

## 태양광 물 분해를 통한 수소 생산용 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이종접합 광전극의 제작 및 광전기화학적 특성

김소영<sup>1</sup> · 김효진<sup>2†</sup> · 홍순구<sup>2</sup> · 김도진<sup>2</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 차세대기판학과, <sup>2</sup>충남대학교 공과대학 신소재공학과

## Fabrication and Photoelectrochemical Properties of a Cu<sub>2</sub>O/CuO Heterojunction Photoelectrode for Hydrogen Production from Solar Water Splitting

Soyoung Kim<sup>1</sup>, Hyojin Kim<sup>2†</sup>, Soon-Ku Hong<sup>2</sup> and Dojin Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Circuit Substrate Engineering, Chungnam National University,  
Daejeon 34134, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,  
Deajeon 34134, Republic of Korea

(Received August 23, 2016 : Revised August 23, 2016 : Accepted September 29, 2016)

**Abstract** We report on the fabrication and characterization of a novel Cu<sub>2</sub>O/CuO heterojunction structure with CuO nanorods embedded in Cu<sub>2</sub>O thin film as an efficient photocathode for photoelectrochemical (PEC) solar water splitting. A CuO nanorod array was first prepared on an indium-tin-oxide-coated glass substrate via a seed-mediated hydrothermal synthesis method; then, a Cu<sub>2</sub>O thin film was electrodeposited onto the CuO nanorod array to form an oxide semiconductor heterostructure. The crystalline phases and morphologies of the heterojunction materials were examined using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, as well as Raman scattering. The PEC properties of the fabricated Cu<sub>2</sub>O/CuO heterojunction photocathode were evaluated by photocurrent conversion efficiency measurements under white light illumination. From the observed PEC current density versus voltage (*J-V*) behavior, the Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode was found to exhibit negligible dark current and high photocurrent density, e.g. -1.05 mA/cm<sup>2</sup> at -0.6 V vs. Hg/HgCl<sub>2</sub> in 1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, revealing the effective operation of the oxide heterostructure. The photocurrent conversion efficiency of the Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode was estimated to be 1.27 % at -0.6 V vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>. Moreover, the PEC current density versus time (*J-T*) profile measured at -0.5 V vs. Hg/HgCl<sub>2</sub> on the Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode indicated a 3-fold increase in the photocurrent density compared to that of a simple Cu<sub>2</sub>O thin film photocathode. The improved PEC performance was attributed to a certain synergistic effect of the bilayer heterostructure on the light absorption and electron-hole recombination processes.

**Key words** oxide heterostructure, copper oxide, photoelectrochemical water splitting, hydrogen production.

### 1. 서 론

최근에 두드러지고 있는 탄소 기반 화석 연료의 연소에 의한 기후 변화와 환경 오염 문제로 인해 재생 가능한 청정 에너지원들에 대한 관심이 높아지기 시작하

였다. 그것들 가운데 수소는 에너지를 산출하는 과정에서 부산물로 물만 배출하기 때문에 미래의 신재생 에너지로서 각광을 받고 있다.<sup>1)</sup> 수소는 가볍고 에너지 밀도가 높아서 적은 양으로도 많은 에너지를 배출할 수 있다. 그리고 태양광 에너지를 전기 에너지로 저장하려면

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr (H. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

배터리 용량만큼만 저장할 수 있지만, 수소나 탄화수소 화합물과 같은 화학 에너지로 저장하면 원하는 만큼 저장할 수 있다는 장점이 있다. 그런데, 수소는 청정 에너지원으로서의 이런 장점들에도 불구하고 생산하는 방법에 있어서 심각한 문제가 있었다. 지금까지 대체로 수소의 생산은 화석 연료의 개질(reforming)로부터 이루어졌고, 그래서 수소 생산 과정 동안 기후 변화의 주범인 이산화탄소도 발생하기 때문이다. 이러한 현재의 수소 생산 방법을 대체하기 위해 태양광 에너지와 물로부터 수소를 생산하는 광전기화학적 물 분해(photoelectrochemical water splitting) 기술이 대두되었으며, 이 기술의 발전은 어찌면 물이 수소가 되고 에너지원으로서 사용된 수소는 다시 물이 되는 무한한 에너지 순환(물-수소-에너지-물)을 현실화시킬 것이다.<sup>2)</sup>

