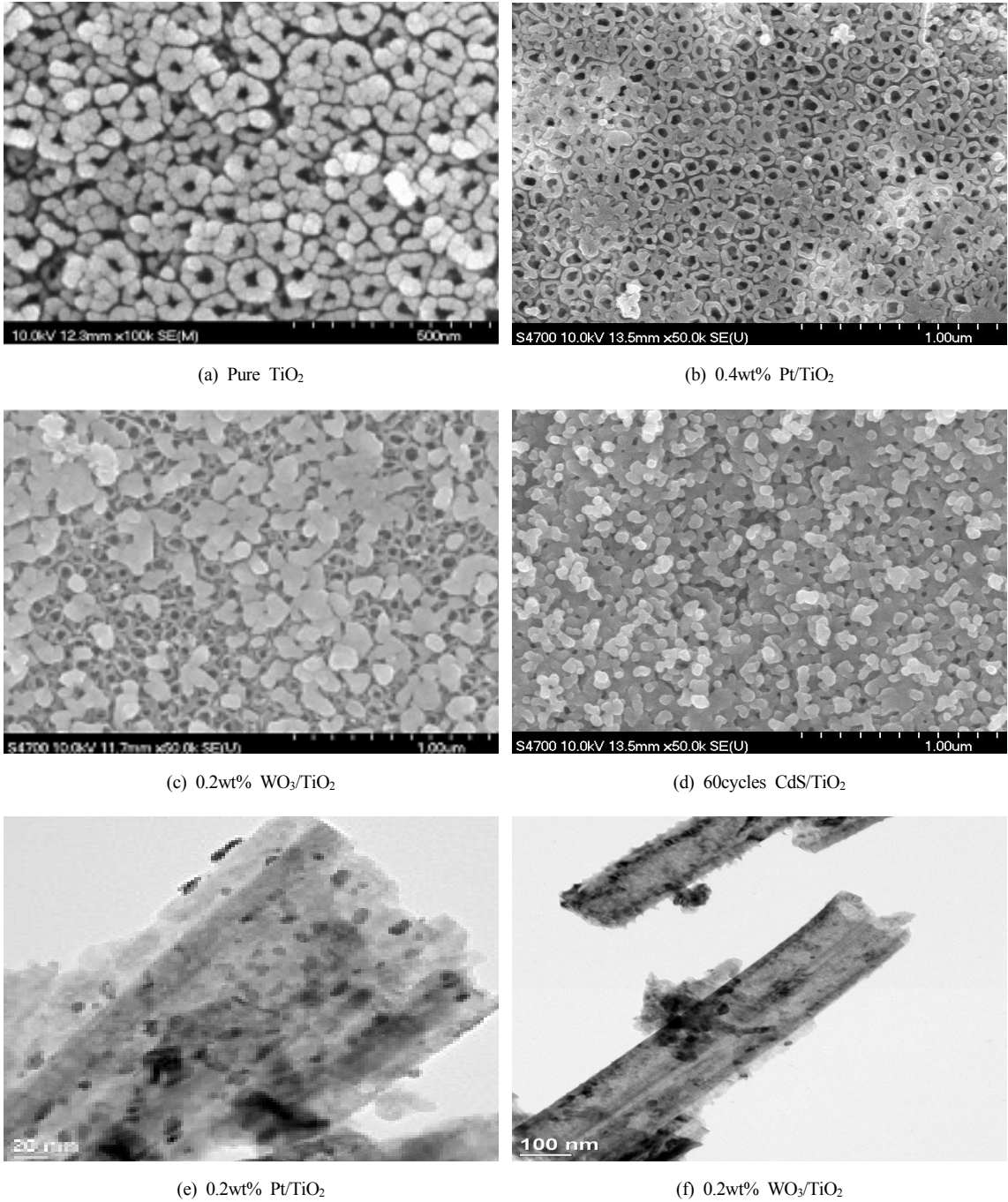
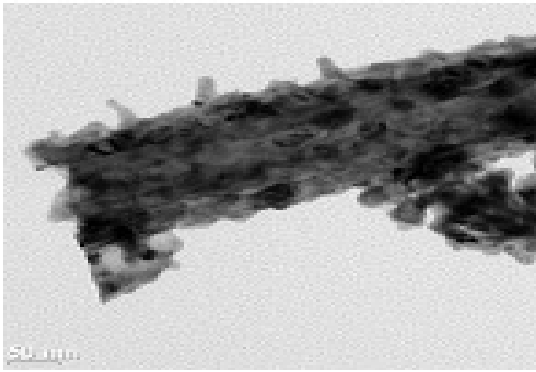


