

TiO₂ Nanotube Arrays Sensitized with CdS and CdSe for Solar Hydrogen Production

Ulugbek Shaislamov, Hyun Kim, and Bee Lyong Yang[†]

School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
(Received January 2, 2012; Revised January 27, 2012; Accepted January 30, 2012)

태양광 수소 생산용 CdS와 CdSe 흡착 TiO₂ 나노튜브 어레이

Ulugbek Shaislamov · 김 현 · 양비룡[†]

금오공과대학교 신소재공학과

(2012년 1월 2일 접수 ; 2012년 1월 27일 수정 ; 2012년 1월 30일 채택)

ABSTRACT

In this work we report investigation results of enhanced visible light photocatalytic properties of CdS and CdSe sensitized TiO₂ nanotube heterostructures. Anodically grown ordered TiO₂ nanotube arrays were sensitized with CdS and CdSe by using successive ionic layer adsorption and reaction method. Photocatalytic measurements revealed that heterostructured samples show enhanced photocurrent density under the visible light illumination. Improved visible light performance of the heterostructures was explained by lower band gap of the CdS and CdSe and their favorable conduction band positions relative to TiO₂. Moreover, due to the lower band gap of the CdSe (1.7 eV) compared to CdS (2.4 eV), both photocurrent density and photoconversion efficiency results showed superior activity.

Key words : TiO₂ nanotubes, SILAR, Hydrogen

1. 서 론

화석연료로 인한 환경오염 및 에너지 문제를 해결하기 위해 태양전지, 태양광 수소제조 등의 친환경 에너지 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재 수소의 생산방법은 화학적 반응, 천연가스 열분해 등이 있으며, 이러한 방법들은 대체로 화석연료를 변환시키거나 화석연료를 연소시켜 생산된 전기를 사용하여 수소를 제조하는 것이다. 반면에 태양에너지를 이용한 촉매방식은 물 분해를 통하여 수소를 제조하는 방식으로 많은 장점이 있다. 즉, 물이라는 자원의 무한성과 무공해성 때문에 새로운 청정에너지로 주목 받고 있다. 광촉매에 의한 물분해 수소제조 연구는 1972년 Fujishima와 Honda의 논문발표 이후 많은 관심을 가지며 연구가 진행되었다.¹⁾ Fig. 1(a)는 광촉매 방식의 물분해 전해셀 (Photoelectrochemical Cell: PEC) 모식도를 나타내고 있다. n형 TiO₂ 반도체 전극은 광을 흡수하여 가전자대에 있던 전자는 전도대로 여기 되고 가전자대에 홀을 생성한다. 홀은 물을 산화시켜 산소기체가 발생하고 여기된 전자는 외부회로를 통하여 백금전극으로 이동하여 전극과 전해질 계면에서 수소이온이 환원되어 수소기체가 발생한다. 본 연구에서

는 가시광촉매 반응시 화학적 안정성이 크며 다양한 나노구조 합성이 용이하고, 물분해에 적합한 포텐셜 위치(수소환원전위 위치는 TiO₂의 전도대보다 낮고 산소환원전위 위치는 TiO₂의 가전자대보다 높은 에너지 구조)를 가진 n형 TiO₂ 반도체를 나노튜브로 합성하여 사용하였다. 그러나 적합한 potential 위치를 가짐에도 불구하고 3.0~3.2 eV의 큰 밴드갭을 가지고 있어 태양으로부터 지구의 대기권을 통과해 복사되는 에너지의 약 48%를 차지하는 가시광선(1.8~3.1 eV)영역의 파장대를 흡수 하지 못하며 전자기스펙트럼 중 약 5%의 자외선 파장영역에서만 반응하게 된다. 이러한 단점을 보완

