

# 수소생산을 위한 물 분해용 광전극에 도입된 환원된 산화그래핀이 광전기화학성능에 미치는 영향

윤상혁 · 덩진루이 · 김교선<sup>†</sup>  
강원대학교 화학공학과

## Effect of Reduced Graphene Oxide in Photoanode on Photoelectrochemical Performance in Water Splitting for Hydrogen Production

SANGHYEOK YOON, JIN-RUI DING, KYO-SEON KIM<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kangwon National Univ., 1 Kangwondaehak-gil,  
Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, Republic of Korea

**Abstract** >> Hydrogen is eco-friendly alternative energy source and the photoelectrochemical water splitting is believed to be one of the promising methods for hydrogen production. Many researchers have studied several potential photocatalysts to increase the photoelectrochemical performance efficiency for hydrogen conversion. In this study, the GO (graphene oxide) was prepared by Tour's method and was dispersed in precursor solutions of  $WO_3$  and  $BiVO_4$ . Those precursor solutions were spin-coated on FTO glass and several photocatalyst thin films of  $WO_3$ ,  $BiVO_4$  and  $WO_3/BiVO_4$  were prepared by calcination. The morphologies of prepared photocatalyst thin films were measured by scanning electron microscope. The photoelectrochemical performances of photocatalyst thin films with rGO (reduced graphene oxide) and without rGO were analyzed systematically.

**Key words** : Hydrogen Production(수소생산), Photoelectrochemical Water Splitting(광전기화학적 물 분해), Photocatalyst(광촉매), Reduced Graphene Oxide(환원된 산화 그래핀)

### 1. 서 론

화석연료를 대체할 수 있는 친환경 에너지원을 개발하는 여러 가지 방법 중 광촉매 물질이 태양광에너지를 받아 물을 분해하여 수소를 생산할 수 있는 광전기화학적 물 분해법은 혼다-후지시마 효과<sup>1)</sup>가 발표된 이후 계속하여 진행되고 있는 연구 주제이다.

태양빛을 이용하는 광촉매의 물 분해 효율을 향상

시키기 위하여 가시광선영역의 흡수에 유리한 광촉매의 사용, 도핑을 통한 밴드갭의 조절<sup>2-4)</sup>, 헤테로접합을 통하여 생성된 전자과 정공의 분리<sup>5-7)</sup>, 복합체 제조를 통한 전기적 특성 향상<sup>8-10)</sup>, 광촉매의 나노구조 제어<sup>11-12)</sup> 등 다양한 방법들이 연구되어 왔다.

본 연구에서는 가시광선영역 흡수에 유리한 밴드갭을 갖는  $WO_3$ 와  $BiVO_4$ 를 광전극으로 사용하기 위하여 박막형태로 제조하였다. 또한 뛰어난 전기적 특성을 갖는다고 알려진 rGO(reduced graphene oxide)를 도입하여 박막을 제조한 후 두 경우의 광전기화학성능을 비교하여 광촉매의 광전기화학성능에 rGO

<sup>†</sup> Corresponding author : kkyoseon@kangwon.ac.kr

Received : 2016.7.29 in revised form : 2016.8.11 Accepted : 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

가 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 GO의 제조

실험에 사용하기 위한 GO를 Tour 법<sup>13)</sup>을 통하여 제조하였다. 제조과정을 간단히 설명하면 먼저 황산( $H_2SO_4$ , 98% GR, Daejung)과 인산( $H_3PO_4$ , 85% GR, Daejung)의 혼합액(9 : 1 부피비)을 흑연(CP, Daejung)과 과망간산칼륨( $KMnO_4$ , 99.3% GR, Junsei)이 담긴 초자에 부은 후 50°C에서 12시간 동안 교반시키며 산화시켰다. 이후 과산화수소( $H_2O_2$ , 30~35.5% GR, Wako)를 넣어 반응을 종결시키고 묽은 염산과 증류수를 통해 충분히 세척하였다. 산화된 GO는 초음파 처리를 실시하여 충분히 박리시켰으며 측정을 통하여 산화 및 박리를 확인하였다<sup>14)</sup>.