인공 광합성 방법과 더불어 광전기화학적 물 분해 방법은 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 방법으로서 태양광 에너지를 이용하여 물(H<sub>2</sub>O)을 수소(H<sub>2</sub>)와 산소(O<sub>2</sub>)로 분해하여 수소 에너지로 전환한다. 여기서 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 시스템을 광전기화학 전지(cell)라고 하는데, 이 시스템은 태양광을 흡수한 후에 그 에너지로 전기화학 반응을 일으켜 수소 생성물을 얻는다.<sup>3)</sup> 광전기화학 전지는 빛을 흡수하는 광전극(photoelectrode)과 상대 반응이 일어나는 상대 전극(counter electrode), 전해질(또는 물)로 구성된다. 광전기화학 전지에서 광전기화학 반응이 일어나는 원리를 간략히 서술하면, 반도체 물질로 이루어진 광전극은 빛(광자)이 입사되면 전자(e<sup>-</sup>)와 양공(h<sup>+</sup>)을 생성하고 그 전자와 양공이 각각의 전극으로 분리되어 반응하는데, 양극에서는 산소가 발생하고 음극에서는 수소가 발생한다. 1972년에 Fujishima와 Honda는 *n*-형 반도체인 TiO<sub>2</sub>를 광양극(photoanode)으로, 백금을 상대 전극(음극)으로 사용하여 광전기화학적 물 분해 반응을 최초로 발견하였다.<sup>4)</sup>

어느 반도체 물질이 광전기화학적 물 분해 전지의 전극으로 활용되기 위해서는 기본적으로 물의 산화-환원 전위(1.23 V)가 반도체 물질의 띠간격(bandgap) 사이에 포함되어야 하는데, 전기화학적으로 전도대의 하단이 물의 환원(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) 전위(0 V vs. NHE)보다 부(負)가 되고 가 전자대의 상단이 물의 산화(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>) 전위(+1.23 V vs. NHE)보다 정(正)일 필요가 있다.<sup>5)</sup> 사실상 물의 산화-환원 반응을 일으키기 위해서는 전기화학적으로 어느 정도의 과전압(±0.5 V)이 필요하고, 그래서 태양광 물 분해 광전극용 반도체는 적어도 2 eV 정도의 밴드갭을 갖고 있을 필요가 있다. 게다가 태양광을 효과적으로 활용하기 위해서는 태양광의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하여 작동할 필요가 있기 때문에 광전극용 반도체의 밴드갭이 3 eV 이하가 되어야 한다.

제1 구리 산화물(Cu<sub>2</sub>O)은 광전기화학적 물 분해를 통한 수소 생산용 광음극(photo-cathode) 소재로서 적절한 특성들을 갖는 산화물 반도체로 알려져 있다, Cu<sub>2</sub>O는 지구에 풍부한 비독성의 *p*-형 반도체로서 2.0 eV 정도의 직접 밴드갭과 더불어 H<sub>2</sub> 생산에 대해 충분한 과전위를 나타내는 적절한 부의 전도대 위치를 갖고 있다. 게다가 이론적으로 Cu<sub>2</sub>O는 -14.7 mA/cm<sup>2</sup>의 최대 광전류와 18.7%에 해당하는 태양광 수소 변환 효율을 나타낼 수 있다고 보고되었다.<sup>6)</sup> 그런데 Cu<sub>2</sub>O를 물 환원용 광음극으로서의 용도를 제한하는 주요 인자는 수용액에서의 높은 광부식성으로 인한 불안정성이다. 또한 전해도금법으로 제작된 단순한 Cu<sub>2</sub>O 박막은 이론적 최대값보다 훨씬 작은 -0.25 mA/cm<sup>2</sup> 정도의 광전류를 나타내고, 그래서 잠재적인 광활성이 충분히 구현되지 못하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 최근에 Cu<sub>2</sub>O의 광활성과 부식 안정성을 향상시키는 한 가지 방법으로 1.3-1.7 eV의 밴드갭을 갖는 제2 구리 산화물(CuO)을 활용하여 산화물 반도체 이종접합 구조체를 제작하는 연구들이 시도되었다.<sup>7-9)</sup> 여기서 이종접합 구조의 형성에서 비롯된 밴드 구조의 구배에서 기인하는 전자 수송 및 광흡수 과정의 개선이 산화물 반도체 이종접합 광전극에 있어서 전기화학적 물 분해 성능의 향상을 가져올 것으로 기대된다.<sup>8-10)</sup>

본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 합성된 CuO 나노막대 집합체와 전해도금법을 이용하여 형성된 Cu<sub>2</sub>O 박막으로 이루어진 Cu<sub>2</sub>O/CuO 산화물 반도체 이종접합 구조체를 제작하였다. 제작된 Cu<sub>2</sub>O 박막/CuO 나노막대 이종접합의 구조적 특성을 확인한 다음에 태양광 물 분해용 광음극으로서의 광전기화학적 특성을 체계적으로 조사하였다. 여기서 전기화학적 방법으로 제작된 산화물 반도체 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이종접합 구조체가 낮은 비용, 높은 성능의 수소 생산용 광전기화학적 전극으로서의 가능성이 유망하다는 점이 제시될 것이다.