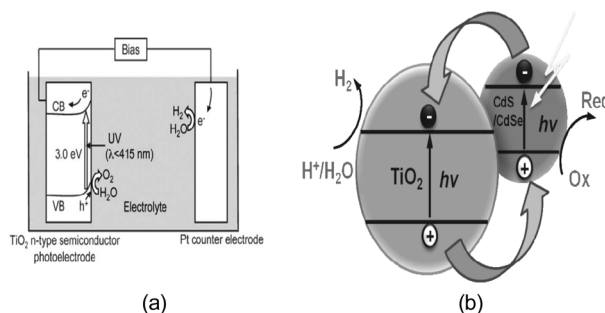


Fig. 1. Schematic image of (a) the photoelectrochemical cell with semiconductor working electrode and (b) band position of the TiO₂ and a low band gap semiconductor heterojunction structure.

[†]Corresponding author : Bee Lyong Yang

E-mail : blyang@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-478-7741 Fax : +82-54-478-7769

하기 위하여 다양한 방향으로의 연구가 이뤄지고 있다.²⁻⁶⁾

본 연구에서는 가시광 특성을 향상시키기 위해서 TiO₂ 보다 상대적으로 밴드갭이 작고 물분해 산화환원 반응의 potential 위치에 적합한 전도대와 가전자대를 형성할 수 있는 반도체 물질(CdS, CdSe)을 n형 TiO₂ 반도체 표면에 흡착시킴으로써 가시광선영역의 파장 흡수 특성을 높여 물분해 광 변환 효율을 향상시키고자 하였다.⁷⁻¹⁰⁾

2. 실험 방법

2.1. TiO₂ 나노튜브 제작

양극산화를 이용하여 ~8 μm의 길이와 ~180 μm의 직경을 가지는 TiO₂ 나노튜브를 얻을 수 있었다. Ti foil(Alfa Aesar, 99% purity)을 2.5 × 1 cm로 커팅하고 송곳으로 구멍을 내어 구리선을 사용해 Ti foil과 연결한 다음 시편 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파세척기에서 TCE (Trichloroethylene)-Aceton-Methanol 순으로 세척한 후 질소가스를 사용 블로잉하여 건조 후 양극산화방식으로 나노튜브를 제작하였다. 전해질로는 FA(Formamide)와 DI water에 NH₄F를 첨가하였다. DC power supply로부터 35 V 정전압에서 3시간동안 양극산화 실시하였으며, 양극산화가 끝난다음 DI water-Methanol을 흘려주며 세척한 후 질소가스로 블로잉하여 건조하였다. 건조된 시편을 전기로에 넣고 550°C에서 4시간 동안 결정화 어닐링 처리하였다.

2.2. CdS와 CdSe의 흡착

SILAR(Successive Ionic Layer adsorption and reaction) process를 이용하여 TiO₂ 나노튜브의 표면에 흡착시켰다. 카드뮴 이온은 CdSO₄, 황 이온은 Na₂S·9H₂O로부터 각각 DI water에 용해시켰다. 시편을 CdSO₄ 용액에 3분간 담지한 후 DI water에 세척하고 질소가스로 건조한 뒤 Na₂S·9H₂O 용액에 3분 담지한 후 DI water에 세척 및 질소가스로 건조시키는것까지 one cycle로 10번 반복하였다. CdSe의 경우 카드뮴 이온은 Cd(NO₃)₂을 Ethanol에 용해시켜 얻었으며, 셀레늄 이온은 질소 분위기에서 SeO₂를 Ethanol에 용해시켜 3분간 교반해준 뒤 환원제로 NaBH₄를 사용하여 얻었다. 담지시키는데 세척시 DI water 대신 Ethanol로 대체, 담지 시간은 30s동안 하였고 총 5번 반복하였다.

2.3. 미세구조 분석

CdS와 CdSe가 흡착된 시편 표면을 나이프로 긁어서 TiO₂ 나노튜브에 흡착된 CdS와 CdSe이 가루형태로 얻어진다. 얻은 가루를 메탄올에 용해시켜 얻은 현탁액을 TEM Cu grid 위에 떨어뜨린 다음 분석 하였다.

