

Seed Layers in TiO₂ Nanorods on FTO

Hyun Kim and Bee Lyong Yang[†]

School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
(Received March 13, 2014; Revised December 2, 2014; Accepted December 23, 2014)

FTO 기판위 TiO₂ 나노로드의 시드박막층

김 현 · 양비룡[†]

금오공과대학교 신소재공학

(2014년 3월 13일 접수 ; 2014년 12월 2일 수정 ; 2014년 12월 23일 채택)

ABSTRACT

Nano-structured electrodes were fabricated to develop efficient photoelectrochemical conversion systems for the synthesis of hydrogen from water and hydrocarbon fuels from CO₂. In this work, we compared the photoactivity of rutile TiO₂ nanorods grown on FTO and SEED/FTO by a hydrothermal method. An analysis of the microstructures showed that the density of nanorod/SEED/FTO samples, which showed only the (002) peak in their x-ray diffraction patterns, was two times higher than that of a nanorod/FTO sample. The photocurrent density of nanorod/SEED/FTO samples was increased by as much as 40% of the photocurrent density of the nanorod/FTO sample due to the increased specific density of the nanorods. However, the transient time for a recombination of photogenerated electrons and holes was 20 times faster in the nanorod/SEED/FTO. The seed layers are discussed as possible recombination sites.

Key words : Seed layer, Titanium dioxide(TiO₂) nanorod, Photoelectrochemistry(PEC)

1. 서 론

이산화티타늄산화물(titanium dioxide, TiO₂)의 에너지밴드 구조는 티타늄금속의 3d² 오비탈과 산소의 2p⁴ 오비탈의 분자궤도결합(molecular orbital bonding)에 의해 불안정한 에너지준위인 전도대(conduction band)와 안정된 에너지준위인 가전자대(valence band)로 분리되면서 에너지 밴드갭을 가지는 반도체의 에너지밴드특성을 보이며 산 또는 염기성 전해질에서의 뛰어난 화학적 안정성, 광활성(photoactivity), 무독성(non-toxic), 친환경적이고 합성 비용이 저렴하여 대량 생산이 용이하기 때문에 지금까지 태양광 물 분해 수소제조, 이산화탄소 변환 연료제조와 같은 태양광 기반의 연료제조 기술의 핵심소재로 부각되어 왔다.^{1,2)} 이러한 태양광 변환 연료제조 시스템은 크게 광화학적(photo-chemical) 분말 시스템과 광전기화학적(photo-electrochemical) 전극 시스템으로 구분되며 전극 시스템의 경우 외부 전원을 통해 원하는 반응의 유도 및 반응 메커니즘의 규명이 용이한 반면 분말 시스템은 산화·환원

(redox) 반응단계에서 지속적인 교반이 필요하고 특히 이산화탄소 변환 시스템에서는 필터링의 추가공정이 필요하여 시스템의 운영비용이 증가된다. 이와 같이 태양에너지를 직접 활용한 물 분해 수소제조 또는 탄화수소화합물 연료 제조용 시스템에서 고효율 광촉매 전극 제조 공정의 개발이 중요하다. Iijima가 탄소나노튜브를 발견하면서 소재의 분자수준의 기하학적 형상과 소재의 물성과의 관계는 나노기술(nanotechnology), 물리학(physics), 화학(chemistry), 재료과학(material science) 분야에 걸쳐 큰 관심이 부각되어 왔다. 이러한 1차원 나노구조에서는 전자의 높은 이동도(mobility), 양자구속효과(quantum confinement effects) 및 비표면적이 넓은 특징이 있다.³⁾ 이에 본 논문에서는 수열합성법⁴⁾을 이용하여 투명전극 FTO (fluorine doped tin dioxide, F:SnO₂) 위에 직접 TiO₂ 나노로드를 성장시킬 때 시드박막층이 미치는 광전기화학적 특성변화에 대해 조사하였다. X-선 회절 분석에서 시드박막층 위에 성장된 TiO₂ 나노로드는 루타일(rutile) (101), (002) 결정면에서 회절이 일어난 반면 FTO 위에 성장된 TiO₂ 나노로드는 루타일(rutile) (101) 결정면에서만 회절이 일어났으며, 광전류밀도측정에서 시드박막층/FTO 위에 성장된 경우 FTO 위에 성장된 TiO₂ 나노로드의 광전류밀도보다 약 40% 더 증가되었다.