## 2. 실험 방법

먼저 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리 기판 위에 스퍼터링 방법을 사용하여 대략 20 nm 두께의 Cu층을 증착시킨 다음에 400 °C에서 1시간 동안 열처리 공정을 시행함으로써 CuO 나노막대 성장용 CuO 씨앗층을 형성했다.<sup>11)</sup> 준비된 CuO 씨앗층 위에 수열합성법을 사용하여 CuO 나노막대 집합체를 성장시켰는데, 여기서 사용된 수열합성용 용액은 25 mM의 질산 제2구리 3수화물 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]과 40 mM의 헥사메틸렌테트라민(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)를 계량한 다음에 자기 교반자를 사용하여 균일하게 혼합하여 준비하였다. 그 다음에 CuO 씨앗층이 형성된 기

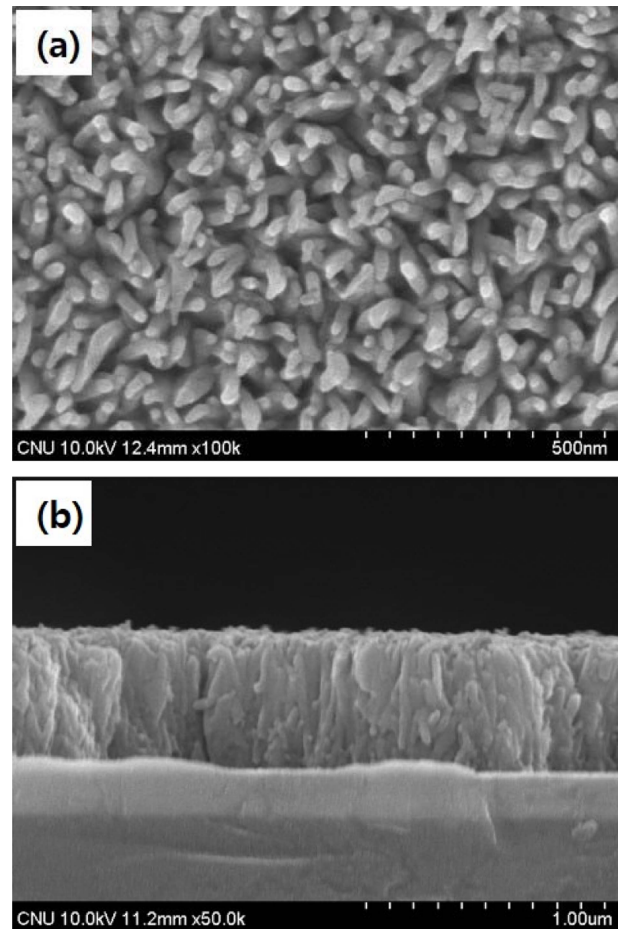
판을 준비된 용액에 담근 후 85 °C에서 3시간 동안 수열합성법으로 CuO 나노막대 집합체를 성장시켰다. CuO 나노막대 집합체가 코팅된 기판은 세척 후 건조한 공기 분위기에서 열처리 공정을 400 °C에서 1시간 동안 진행하였다.

산화물 반도체 이종접합을 형성하기 위해 사전에 합성된 CuO 나노막대 집합체 위에 Cu<sub>2</sub>O 박막을 3전극형 전해도금법을 사용하여 성장시켰다.<sup>12)</sup> 도금 용액은 0.05 M의 황산구리 5수화물(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)과 0.1 M의 젖산(lactic acid)을 혼합한 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 스폐이드를 사용하여 떨어뜨림으로써 pH 수치를 10, 11 그리고 12로 맞추어 세 가지로 준비하였다. CuO 나노막대 집합체가 코팅된 기판을 고정시켜 60 °C의 도금 용액 안에 넣은 다음에 전원을 연결하여 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐르는 조건에서 30분 동안 도금 공정을 시행하였다. 여기서 기준 전극은 표준 칼로멜(Hg/HgCl<sub>2</sub>) 전극을 사용하였고, 상대 전극은 백금을 사용하였다. 마지막으로 얻어진 Cu<sub>2</sub>O/CuO 산화물 반도체 이종접합에 대한 열처리 공정을 건조한 공기 분위기에서 400 °C에서 1시간 동안 진행하였다.