Fig. 2 SEM (a~d) and TEM (e~g) images of metal doped on TiO_2 (Continued)



(g) 15cycles CdS/TiO₂

Fig. 2 SEM (a-d) and TEM (e-g) images of metal doped on TiO₂

너지를 확인하였다. 또한 potentiostat으로 광전류 밀도값과 onset potential을 확인하였다. 광화학수소 제조장치에서는 photoanode에 X/TiO₂(X=Pt, WO₃, CdS)를 사용하고 cathode에는 *Pyrococcus furiosus* (이하 'Pfu'로 표기) 엔자임이 고정된 TiO₂를 사용하였다⁷⁾. photoanode와 cathode를 연결하는 회로 사이에 솔라셀(10cm×10cm, crystalline silicon, 1.5V)을 사용하였다. 멤브레인은 재질이 폴리아미드 (polyamide)로 만들어진 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO) 200의 나노멤브레인(nanofiltration membrane, NF)을 사용하였다. 전해질은 1M KOH 또는 0.1M Na₂S를 사용하고 광원은 1kW Xe lamp (Oriel, USA)로 사용하여 1 sun 조건하에서 광화학 반응을 수행하였다. radiometer(UM-360, Minolta, Japan)를 이용하여 광량을 측정된 결과 5600μW/cm²이었다. 수소는 TCD가 장착된 GC(HP-7890A, USA)로 측정하였다.

3. 실험 결과

불소가 포함된 전해질에 의한 양극산화를통하여 제조된 TiO₂에서 대부분의 TiO₂가 규칙적인 배열의 튜브형태를 띠고 금속 Ti표면에 barrier층을 두고 일체화하여 조밀하게 밀집된 형태를 띠고 있다⁸⁻¹⁰⁾. Fig. 2의 SEM 분석과 TEM 분석을 통해서

Table 1 Onset potential point of the applied voltage of metals deposited on TiO₂ under 1 sun light

	CdS/TiO ₂	TiO ₂	WO ₃ /TiO ₂	Pt/TiO ₂
Onset point (V)	-1.36	-0.15	0.1	1.14

TiO₂에 형성된 산화물에 ELD와 SILAR를 통하여 물질이 담지된 형태를 확인할 수 있다. Fig. 2(b)~(d)는 순수한 TiO₂ 나노튜브(Fig. 2(a))에 Pt, WO₃, CdS를 담지한 샘플의 SEM 측정 결과이다. 이를 통해 금속별 담지형태를 확인할 수 있으며 담지형태는 Pt, WO₃, CdS로 갈수록 TiO₂ 나노튜브 전체에 폭넓게 담지되었음을 확인할 수 있다. Fig. 2(e)~(g)는 Fig. 2(a)의 TiO₂ 나노튜브 각각에 담지된 입자들을 TEM으로 확인한 것이다. TiO₂ 나노튜브 속 깊은 부분까지 CdS, WO₃, Pt 순으로 결정구조가 크게 담지되어 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 3은 X/TiO₂(X=Pt, WO₃, CdS) 샘플의 XPS 분석결과이다. Fig. 3(a)~(d) 각각 Pt, W, Cd, S 고유의 결합에너지와 peak를 보여 물질들이 정상적으로 TiO₂위에 담지되어 있는 상태를 확인할 수 있다.