### 2.2 전구체 수용액의 제조

#### 2.2.1 $WO_3$ 전구체

$WO_3$  전구체의 경우 25 ml 증류수에 ammonium tungsten oxide hydrate ( $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O$ , Alfa Aesar) 5 g과 PVP (polyvinylpyrrolidone, K30, CP, Daejung) 2.5 g을 용해시켜 제조하였다.

#### 2.2.2 $BiVO_4$ 전구체

질산비스무스( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $\geq 98.0\%$  ACS reagent, Sigma-Aldrich) 130 mg을 아세트산( $CH_3COOH$ , 99.9% SSG, Wako) 5 ml에 녹인 용액과 vanadyl acetylacetonate ( $VO(C_2H_4O)_2$ , 98%, Aldrich) 65 mg을 acetylaceton ( $C_5H_8O_2$ ) 0.25 ml에 녹인 용액을 섞어  $BiVO_4$  전구체 용액을 얻었다.

### 2.3 광촉매 박막의 제조

제조한 전구체 용액을 FTO (fluorine doped tin oxide)

glass (2 mm 두께, 표면 저항  $\sim 7 \Omega/sq$ , Aldrich) 위에 떨어뜨린 후  $WO_3$  전구체는 1000 rpm,  $BiVO_4$  전구체는 500 rpm의 속도로 45초 동안 스핀코팅하였다. 그 후 450°C로 4시간동안의 가열을 통하여 단사정계의  $WO_3$ 와  $BiVO_4$  광촉매 박막이 제조되었다<sup>14)</sup>. 헤테로 접합 박막의 경우 같은 전구체를 앞서와 동일한 스핀코팅 속도 및 가열 조건으로 먼저  $WO_3$  박막을 코팅하고 그 위에  $BiVO_4$  박막을 코팅하는 방법을 통해 제조하였다. 또한 전구체 용액 1 ml 당 약 3 mg의 GO를 분산시킨 뒤 같은 제조과정을 실시하였는데 실험과정 중 450°C의 가열하는 과정에서 GO는 rGO로 환원되어 rGO를 포함하는 광촉매 박막을 제조할 수 있었다<sup>14)</sup>. 제조한 광촉매 박막은 UHR-SEM (ultra high resolution scanning electron microscope, Hitachi S-4800) 측정을 실시하였다.

### 2.4 광전기화학성능의 측정

만들어진 광촉매 박막은 광전극으로 사용하기 위하여 전도성 에폭시(CW 2400, Hemtronics)와 에폭시 접착제(Rapid 3ton epoxy, V-tech)를 이용하여 구리전선과 연결시켰다.

광전극의 광전기화학성능 측정을 위하여 Fig. 1과 같이 광전기화학성능 측정 장치를 구성하였다. 기준전극(SCE, saturated calomel electrode), 상대전극(백금 메쉬), 전해질(0.5M  $H_2SO_4$ )과 함께 제조된 광전극을 이용하여 3 전극 시스템 광전기화학 셀을 구성하였고 셀에는 제논 램프에서 생성된 빛이 AM 1.5 필터로 유사태양광이 되어 조사된다. 셀에 연결된 potentiostat (VersaSTAT3, Ametek)을 통하여 전압을 공급하며 광전극과 상대전극 각각에서 물 분해에 의해 진행되는 산소생성반응과 수소생성반응에 따른 생성 전류를 측정한다. 측정된 전류는 단위면적  $1 \text{ cm}^2$  당 생성하는 전류밀도(j)로 계산하여 인가한 전압에 대한 j-V 곡선을 얻었다.