제작된 Cu<sub>2</sub>O/CuO 산화물 반도체 이종접합의 결정상을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(XRD)와 라만(Raman) 분광기를 사용하였으며, 미세구조 분석을 위해 냉전계형 장방출 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. 이종접합 구조체의 물 분해 특성을 조사하기 위해서는 물에 닿는 전극의 면적이 일정해야 하기 때문에 에폭시 경화제를 사용하여 0.5 × 1.0 cm<sup>2</sup>의 면적 외의 부분을 차단한 다음에 용제를 사용하여 전극 연결부의 Cu<sub>2</sub>O와 CuO를 제거함으로써 ITO를 노출시켰다. 그렇게 얻어진 형상의 Cu<sub>2</sub>O/CuO 광전극에 대해 3전극 배치를 사용하여 광전기화학적 물 분해 특성을 측정하였다. 여기서 0.1 M의 NaSO<sub>4</sub>를 전해질로 사용하였고, 기준 전극과 상대 전극은 각각 칼로멜 전극과 백금을 사용하였다. 각 전극에 전원을 연결한 다음에 전압을 -0.6 V에서 0.1 V까지 변화시키면서 가시광선을 조사했을 때와 어두울 때의 전류 밀도 차이를 측정함으로써 광 변환 효율을 계산하였다. 전류 밀도 차이가 가장 크게 나타나는 전압 하에서 일정 시간 동안 반복적으로 빛을 조사하고 차단함으로써 광전기화학적 성능을 평가하였다. 또한, 비교를 위해, ITO가 코팅된 유리 기판 위에 단일한 Cu<sub>2</sub>O 박막 광전극을 제작하여 광전기화학적 성능을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

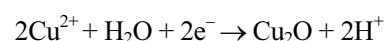
ITO가 코팅된 유리 기판 위에 수열합성법을 이용하여 합성된 CuO 나노막대 집합체에 대해 관측된 전형적인



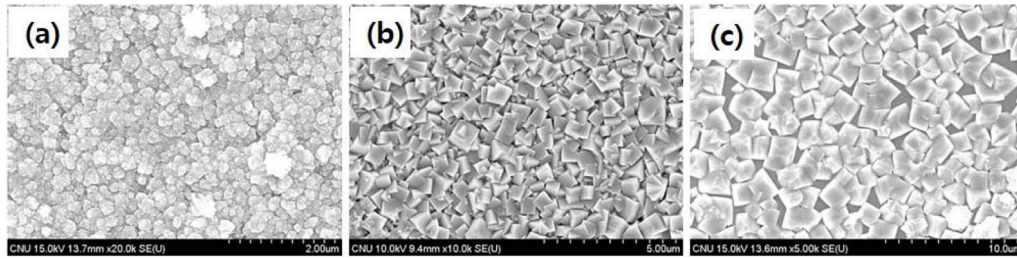
**Fig. 1.** Typical SEM images showing (a) top-view and (b) cross-sectional view of the CuO nanorod array synthesized on an ITO-coated glass substrate.

SEM 영상들을 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림으로부터 수열합성된 CuO 나노막대들이 약 30 nm의 직경과 약 500 nm의 길이를 갖고서 수직으로 촘촘히 성장한 것을 확인할 수 있다. 한편, 합성된 CuO 나노막대 집합체에 대한 X선 회절 실험 결과, 단사정계 테노라이트(monoclinic tenorite) CuO 결정상에 해당하는 (-111), (111), (022), (220) 등의 회절선들이 관측되었는데(Fig. 3 참조), 이것으로부터 CuO 나노막대들이 다결정질로 성장하였음을 알 수 있다.

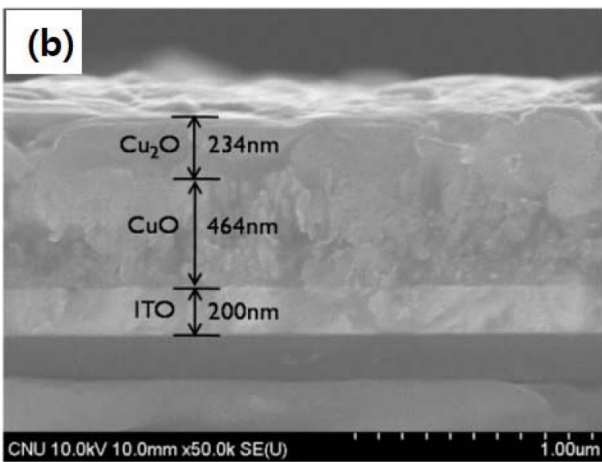
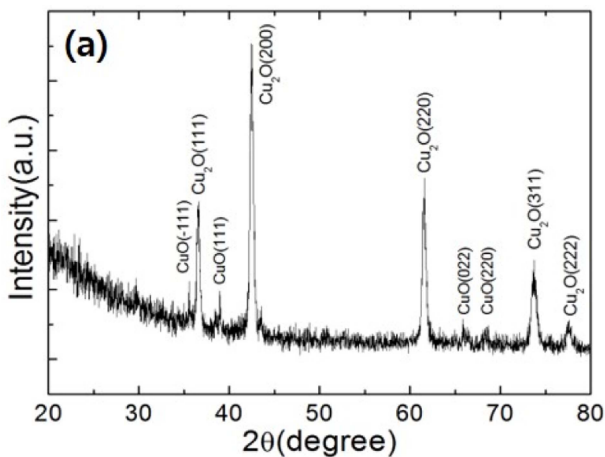
일반적으로 전해도금법으로 형성되는 Cu<sub>2</sub>O 박막은 다음과 같은 반응식으로 표현되는 전기화학적 반응을 거쳐 Cu<sub>2</sub>O가 기판 위에 석출됨으로써 얻어지게 된다.