Table 1은 1kW 출력의 Xe lamp로 태양광을 모사하여 1M KCl 전해질에 제조된X/TiO₂(X=Pt, WO₃, CdS)를 적용한 3극셀 시스템에서 1 sun의 광량으로 potentiostat을 이용한 광전류밀도값의 onset potential의 인가전압 위치를 정리한 결과이다. 작동전극에 인가되는 전압은 Ag/AgCl 전극 대비 -1.5~+1.5V 이고, 제조된 전극은 TiO₂(-0.15V)를 기준으로 WO₃/TiO₂(0.1V), Pt/TiO₂(1.14V) 순으로 높았다. CdS/TiO₂(-1.36V)는 TiO₂보다 더 낮은 Onset potential의 전압 위치를 보였다. 이는 CdS가 낮은 인가전압으로도 쉽게 광활성을 보이는 반면에 Pt와 WO₃는 TiO₂보다 더 높은 외부 인가 전압을 필요로 하기 때문에 수소제조시스템에서 photoanode에 사용할 가시광 감응층에 제조에 있어서는 적합하지 않다고 사료된다. Fig. 4는 X/TiO₂(X=Pt, WO₃, CdS)를 Photoanode로 사용하고 Pfu 엔자임이 고정된 TiO₂를 cathode로 사용하여 광전기화학셀에서의 수소제조실험을 수행한 결과이다. 그 결과 수소제조율은 0.08wt%,