2.4. 광분해특성 분석

Three electrodes system(AMT VERSASTAT3)을 이용하여

시편의 광전류밀도를 측정하였다. 전해질은 CdS와 CdSe의 광산화로부터 보호하기 위해 0.1 M Na₂S in water을 사용하였으며 counter electrode로 백금와이어를 연결하고 reference electrode로 Ag/AgCl을 이용하였다. Scan rate는 50 mV/s로 설정한 후 working electrode로 합성한 TiO₂ NTs/CdS와 TiO₂ NTs/CdSe를 사용하였다. 광전류 측정시 Xe ramp를 광원으로 빛의 세기는 100 mW/cm²를 조사하였다. 그리고 같은 working electrode, reference electrode, counter electrode를 사용하여 350~600 nm의 전자기스펙트럼에서 20 nm의 파장 간격으로 Newport사 Monocromator 장비로 IPCE 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(b)는 TiO₂에 밴드갭이 작은 반도체물질이 나노입자로 흡착되어 있는 밴드 구조를 나타낸다. TiO₂는 자외선을 흡수하여 전자와 홀이 생성되고, 전도대로 여기된 전자는 수소이온을 수소기체로 환원시키며 가전자대의 홀은 물과 산화반응하여 산소기체와 수소이온을 생성한다.

TiO₂ 보다 작은 밴드갭을 가진 반도체를 나노입자로 흡착시켰을 때 효과적인 전자의 이동은 나노입자의 전도대가 TiO₂의 전도대보다 높을 때 일어난다. 그러므로 TiO₂/CdS, TiO₂/CdSe처럼 heterojunction 구조를 형성함으로써 가시광 영역의 광흡수 증진을 통한 광변환 효율의 증진을 기대할 수 있다. Fig. 2는 CdS, CdSe를 흡착시킨 TiO₂ 나노튜브의 TEM 사진이다. CdS, CdSe 입자들이 TiO₂ 나노튜브 벽에 흡착되어 있음을 보여준다. 나노입자의 크기와 밀도는 SILAR process의 사이클 수에 의해 쉽게 조절 가능하다. Fig. 2(a)

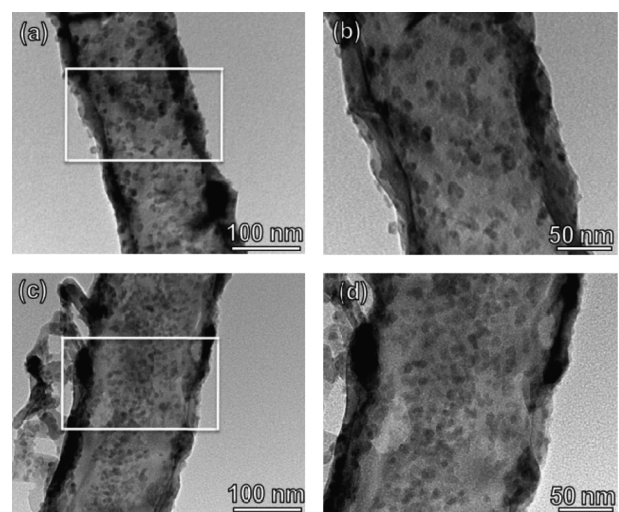


Fig. 2. TEM images of CdS and CdSe sensitized TiO₂ NTs. (a) and (b) low and high magnification images of TiO₂ NTs sensitized with CdSe, (c) and (d) low and high magnification images of TiO₂ NTs sensitized with CdS.