위 반응은 알칼리성 구리 전해도금 용액에서 온도와 pH값에 의존하여 일어나고, 그래서 전해도금된 Cu<sub>2</sub>O 박막의 미세구조는 전해도금 용액의 온도와 pH값에 따라



**Fig. 2.** Typical SEM images of electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films on ITO-coated glass substrates from lactate-stabilized copper sulfate solutions of (a) pH 10, (b) pH 11 and (c) pH 12 at  $60^\circ\text{C}$ .



**Fig. 3.** (a) X-ray diffraction pattern and (b) cross-sectional SEM image of the  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film/ $\text{CuO}$  nanorod heterostructure on an ITO-coated glass substrate.

조절될 수 있다.<sup>13,14)</sup> Fig. 2는 전해도금 용액의 온도를  $60^\circ\text{C}$ 로 고정시킨 뒤 pH값을 10, 11, 12로 바꾸면서 ITO가 코팅된 유리 기판 위에 30분 동안 도금된 박막 층의 전형적인 SEM 영상들을 보여준다. 얻어진 박막 층은 깎인(faceted) 면의 결정립들로 이루어져 있는데, 이것은 성장이 확산제어적(diffusion-limited)이라기보다는 운동학적으로 이루어진다는 것을 가리킨다.<sup>13)</sup> 전해도금된 물

질은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 인 것으로 확인되었는데, X선 회절 스펙트럼에는 입방정계(cubic)  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정상에서 비롯되는 회절 선들만 관측되었다(Fig. 3 참조). Fig. 2를 살펴보면, 전해도금 용액의 pH값이 증가함에 따라 얻어진  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막의 결정립 크기가 증가한다는 것을 알 수 있다. 여기서, pH 10인 경우에는 결정립의 깎인 면이 등그러지고, pH 12인 경우에는 결정립 크기가  $2\mu\text{m}$  이상으로 커지며 기판을 촘촘하게 덮지 못한다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이런 결과는 pH 11의 구리 전해도금 용액으로부터 최적의  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 층이 형성된다는 것을 가리킨다.

ITO가 코팅된 유리 기판 위에  $\text{CuO}$  나노막대 집합체를 수열합성법으로 성장시킨 다음에 pH 11의 도금 용액을 사용하여 전해도금법으로  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막을 형성함으로써 제작된  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  산화물 반도체 이중접합 구조체에 대해 관측된 전형적인 XRD 패턴을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 이 그림에서 표시된 것처럼, 관측된 회절선들은 입방정계  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정상이나 단사정계  $\text{CuO}$  결정상에서 비롯된 것으로 분석되었다. 여타의 2차상은 전혀 검출되지 않았으며,  $\text{Cu}_2\text{O}$  및  $\text{CuO}$ 는 다결정질로 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 제작된  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막/ $\text{CuO}$  나노막대 집합체 이중접합의 단면 SEM 영상을 보여주는데, 확연히 구별되는 ITO 층의 표면 위에 각각  $\sim 450\text{ nm}$ 의  $\text{CuO}$  층과  $\sim 250\text{ nm}$ 의  $\text{Cu}_2\text{O}$  층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그리고  $\text{CuO}$  나노막대 층과  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 층 사이의 명확히 구별이 잘 안 되는 모호한 계면이 관찰되는데, 이것은  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 속에  $\text{CuO}$  나노막대들이 묻어 들어가 있다는 것을 가리킨다.

제작된  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막/ $\text{CuO}$  나노막대 집합체 이중접합의 결정상 형성을 확인하기 위해 ITO가 코팅된 유리 기판 위에 전해도금된 단일한  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막과 더불어 라만 산란 분석을 통해서 후속적으로 연구되었다. Fig. 4는  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막(아래 스펙트럼)과  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이중접합(위 스펙트럼)에 대해서 상온에서 얻어진 라만 산란 분광선들을 보여준다. 이 그림에서  $150, 220, 625\text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 또렷한 분광선들은  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정상의 특성 포논 주파수들을