[†]Corresponding author : Bee Lyong Yang
E-mail : blyang@kumoh.ac.kr
Tel : +82-54-478-7741 Fax : +82-54-478-7769

2. 실험 방법

2.1. 시드(SEED) 박막층의 코팅

2×2 cm FTO (TEC7, Jindol tech co. ltd) 투명전극을 trichloroethylene (DC Chemical, 99.5%) - acetone (OCI Company Ltd, 99.5%) - methanol (OCI Company Ltd, 99.6%) 에서 5분 동안 초음파 세척한 다음 80°C 핫플레이트에서 10분 동안 건조시켜주었다. 시드박막층은 20 ml Ethanol (OCI Company Ltd, 94.0 v/v%), 2 ml Acetic acid (Alfa Aesar, 99.7+ %), 0.1 ml Triton X (Sigma Aldrich, <3% polyethylene glycol)와 2.7 ml titanium (IV) n-butoxide (Alfa Aesar, 99+ %) 혼합용액을 사용하여 3500 rpm에서 30초 동안 코팅한 뒤 550°C에서 2시간 동안 공기분위기에서 어닐링하였다.

2.2. TiO₂ 나노로드(nanorod, NR)의 성장

TiO₂ 나노로드는 deionized water와 hydrochloric acid (Duksan, 35%)를 1 : 1 부비피로 제조한 혼합용매 60 ml에 0.4 ml titanium (IV) n-butoxide를 섞은 혼합용액을 autoclave 의 teflon bath에 담아 150°C에서 6시간동안 FTO와 시드 박막층/FTO 위에 성장시켰다. 반응 후 deionized water - methanol을 이용하여 세척하고 상온에서 15분 동안 건조 시킨 후 450°C에서 4시간동안 공기분위기에서 어닐링하였다.

2.3. 분석방법

시드박막층이 수열합성 TiO₂ 나노로드의 결정학적 미세 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 FESEM (JSM/6500F)과 XRD (Rigaku/SWXD)를 이용하여 분석하고 Potentiostat (AT Frontier/VERSASTAT3)를 이용하여 0.1 M Na₂S·9H₂O (Sigma Aldrich, ≥ 99.99%) 수용성 전해질 (pH = 12.4), Nafion (Dufont/NR211), 백금(Platinum, Pt) mesh (AT Frontier), Ag/AgCl 기준전극(AT Frontier)과 TiO₂ 나노로드 전극으로 구성된 three electrode system에서 시드박막층이 미치는 광전기화학적 특성 변화를 분석하였다. Cyclic voltammetry mode에서 1 kW xenon lamp (Newport)와 Thermopile detector (Newport)을 이용하여 100 mW/cm²의 백색광 조사아래 광전류밀도(mA/cm²)를 측정하였다. Monochromator (Newport/74000)를 이용하여 Chronoamperometry mode에서 외부전압을 0.5 V로 일정하게 걸어주면서 300 ~ 700 nm 파장에서의 광전류밀도 (mA/cm²)를 측정하고 Incident Photon to Current Efficiency (IPCE)를 계산하였다. 전자와 홀의 재결합시간을 측정하기 위해 Chronoamperometry mode에서 0.5 V의 일정한 전압을 걸어준 상태에서 chopping(광원을 on, off 하는 측정방식)하였다.