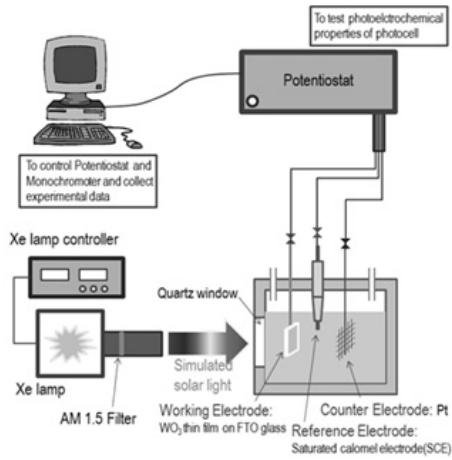


Fig. 1 Schematic of photoelectrochemical performance measurement system

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 WO<sub>3</sub> 박막의 특성 평가

Fig. 2는 제조한 WO<sub>3</sub> 박막에 대하여 실시한 SEM 측정 결과로 이 때 rGO의 도입이 SEM 측정 결과에

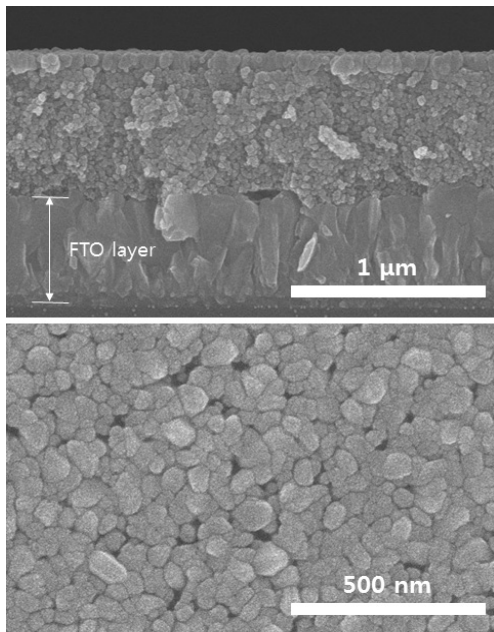


Fig. 2 Cross-sectional view (top) and top view (bottom) SEM images of WO<sub>3</sub> thin film

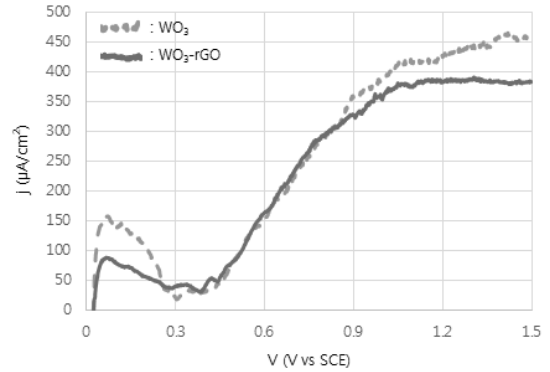


Fig. 3 j-V curves of WO<sub>3</sub> (broken line) and WO<sub>3</sub>-rGO photoanode (solid line)

는 영향을 미치지 않았다. SEM 측정 결과를 통하여 제조된 WO<sub>3</sub> 박막은 수십 nm 크기의 입자들로 이루어져 있으며 약 800 nm 두께로 약 600 nm 두께의 FTO 층 위에 코팅되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 WO<sub>3</sub> 전구체를 이용하여 만든 WO<sub>3</sub> 박막과 WO<sub>3</sub> 전구체에 GO를 분산시켜 제조한 rGO가 도입된 WO<sub>3</sub>-rGO 박막 두 가지에 대하여 광전기화학성을 측정하여 얻은 j-V 곡선이다. 두 곡선의 비교를 통하여 rGO가 포함되지 않은 WO<sub>3</sub> 박막에 비하여 rGO가 포함된 WO<sub>3</sub>-rGO 박막이 오히려 더 낮은 광전기화학성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 양상을 보이는 것은 몇 가지 이유가 복합적으로 작용하였기 때문이다. 먼저, 도입된 rGO가 산화환원법을 통하여 제조되었기 때문에 산화에 의하여 생긴 작용기들이 환원과정에서 완전히 제거되지 않으면 rGO의 전기적 특성에 악영향을 미친다<sup>15)</sup>. 따라서 사용된 rGO의 전기적 특성은 WO<sub>3</sub>에 비하여 크게 뛰어나지 않을 수 있다. 또 강한 산화과정에서 rGO의 탄소 격자구조상에 결함을 만들게 되고 이러한 결함은 광 조사에 의해 생성된 전자와 정공이 재결합하는 장소가 될 수 있다. 그리고 포함된 rGO는 WO<sub>3</sub> 대신 빛을 흡수하여 생성되는 전자-정공이 감소될 수 있다. 따라서 이 경우 rGO가 도입되어 얻어지는 전기적 특성 향상효과가 설명한 부정적 영향에 비하여