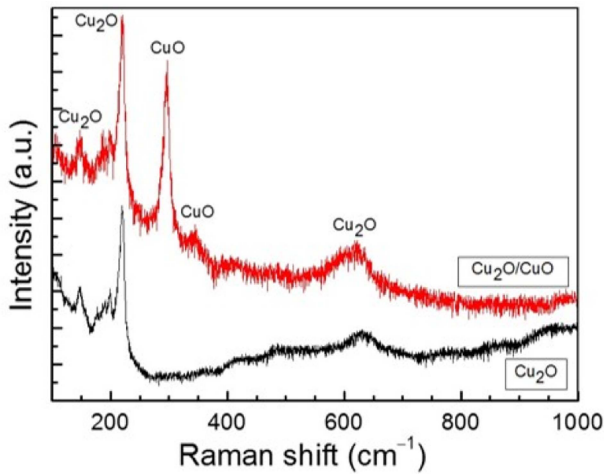


Fig. 4. Raman spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  hetero-junction at room temperature.

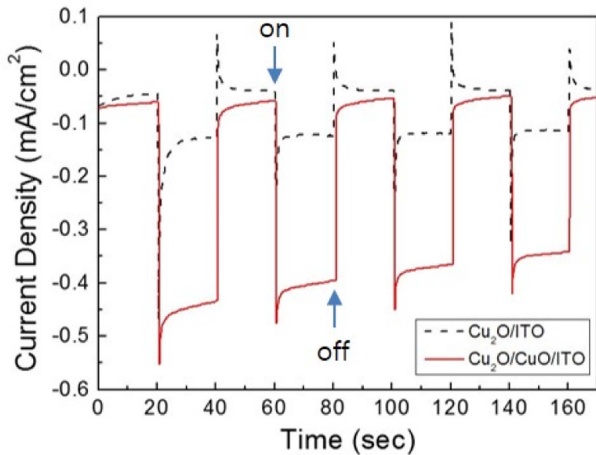


Fig. 5. Current density-time ( $J$ - $T$ ) curves measured at  $-0.5$  V vs.  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$  on  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  photocathodes with visible light chopped (on/off) for each 20 sec.

가리키는 한편으로,  $300$ ,  $350\text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 또렷한 분광선들은  $\text{CuO}$  결정상의 특성 포논 주파수들을 가리킨다.  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정상에서 비롯된 라만 산란 분광선들의 경우에,  $220\text{ cm}^{-1}$ 에 위치한 강도가 가장 센 분광선은 2차 포논 방식( $2\Gamma_{12}^-$ )에 귀속되고,  $625\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측된 분광선은 두 포논 방식( $\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^+$ )에서 기인하며,  $150\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 분광선은 1차 포논 방식( $\Gamma_{15}^{(1)}$ )에서 기인하는 것으로 해명될 수 있다.<sup>15,16)</sup> 다른 한편으로,  $\text{CuO}$  결정상에서 비롯된 라만 산란 분광선들의 경우에,  $300\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측된 강도가 가장 센 분광선은 1차 포논 방식( $A_g$ )에서 기인되고,  $350\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 분광선은 1차 포논 방식( $B_g$ )에 귀속되는 것으로 판명된다.<sup>17)</sup> 여기서,  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막에 대한 라만 산란 실험 결과를 살펴보면,  $\text{CuO}$  결정상의 특성 분광선들이 관측되지 않는다는 것

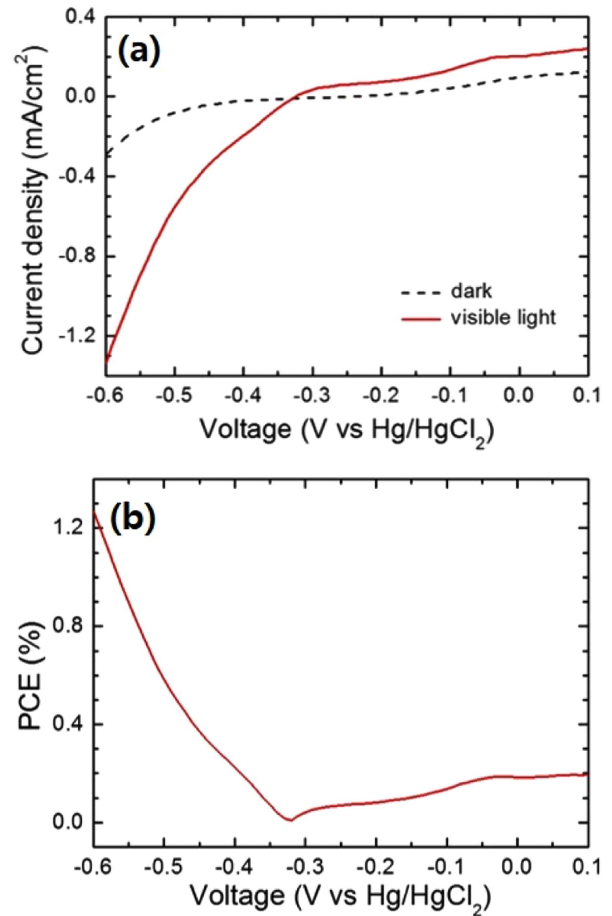


Fig. 6. (a) Current density-voltage ( $J$ - $V$ ) curves of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  hetero-junction photocathode at dark and visible light illumination. (b) Variation of the photocurrent conversion efficiency (PCE) with the bias voltage vs  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$ .