3. 결과 및 고찰

직경이 약 10 ~ 60 nm인 나노입자로 구성된 시드박막층/FTO 전극의 표면(Fig. 1(d))의 표면조도가 FTO 표면 (Fig. 1(a))보다 낮아진 것을 FESEM 이미지에서 확인할 수 있었다. 수열합성법으로 FTO 전극과 시드박막층/FTO 전극 위에 각각 성장된 길이가 약 2 μm인 TiO₂ 나노로드의 단면(Fig. 1(b), (e))과 표면(Fig. 1(c), (f))의 FESEM 이미지에서 나노로드의 배열의 규칙성에 따른 단위면적당 밀도차이를 확인 할 수 있었다. 표면조도가 상대적으로 높은 FTO 위에 직접 성장된 나노로드는 서로 비스듬히 성장되면서 밀도가 낮은 반면 시드박막층/FTO 위에 성장된 나노로드는 수직하게 배열되어 밀도가 약 2배 증가하였다. XRD 분석(Fig. 2)에서 시드박막층과 무관하게 루타일(rutile)상의 TiO₂ 나노로드가 성장되었다. 그러나 시드박막층/FTO 위에 성장한 나노로드는 (101), (002) 결정면에서 회절이 일어난 반면 FTO 위에 성장한 나노로드는 (101) 결정면에 대해서만 회절이 일어남을 확인 하였다. 백색광 조사아래 0.5 V에서 TiO₂ NR/SEED/FTO 전극은 1.0 mA/cm², TiO₂ NR/FTO 전극은 0.7 mA/cm²의 광전류밀도가 측정(Fig. 3(a))되었고, 300 ~ 700 nm의 단색광 조사아래 측정된 광전류밀도를 아래 식 (1)에 대입하여 IPCE (%)를 계산(Fig. 3(b))하였다(I: 빛의 세기, J: 광전류 밀도, λ: 입사광의 파장).⁵⁾

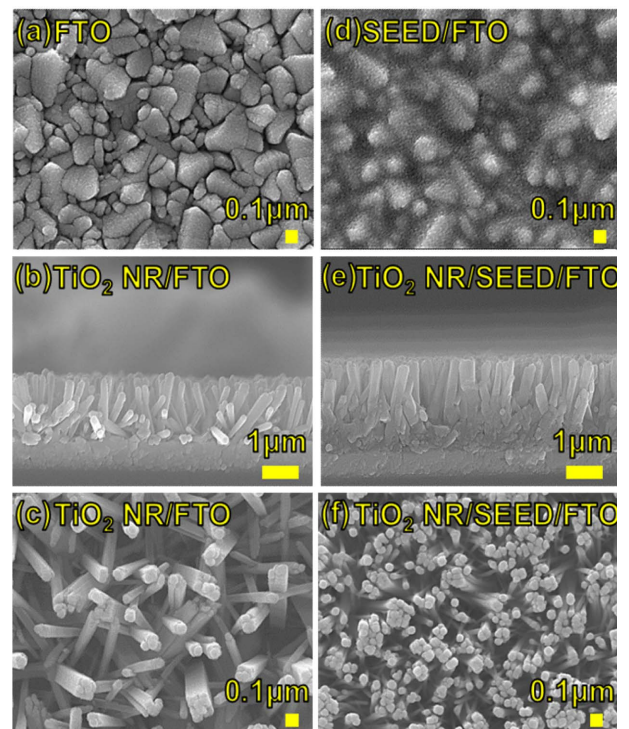


Fig. 1. FE-SEM micrographs of TiO₂ nanorod(NR)s grown on FTO and SEED/FTO by hydrothermal reaction at 150°C for 6 h in autoclave.