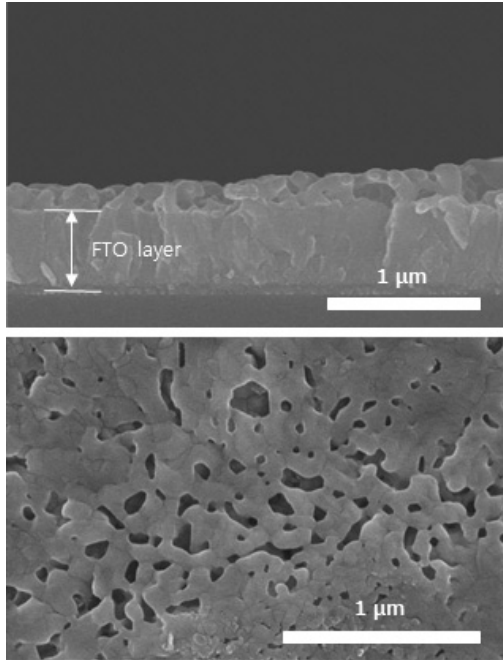


Fig. 4 Cross-sectional view (top) and top view (bottom) SEM images of  $\text{BiVO}_4$  thin film

적기 때문에 오히려 광전기화학성능이 감소하였다고 설명할 수 있다.

### 3.2 $\text{BiVO}_4$ 박막의 특성 평가

Fig. 4는 제조한  $\text{BiVO}_4$  박막의 SEM 측정 결과로  $\text{WO}_3$  박막의 경우에 비하여 크기가 큰 수백 nm 입자들이 불규칙적으로 모여 약 200 nm 두께로 코팅되었음을 확인할 수 있다. 이 때 전구체 용액의 점도가 비교적 낮기 때문에 더 낮은 스핀코팅 속도에도 두께가 얇으면서 불균일한 박막이 생성되었다. 또한 이 경우에도 앞서  $\text{WO}_3$  박막의 경우와 마찬가지로 도입된 rGO는 그 구조에 영향을 주지 않았다.

제조한  $\text{BiVO}_4$  광전극과  $\text{BiVO}_4$ -rGO 광전극의 광전기화학성능 측정 결과를 Fig. 5의 j-V 곡선을 통해 나타냈다.  $\text{WO}_3$ 와  $\text{WO}_3$ -rGO 광전극을 비교했을 때와 다르게  $\text{BiVO}_4$  광전극은 rGO가 도입된 경우에서 더 높은 광전기화학성능을 보였다. 이것은 전기적특성

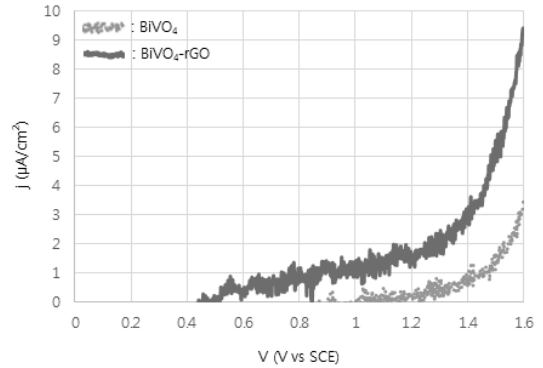


Fig. 5 j-V curves of  $\text{BiVO}_4$  (dotted line) and  $\text{BiVO}_4$ -rGO (solid line) photoanode

이 매우 떨어지는  $\text{BiVO}_4$ 에서 생성된 전자가 비교적 전기적특성이 뛰어난 rGO로 빠르게 전달되면서 정공과 분리되고 이로 인하여 재결합이 줄어들기 때문이다<sup>8)</sup>. 이러한 전자와 정공의 빠른 분리가 앞서  $\text{WO}_3$ 의 경우에서 설명한 부정적인 영향들에 비하여 효과가 크기 때문에  $\text{BiVO}_4$  박막의 경우 rGO를 도입하였을 때 광전기화학성능 향상 효과를 보이게 된다.