에서 SILAR process를 5번 반복하여 합성된 지름이 10 ± 4 nm 인 CdSe 나노입자를 보여주고있다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 고배율 사진이다. Fig. 2(c)에서는 SILAR process를 10번 반복하여 합성된 지름이 8 ± 4 nm인 CdS 나노입자를 보여주고, Fig. 2(d)는 Fig. 2(c)의 고배율 사진이다. 이들 시편에 대해 백색광과 가시광 조사하에서 TiO_2/CdS 와 TiO_2/CdSe 시편에 대해 물 분해 광촉매 특성을 측정하였다. 측정된 photocurrent density를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 나노입자를 흡착하기 전과 비교하였으며, 흡착전과 후의 광전류 밀도의 차이를 분명하게 확인 할 수 있다. Fig. 3(a)-(b)는 white light 조사하에서의 광전류특성을 보여준다. 실험방법에서 설명된 양극산화방식으로 얻은 TiO_2 나노튜브는 상온, 0.1 M Na_2S 전해질, 0 V(vs Ag/AgCl)에서 $\sim 1.3\text{-}1.7 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 보인다. 시편을 준비하는 과정에서 각각의 시편마다 전류밀도 값의 차이가 발생하였다. 그래서 CdS와 CdSe의 흡착효과를 정확하게 비교하기 위하여 chopping height ($\Delta i = i_{\text{on}} - i_{\text{off}}$)를 측정하였다. on과 off가 의미하는 것은 광원의 조사 유무를 의미한다. Fig. 3(c)는 각 시편의 흡착 전과 후의 chopping height 차이 ($\Delta i_{\text{CdS}} = \Delta i_{\text{CdS}/\text{TiO}_2} - \Delta i_{\text{TiO}_2}$ 와 ($\Delta i_{\text{CdSe}} = \Delta i_{\text{CdSe}/\text{TiO}_2} - \Delta i_{\text{TiO}_2}$)를 나타낸다. Fig. 3(d), 3(e)와 3(f)에서는 visible light 조사조건에서 TiO_2/CdS 와 TiO_2/CdSe 의 광전류밀도 및 chopping height 차이(Δi_{CdS} 와 Δi_{CdSe})를

나타낸다. White light와 visible light의 조사 아래서 흡착물 질이 없는 TiO_2 나노튜브에 비해 나노입자를 흡착한 후 광전류 밀도가 증가한 것을 확인하였다. 그리고 나노입자가 흡착된 TiO_2/CdS 와 TiO_2/CdSe 시편을 비교했을 때 TiO_2/CdSe 의 광전류 밀도가 더 높은 것은 CdSe(1.7 eV)의 밴드갭이 CdS (2.4 eV)보다 작기 때문이며, Fig. 3(c)와 3(f)에서 비교 확인 할 수 있다. Fig. 4(a)와 4(b)는 white light와 visible light 조사 아래서 TiO_2/CdS 와 TiO_2/CdSe 시편의 광전류 변환 효율을 보여준다. Fig. 3에서와 같이 측정된 Δi_{CdS} 와 Δi_{CdSe} 를 사용하여 광변환 효율을 아래의 식으로 계산하였다.

$$\eta = j_p [(E_{\text{rev}}^0 - |E_{\text{app}}|)] \times 100 / I_0 \quad (1)$$

j_p 는 광전류 밀도(mW/cm^2), E_{rev}^0 은 기전력(물분해 반응을 위한 1.23 V), I_0 는 조사된 빛의 세기, E_{app} 는 걸어준 potential을 의미하며 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$E_{\text{app}} = E_{\text{meas}} - E_{\text{ocp}}$$

같은 전해질과 광원아래서, E_{meas} 는 j_p 측정된 working electrode의 전극전위(vs SCE), E_{ocp} 는 개방회로에서 j_p 측정된