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \times J(\text{mA}/\text{cm}^2)}{I(\text{mW}/\text{cm}^2) \times \lambda(\text{nm})} \quad (1)$$

300 nm에서 TiO₂ NR/SEED/FTO 전극은 40%, TiO₂ NR/FTO 전극은 23%의 IPCE가 측정되었다. 백색광과 단색광 조사아래 광전류밀도의 측정은 초당 10 mV의 전압

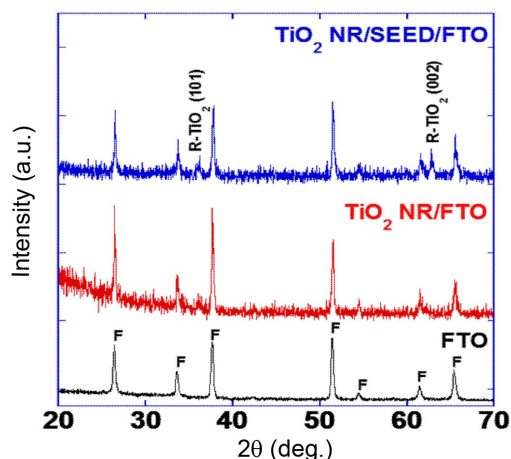


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanorods grown on FTO and SEED/FTO.

변화와 20 nm 간격으로 50초 동안 측정하였기 때문에 TiO₂ 전극에서 광흡수로 생성된 전자와 홀의 수명을 설명하기 부족하여 0.5 V에서 chopping 방식으로 시간에 따른 광전류 밀도(Fig. 3(c))를 측정하고 식 (2)에 대입하여 재결합에 걸리는 시간(transient time)을 계산(Fig. 3(d))하였다 (t:시간, τ: 재결합시간, I:광전류밀도, i(0초), f(t초)에서의 광전류밀도).⁶⁾

$$D = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

식 (2)의 D (defining parameter for photocurrent relaxation) 는 식 (3)과 같이 정의된다.

$$D = \frac{I(t) - I(f)}{I(i) - I(f)} \quad (3)$$

식 (2)에서 TiO₂ NR/SEED/FTO 전극은 694.1초 TiO₂ NR/FTO 전극은 35.0초 뒤에 재결합반응이 일어나는 것으로 확인되었다(Table 1). 위 분석을 통해 TiO₂ 시드박막층은 TiO₂ 나노로드가 FTO 투명전극 위에 고밀도로 [002] 결정방향으로 성장하도록 유도하여 광전류밀도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 확인되었다. 그러나 시드박막층을 구성하는 나노입자의 계면이 제공하는 재결합사이트