### 3.3 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 헤테로접합 박막의 특성 평가

적절한 밴드갭 위치를 갖는 두 광촉매 물질을 헤테로접합 하는 경우 생성되는 전자와 정공을 각각의 광촉매 물질로 분리하여 재결합을 감소시킬 수 있는데  $\text{WO}_3$ 와  $\text{BiVO}_4$ 는 두 물질의 헤테로접합에 적합한 밴드갭 위치를 갖는다<sup>6-7)</sup>. 따라서 두 광촉매 물질을 헤테로 접합하여  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  박막을 제조하였고 앞서 보았던 rGO가 도입된  $\text{BiVO}_4$  박막의 광전기화학성능 향상효과가 헤테로접합 박막에도 효과가 있는지를 확인하기 위하여  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ -rGO 박막을 제조하였다.

먼저 Fig. 6의 SEM 측정 결과를 보면 약 600 nm 두께의 FTO 층 위로 약 800 nm 두께의  $\text{WO}_3$  층이 있고 그 위로 약 200 nm 두께의  $\text{BiVO}_4$  층이 코팅되어 헤테로접합 박막이 제조되었음을 확인할 수 있다.

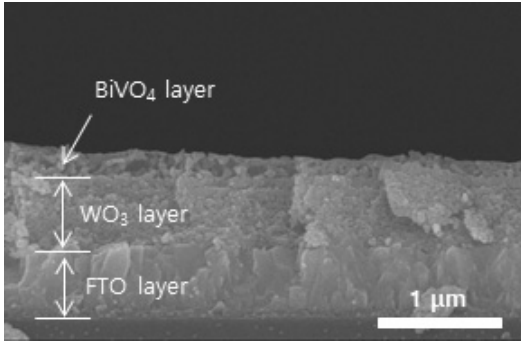


Fig. 6 SEM image of  $WO_3/BiVO_4$  heterojunction thin film

이 경우도 이전과 마찬가지로 rGO의 도입은 생성되는 박막 구조에 영향을 주지 않았다.

광전기화학성능 측정을 통하여 얻은 두 가지 종류의 헤테로접합 박막의 j-V 곡선을 앞선  $WO_3$  광전극의 j-V 곡선과 비교하여 Fig. 7로 나타냈다.

Fig. 7의 j-V 곡선의 비교를 통하여 rGO가 도입되지 않은 헤테로접합 박막의 경우  $WO_3$  박막에 비하여 오히려 광전기화학성능이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 전자와 정공의 필요이동거리가 늘어나 재결합이 늘어나기 때문이다<sup>16)</sup>.  $WO_3/BiVO_4$  헤테로 접합 박막에 빛이 조사되면  $WO_3$ 와  $BVO_4$  두 층 모두에서 전자와 정공이 생성된다. 이 중  $WO_3$  층에서 생성된 정공은  $BiVO_4$  층으로 전달되어  $BVO_4$  층을 이동해야한다. 또한  $BiVO_4$  층에서 생성된 전자는 이로 인하여 더 많아진 정공과  $BiVO_4$ 의 낮은 전기적 특성을 극복한 적은 수의 전자만이  $WO_3$  층으로 이동할 수 있다. 이렇게 전달된 전자는  $WO_3$  층을 이동하는 도중에도 생성되는 정공을 만나 재결합될 수 있다. 반면에  $WO_3/BiVO_4$ -rGO 박막의 경우 도입된 rGO에 의하여  $BiVO_4$  층에서 생성된 전자들 중 많은 수가  $WO_3$  층으로 빠르게 전달될 수 있기 때문에 이로 인하여 광전기화학성능이 증가할 수 있다.

#### 4. 결 론

가시광선영역의 빛에 활성을 보이는  $WO_3$ 와  $BiVO_4$

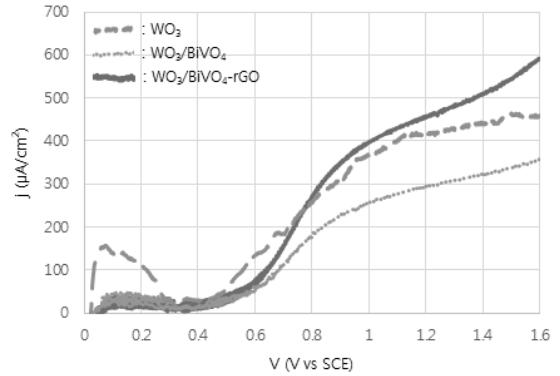


Fig. 7 j-V curves of  $WO_3$  (broken line),  $WO_3/BiVO_4$  (dotted line) and  $WO_3/BiVO_4$ -rGO (solid line) photoanode