을 볼 수 있다. 이것은 전해도금된  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막이  $\text{CuO}$  결정상이 혼합되지 않은  $\text{Cu}_2\text{O}$  단일상으로 이루어져 있음을 가리키고, 그래서  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이종접합이 제대로 형성되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 광전기화학적 물 분해 성능을 비교하기 위해 수소가 생성되는  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 광음극과  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이종접합 광음극에 대해 바이어스( $-0.5$  V vs.  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$ )를 가한 상태에서 측정된 전류 밀도-시간( $J$ - $T$ ) 특성 곡선들을 보여준다. 여기서 가시광선은 매 20초마다 켜다(on) 켜다(off)를 반복하였다. Fig. 5를 살펴보면,  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 광음극과  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이종접합 광음극 둘 다 상당히 작은 암흑 전류(dark current)를 나타낸다. 그리고 빛을 조사하면,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이종접합 광음극이  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 광음극보다 3배나 더 큰 광전류(photocurrent)를 생성한다는 것을 확인할 수 있는데, 이것은  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  이종접합 광음극이  $\text{Cu}_2\text{O}$  박막 광음극보다 훨씬 더 우수한 광전기화학적 물 분해 성능을 갖추고 있다는 것을 가리킨다.

Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광전극에 있어서의 광전기화학적 물 분해 성능의 향상은 이중접합 구조를 형성함으로써 구현되는 적절한 구배의 밴드 구조에 의거한 빛 흡수 능력의 증가와 빛 흡수에 의해 생성된 전자-양공의 재조합 과정의 억제에서 비롯되는 것으로 이해될 수 있다.<sup>8)</sup> 여기서, 최초 20초간 조사되었을 때의 평균 광전류 밀도와 120초가 지난 후 20초간 조사되었을 때의 평균 광전류 밀도를 비교함으로써 광음극의 광전기화학적 안정성을 평가했을 때, Cu<sub>2</sub>O 박막 광음극과 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극에 대해서 각각 80%와 77%라는 값을 얻었다. 이 결과는 이중접합 구조의 형성이 광전기화학적 안정성을 향상하는 데에는 그다지 기여하지 않는다는 것을 가리킨다.

Fig. 6(a)는 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극에 대해 암흑 상태와 가시광선을 조사한 상태에서 측정된 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성 곡선들을 보여준다. 여기서, 제작된 이중접합 광음극의 전압이 -0.5 V (vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>)에 이를 때까지 암흑 상태에서 무시할 만한 음극 전류를 나타낸다는 것을 관측할 수 있다. Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극이 가시광선에 노출되었을 때, 음극 전압의 크기가 증가함에 따라 음극 광전류 생성이 확연히 증가한다는 것, 즉 광전기화학적 물 분해의 활성이 증진된다는 것을 분명히 알 수 있다. 예를 들면, -0.6 V (vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>)의 전압에서 측정된 전류 밀도 차이는 약 1.05 mA/cm<sup>2</sup>인 것으로 측정된다.

일반적으로 광전기화학적 태양광 물 분해용 광전극의 수소 생산 효율성을 나타내는 광전류 변환 효율(PCE, photocurrent conversion efficiency)은 측정된 *J-V* 특성 데이터를 이용하여 다음과 같은 식을 통해 추산될 수 있다.<sup>18)</sup>

$$\text{PCE}(\%) = \left[ \frac{J_p \times (1.23 - V_{app})}{P_i} \right] \times 100$$

여기서,  $J_p$ 는 가시광선에 노출되었을 때의 전류 밀도 [mA/cm<sup>2</sup>],  $V_{app}$ 는 인가 전압에서 전류가 0일 때의 전압을 뺀 값을 의미하고, 1.23[V]는 물 분해 전위를 나타내며,  $P_i$ 는 입력 가시광선의 세기 밀도 [mW/cm<sup>2</sup>]를 가리킨다. 이런 식으로 추산된 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극의 광전류 변환 효율의 음극 전압의 크기에 따른 변화를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 여기서, 0.1에서 -0.32 V 사이의 인가 전압 조건에서는 광전기화학적 태양광 물 분해를 통한 수소 생산이 사실상 이루어지지 않는 반면에, 광전류 변환 효율이 -0.32 V부터 증가하기 시작하여 -0.6 V까지 꾸준히 상승한다는 것을 알 수 있다. 예컨대, -0.6 V (vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>)의 전압에 대해 추산된 PCE 값은 1.27%에 이르는 것으로 확인된다. CuO<sub>2</sub>의 경우에

광전류 변환 효율의 이론적 최대값이 대략 18%에 이른다는 추정 결과를 감안하면,<sup>6)</sup> Cu<sub>2</sub>O 기반 광전기화학적 물 분해 소자에 대한 후속 연구가 더 필요하다.