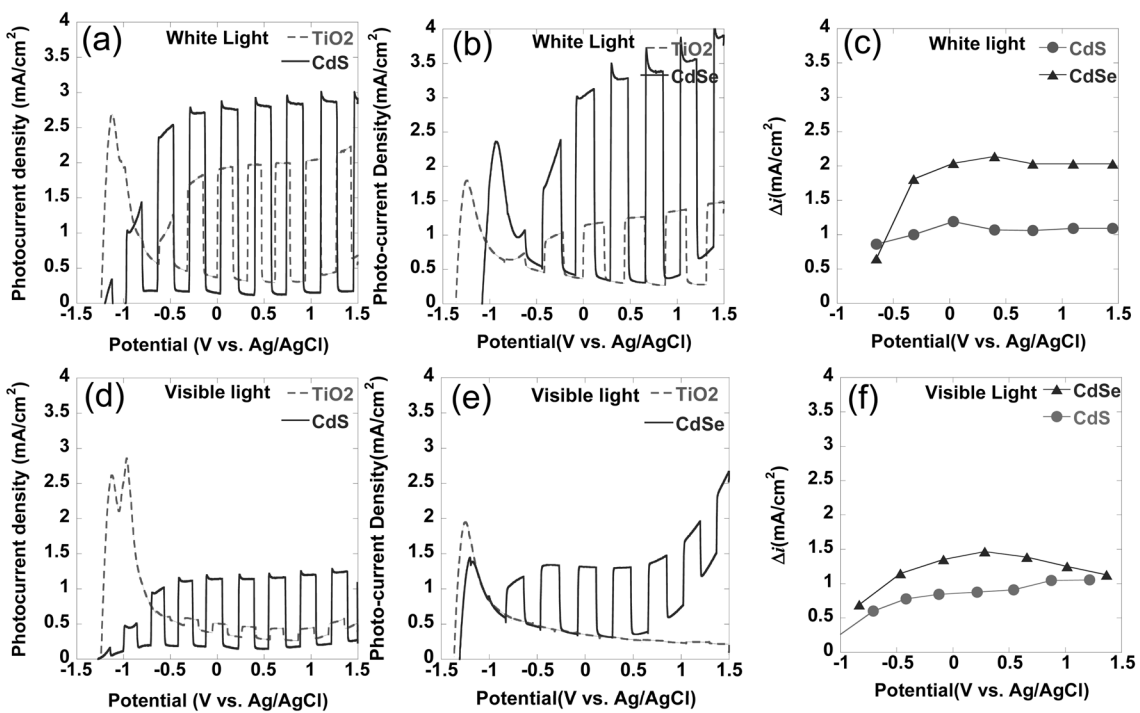


Fig. 3. Photoelectrochemical measurement results for TiO_2/CdSe and TiO_2/CdS samples. (a), (b) and (c) shows photocurrent density and Δi (chopping height) for the TiO_2/CdSe and TiO_2/CdS samples under the white light illumination, respectively. (d), (e) and (f) shows shows photocurrent density and Δi (chopping height) for the TiO_2/CdSe and TiO_2/CdS samples under the visible light illumination, respectively.

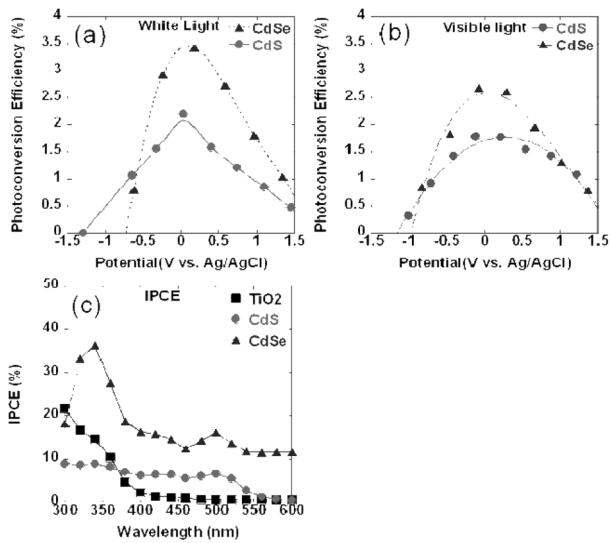


Fig. 4. Photocurrent efficiency of the CdS and CdSe sensitized TiO₂ NTs (a) Photoconversion efficiency of the TiO₂/CdS and TiO₂/CdSe samples under white and visible light illumination, respectively. (c) Incident photon to current efficiency of the bare TiO₂, TiO₂/CdS and TiO₂/CdSe samples.