를 박막형태로 코팅하고 광전극을 제조하였다. 이때 각각의 광전극에 rGO를 도입하여 그 영향을 확인하였다. 그 결과  $BiVO_4$  박막의 경우 rGO에 의하여 광전기화학성능 향상효과를 보였지만  $WO_3$  박막의 경우 오히려 rGO가 도입되면 광전기화학성능이 떨어지는 결과를 보였다. 이를 바탕으로  $WO_3$  박막 위에 rGO가 도입된  $BiVO_4$  층을 헤테로접합한  $WO_3/BiVO_4$ -rGO 박막을 제조하였고 광전기화학성능 측정을 통하여 성능향상 효과를 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 미래창조과학부 지원 한국연구재단 중견연구사업(NRF-2016R1A2B4008876)으로 수행되었습니다. 기기분석은 강원대학교 공동실험실습관 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. A. Fujisima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 1972, pp. 37-38.
2. A. Zaleska-medynska and A. Zaleska, "Doped-TiO<sub>2</sub> : a review", *Recent Patents on Engineering* Vol. 2, No. 3, 2008, pp 157-164.
3. D. Won, J. Kim, T. Jin, and J. Sung, "Mg-doped

- WO<sub>3</sub> as a novel photocatalyst for visible light-induced water splitting”, *Catalysis lett.*, Vol. 80, 2002, pp. 53-57.
4. Y. Nah, I. Paramasivam, R. Hahn, N. K. Shrestha, and P. Schmuki, “Nitrogen doping of nanoporous WO<sub>3</sub> layers by NH<sub>3</sub> treatment for increased visible light photoresponse”, *Nanotechnology* Vol. 21, 2010, 105704.
  5. P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, “Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite under visible light irradiation”, *Electrochim. Acta*, Vol. 54, 2009, pp. 1147-1152.
  6. P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, “Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation”, *Electrochimica Acta*. Vol. 55, 2010, pp. 592-596.
  7. H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, and S. Li, “Semiconductor heterojunction photocatalysts : design, construction, and photocatalytic performances”, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 2014, pp. 5234-5244.
  8. Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, and R. Amal, “Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting”, *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 1, No. 17, 2010, pp. 2607-2612.
  9. N. J. Bell, Y. H. Ng, A. Du, H. Coster, S. C. Smith, and R. Amal, “Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO<sub>2</sub> - Reduced Graphene Oxide Composite”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, 2011, pp. 6004-6009.
  10. F. K. Meng, J. T. Li, S. K. Cushing, J. Bright, M. J. Zhi, J. D. Rowley, Z. L. Hong, a Manivannan, a D. Bristow, and N. Q. Wu, “Photocatalytic Water Oxidation by Hematite/Reduced Graphene Oxide Composites”, *ACS Catal.*, Vol. 3, 2013, pp. 746-751.
  11. J. Ding and K. Kim, “Facile growth of 1-D nanowire-based WO<sub>3</sub> thin films with enhanced photoelectrochemical performance”, *AIChE J.*, Vol. 62, No. 2, 2016, pp. 421-428.
  12. J. Ding and K. Kim, “Rapid growth of vertically aligned tungsten oxide nanostructures by flame vapor deposition process”, *Chemical Engineering J.*, Vol. 300, 2016, pp. 47-53.
  13. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitiskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, “Improved synthesis of graphene oxide”, *ACS Nano*, Vol. 4, 2010, pp. 4806-4814.
  14. Sanghyeok Yoon, “Improvement of Photoelectrochemical Efficiency by Preparation of Composite Photocatalyst Nanofilms”, *Master’s Thesis*, Kangwon National University, Gangwon-do, Republic of Korea, 2016.
  15. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors”, *ACS Nano*, Vol. 2, No. 3, 2008, pp. 463-470.
  16. J. Su, L. Guo, N. Bao, and C. a Grimes, “Nanostructured WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting.”, *Nano Lett.*, Vol. 11, No. 5, 2011, pp. 1928-1933.