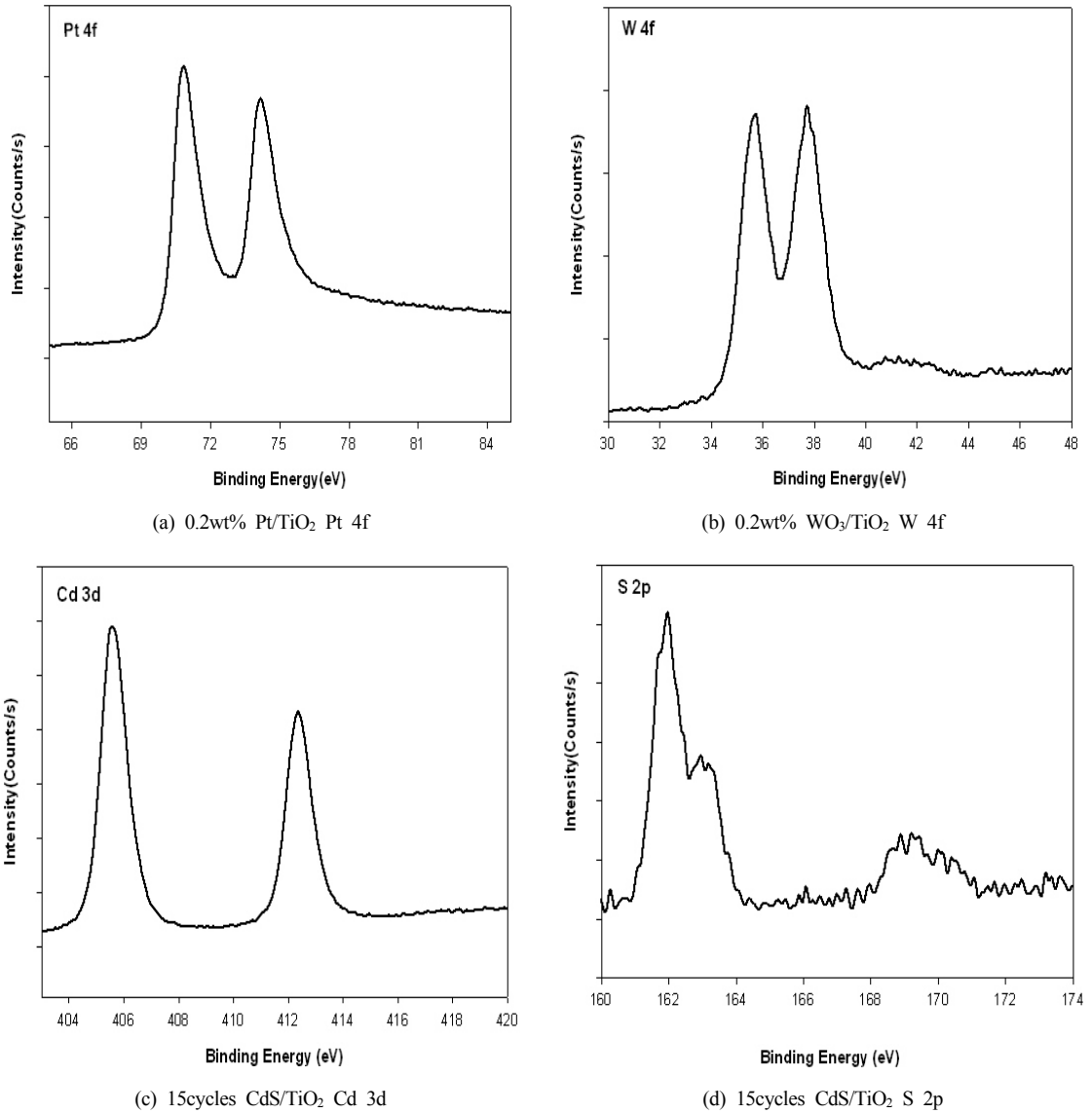


Fig. 3 XPS binding energy patterns of metals doped on TiO₂

0.2wt%, 0.4wt% Pt를 담지한 Pt/TiO₂에서 모두 약 10 umol/hr-cm²이하를 보였다. 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%의 WO₃를 담지한 WO₃/TiO₂는 Pt/TiO₂보다 조금 높은 수소제조율로 평균 약 20 umol/hr-cm²로 나타났다. 또한 15, 20, 30, 60 cycles의 CdS를 담지한 CdS/TiO₂에서는 60 cycles에서 약 100 umol/hr-cm², 가장 낮은 농도인 15 cycles에서도 약 50 umol/hr-cm²

로 Pt와 WO₃를 담지한 TiO₂보다 높은 수소제조율을 보였다. 이는 TiO₂ 나노튜브에 담지된 CdS의 탈리를 막기 위한 희생시약으로 전해질을 0.1M Na₂S를 썼을 때 TiO₂의 수소제조율(20 umol/hr-cm²)이 1M KOH의 전해질을 활용한 수소제조율(40 umol/hr-cm²)의 약 50%임에도 불구하고 CdS/TiO₂의 경우는 수소 발생량이 월등히 높은 것을 관찰 할 수 있었다. 이 결