working electrode의 전극전위(vs SCE)를 의미한다. Whight light 조사 아래서 TiO₂/CdS의 광변환 효율은 ~2.1%, TiO₂/CdSe는 ~3.4%로 측정 되었다. (Fig. 4(a)) visible light 조사시 TiO₂/CdS과 TiO₂/CdSe의 광변환효율은 각각 ~1.8%, ~2.7%으로 측정 되었다. Fig. 4(c)는 Monochromator를 사용하여 IPCE(Incident Photon to Current Efficiency)를 0.3 V의 정전압과 Ag/AgCl 기준전극을 사용하여 350 nm에서 600 nm의 파장범위에서 측정한 결과이다. 순수 TiO₂와 비교하였을 때 TiO₂/CdSe의 흡수 파장대 영역이 ~600nm, TiO₂/CdS의 흡수 파장대 영역이 400 nm에서 550 nm로 이동 한 것을 확인 하였으며, 이는 각 흡수물질의 밴드갭과 일치하고 있다.

4. 결 론

가시광선에서의 물분해 특성 향상을 위해 TiO₂ 나노튜브에 CdS와 CdSe를 SILAR process로 성공적으로 흡착하였다. TEM 분석 결과 지름이 8 ± 4 nm인 CdS와 지름이 10 ± 4 nm인 CdSe가 TiO₂ 나노튜브벽면에 흡착된 것을 확인하였다. White light와 visible light 조사 아래서 광전류 밀도 측정 결과 순수 TiO₂와 비교했을 때 CdS와 CdSe가 흡착된 TiO₂에서 보다 높은 값이 측정되었다. 광변환효율은 white light

에서 CdSe/TiO₂(~3.4%)가 CdS/TiO₂ (~2.1%), visible light에서 CdSe/TiO₂(~2.7%)가 CdS/TiO₂ (~1.8%)로 CdSe/TiO₂가 CdS/TiO₂보다 높은 광변환효율임을 확인하였다. 이러한 결과는 더 작은 밴드갭을 가진 CdSe 흡수입자의 더 넓은 광흡수 특성에 기인하는 것으로 IPCE 측정을 통해 확인 되었다.

Acknowledgments

본 연구는 금오공과대학교의 연구년 지원 프로그램으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCE

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-8 (1972).
2. A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting," *Chem. Soc. Rev.*, **38** 253-78 (2009).
3. R. M. N. Yerga, M. C. A. Galvan, F. Valle, J. A. Villoria de la Mano, and J. L. G. Fierro, "Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation," *Chem Sus Chem.*, **2** 471-85 (2009).
4. L. Zhou, W. Wang, S. Liu, L. Zhang, H. Xu, and W. Zhu, "A Sonochemical Route to Visible-Light-Driven High-Activity BiVO₄ Photocatalyst," *Mol. Catal. A: Chem.*, **252** 120-24 (2006).
5. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, **293** 269-71 (2001).
6. S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, and K. S. Raja, "Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO_{2-x}C_x Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO₂ Nanotubes as a Cathode," *J. Phys. Chem. C*, **111** 8677-85 (2007).
7. X. F. Gao, W. T. Sun, G. Ai, and L. M. Penga, "Photoelectric Performance of TiO₂ Nanotube Array Photoelectrodes Cosensitized with CdS/CdSe Quantum Dots," *Appl. Phys. Lett.*, **96** 153104-1-153104-3 (2010).
8. D. R. Baker and P. V. Kamat, "Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures," *Adv. Funct. Mater.*, **19** 805-11 (2009).
9. L. Qi, J. Yu, and M. Jaroniec, "Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-production Activity of CdS-Sensitized Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** 8915-23 (2011).
10. Y. Xie, G. Ali, S. H. Yoo, and S. O. Cho, "Sonication-Assisted Synthesis of CdS Quantum-Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Activity," *Appl. Mat. & Interf.*, **2** 2910-14 (2010).