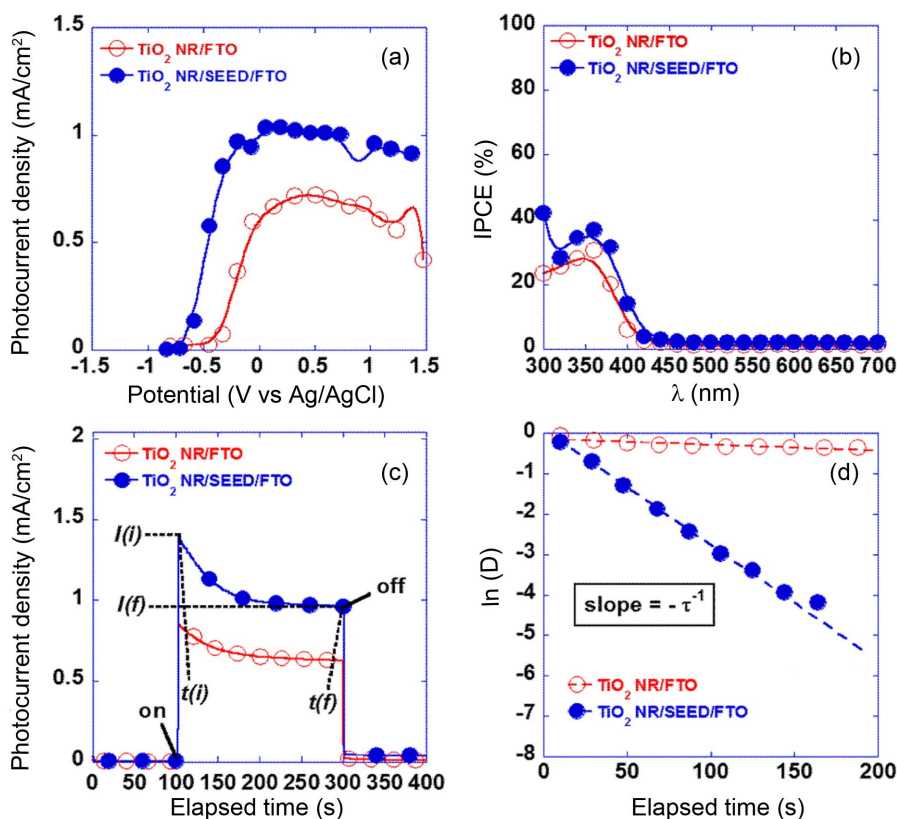


Fig. 3. (a) Photocurrent density versus applied potential plot of TiO₂ nanorods are grown by hydrothermal synthesis measured under the white light illuminations (100 mW/cm²) in 0.1 M Na₂S (pH = 12.4) electrolyte. (b) Incident photon to current efficiency, (c) Kinetics of photocurrent density and (d) Normalized photocurrent density-time dependence plot for 0.5 V.

Table 1. Calculated Transient Time(τ) Values of TiO₂ Nanorod Samples

| Samples | Transient times (s) |
|------------------------------|---------------------|
| TiO ₂ NR/FTO | 694.1 |
| TiO ₂ NR/SEED/FTO | 35.0 |

에 의해 장시간동안의 광활성은 저하되는 문제점을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 시드박막층이 TiO₂ 나노로드의 광전기 화학적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 수열합성 법으로 평균 길이가 2 μm 인 루타일(rutile) 상의 TiO₂ 나노로드는 시드박막층/FTO 위에 성장된 경우 (101), (002) 결정면에서 회절이 일어난 반면 FTO 위에 성장된 경우 (101) 결정면에서만 회절이 일어났다. 백색광 조사아래 0.5 V에서 TiO₂ NR/SEED/FTO 전극의 광전류밀도와 300 nm에서의 IPCE (%)는 1.0 mA/cm², 40%이고 TiO₂ NR/FTO 전극은 0.7 mA/cm², 23%인 반면 chopping 측정에서 TiO₂ NR/SEED/FTO 전극은 694.1초 TiO₂ NR/FTO 전극은 35.0초 뒤에 재결합반응이 일어나는 것으로 확인되었다. 따라서 시드박막층은 TiO₂ 나노로드가 FTO 투명전극 위에 고밀도로 [002] 결정방향으로 성장하도록 유도하여 비표면적이 증가되어 광전류밀도가 증가되었다. 그러나 시드박막층을 구성하는 나노입자의 계면이 제공하는 재결합사이트에 의해 장시간동안의 광활성은 저하되고 있음을 확인하였다.

Acknowledgments

본 연구는 금오공과대학교의 교내 학술연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** [12] 8269-85 (2005).
2. M. Tahir and N. S. Amin, "Advances in Visible Light Responsive Titanium Oxide-based Photocatalysts for CO₂ Conversion to Hydrocarbon Fuels," *Energ. Convers. Manage.*, **76** 194-214 (2013).
3. P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** 2904-39 (2011).
4. X. Feng, K. Shankar, O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. Latempa, and C. A. Grimes, "Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications," *Nano Lett.*, **8** [11] 3781-86 (2008).
5. C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan; *Light, Water, Hydrogen : The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, pp. 257-369 Springer., New York, 2008.
6. M. Radecka, M. Wierzbicka, S. Komornicki, and M. Rekas, "Influence of Cr on Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Thin Films," *Physica B.*, **348** [1-4] 160-68 (2004).