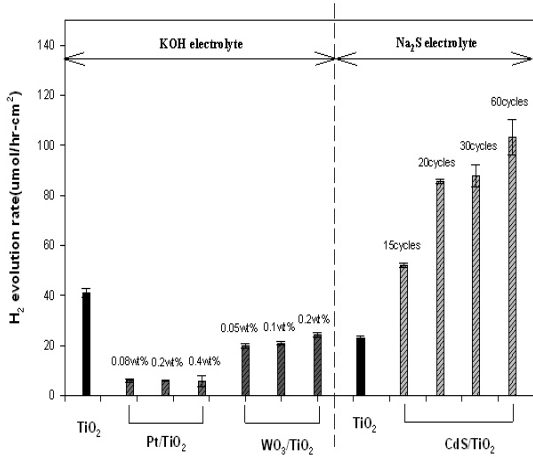


Fig. 4 Comparison of H₂ evolution rate with various prepared samples

과로 Table 1의 onset potential의 인가전압 측정결과와 수소제조율을 비교하였을 경우 onset potential의 위치가 TiO₂보다 낮을 경우 상대적으로 수소발생효율이 높은 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화를 통하여 고정화 된 TiO₂에 밴드갭 에너지가 작은 다양한 금속물질을 담지하여 전자 이동 방향과 수소발생량의 상관관계를 알아보았다. Ti foil에 일정한 정전압 하에 양극산화하여 다양한 물질(Pt, WO₃, CdS)의 담지를 시도하였고 담지 된 TiO₂ 표면은 SEM, TEM, XPS등을 통하여 확인할 수 있었다. 전자의 이동방향은 광전류밀도값의 onset potential의 위치와 수소제조실험을 통해 확인하였다. CdS/TiO₂에서 최대 100 umol/hr-cm², WO₃/TiO₂ 약 20 umol/hr-cm², Pt/TiO₂ 약 10 umol/hr-cm² 순으로 높은 수소제조율을 보였다. 이는 수소제조시스템에서 photoanode의 TiO₂ 표면에서 금속 Ti 지지체로 흘러, 수소가 발생하는 cathode로 전자가 이동하는 방향이 맞아 광촉매의 광활성 효율이 최대가 됨을 나타낸다. 향후 장시간의 수소제조실험을 실시한 후 전극에 담지된 금속 및 TiO₂ 나노튜브의 표면분석 특성분석을 통하여

안정성이 확인될 경우 TiO₂의 가시광 감응 향상을 위해 담지 하는 물질의 전자이동방향과 수소발생간의 상관관계의 활용은 광화학수소제조시스템 전체의 효율 향상에 크게 이바지할 수 있을 것이라 판단된다.

후 기

이 연구는 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(고효율수소제조저장 이용사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 주현규 외, “광촉매와 바이오촉매를 이용한 촉매 분리형 수소 제조장치”, 2005, 출원번호 10-2005-0096207.
- 2) 심은정 외, “일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, 2007, pp. 40-45.
- 3) 윤재경 외, “광바이오 수소제조 시스템에서의 쏘라셀 및 나노여과 멤브레인 활용”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 2., June 2007, pp. 151-156.
- 4) I. Zhitomirsky, “Cathodic eletro deposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects”, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 97, 2002, pp. 279-317.
- 5) A. U. Ubale, R. J. Dhokne, P. S. Chikhlikar, V. S. Sangawar and D. K. Kulkarni, “Characterization of nanocrystalline cadmium telluride thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR) method”, Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 2, April 2006, pp. 165-168.
- 6) R. S. oatil et al, “Successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR) trend for nanocrystalline mercury sulfide thin films growth”, Materials Science and Engineering B, Vol. 126, 2006, pp. 59-63.

- 7) Jaekyung Yoon, Sanghyun Bae, Eunjung Shim, Hyunku Joo, "Pyrococcus furiosus-immobilized anodized tubular titania cathode in a hydrogen production system", J. Power Sources, Vol. 189, 2009, pp. 1296-1301.
- 8) S. Bae, J. Kang, E. Shim, J. Yoon, H. Joo, "Correlation of Electrical and Physical Properties of Photoanode with Hydrogen Evolution in Enzymatic Photo - electro chemical Cell", J. Power Sources, Vol. 19, 2008, pp. 863-869.
- 9) S. Bae, E. Shim, J. Yoon, H. Joo, "Photoanodic and Cathodic Role of Anodized Tubular Titania in Light-sensitized Enzymatic Hydrogen Production", J. power Sources, Vol. 186, 2008, pp. 439-444.
- 10) J. Yoon, E. Shim, S. Bae, H. Joo, "Application of Immobilized Nanotubular TiO₂ Electrode for Photocatalytic Hydrogen Evolution: Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Water", J. Hazardous Materials, Vol. 161, 2009, pp. 1069-1074.