#### 4. 결 론

수열합성법을 이용하여 합성된 CuO 나노막대 집합체와 전해도금법을 이용하여 형성된 Cu<sub>2</sub>O 박막으로 이루어진 Cu<sub>2</sub>O/CuO 산화물 반도체 이중접합 기반 광음극의 광전기화학적 물 분해 특성을 체계적으로 조사하였다. X-선 회절 및 SEM 분석뿐 아니라 라만 산란 실험을 통해서 산화구리 기반 산화물 반도체 물 분해용 광전극이 이중접합 구조를 형성하였음을 확인하였다. 측정된 광전기화학적 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성 곡선들로부터 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극이 무시할 만한 암흑 전류와 높은 광전류 밀도, 예를 들면, -0.6 V (vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>)에서 -1.05 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타낸다는 것을 알 수 있었는데, 이것은 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극이 태양광 물 분해 전극으로서 효과적으로 작동한다는 사실을 가리킨다. 제작된 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극의 광전류 변환 효율은 -0.6 V (vs. Hg/HgCl<sub>2</sub>)에서 1.27%에 이르는 것으로 추산되었다. 게다가 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합 광음극 및 단순한 Cu<sub>2</sub>O 박막 광음극에 대해서 측정된 광전기화학적 전류 밀도-시간(*J-T*) 특성 곡선들로부터 Cu<sub>2</sub>O/CuO 이중접합의 광전기화학적 성능이 단순한 Cu<sub>2</sub>O 박막보다 상당히 향상된다는 것을 알 수 있었다. 여기서 관측된 광전기화학적 성능의 향상 현상은 이중접합 구조를 형성함으로써 구현되는 적절한 구배의 밴드갭 구조에 의거한 빛 흡수 능력 증가 및 전자-양공의 재조합 과정 억제의 상승작용적 효과에 귀속될 수 있다. 결론적으로 이 연구는 전기화학적으로 제작된 Cu<sub>2</sub>O/CuO 산화물 반도체 이중접합 광음극이 태양광 물 분해를 통한 수소 생산용 소자로 활용 가능하다는 점을 시사한다.

#### Acknowledgement

This work was supported by the 2015 Research Fund of Chungnam National University.

#### References

1. C.-J. Winter, Int. J. Hydrogen Energy, **34**, S1 (2009).
2. K. Rajeshwar, J. Appl. Electrochem., **37**, 765 (2007).
3. S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo and J. Tang, Energy Environ. Sci., **8**, 731 (2015).
4. A. Fujishima and K. Honda, Nature, **238**, 37 (1972).
5. M. Grätzel, Nature, **414**, 338 (2001).

6. A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel and E. Thimsen, *Nat. Mater.*, **10**, 456 (2011).
7. S-M. Ho-Kimura, S. J. A. Moniz, J. Tang and I. P. Parkin, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 710 (2015).
8. Z. Zhang and P. Wang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 2456 (2012).
9. S. J. A. Moniz, S. A. Shevin, D. J. Martin, Z-X. Guo and J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 731 (2015).
10. D. Wang, X. Zhang, P. Sun, S. Lu, L. Wang, C. Wang and Y. Liu, *Electrochim. Acta*, **130**, 290 (2014).
11. S-J. Park, H. Kim and D. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **24**, 19 (2014).
12. Z. Kang, X. Yan, Y. Wang, Z. Bai, Y. Liu, Z. Zhnag, P. Lin, X. Zhang, H. Yuan, X. Zhang and Y. Zhang, *Sci. Rep.*, **5**, 7882 (2015).
13. P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh and J. J. Kelly, *Chem. Mater.*, **11**, 3512 (1999).
14. A. Paracchino, J. C. Brauer, J-E. Moser, E. Thimsen and M. Graetzel, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7341 (2012).
15. P. Y. Yu, Y. R. Shen and Y. Petroff, *Solid State Commun.*, **12**, 973 (1973).
16. P. Y. Yu and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **12**, 1377 (1975).
17. H. F. Goldstein, D-s. Kim, P. Y. Yu, L. C. Bourne, J-P. Chaminade and L. Nganga, *Phys. Rev. B*, **41**, 7192 (1990).
18. Z. Chen, H. N. Dinh and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*, Springer, New York (2013), p. 10.