

물분해용 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 p-n 이종접합 광전극의 광전기화학적 특성

박정환¹ · 김효진^{2†} · 김도진²

¹충남대학교 차세대기판학과, ²충남대학교 공과대학 신소재공학과

Photoelectrochemical Properties of a Cu₂O Film/ZnO Nanorods Oxide p-n Heterojunction Photoelectrode for Solar-Driven Water Splitting

Junghwan Park¹, Hyojin Kim^{2†} and Dojin Kim²

¹Graduate School of Advanced Circuit Substrate Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received January 8, 2018 : Revised February 10, 2018 : Accepted March 16, 2018)

Abstract We report on the fabrication and photoelectrochemical(PEC) properties of a Cu₂O thin film/ZnO nanorod array oxide p-n heterojunction structure with ZnO nanorods embedded in Cu₂O thin film as an efficient photoelectrode for solar-driven water splitting. A vertically oriented n-type ZnO nanorod array was first prepared on an indium-tin-oxide-coated glass substrate via a seed-mediated hydrothermal synthesis method and then a p-type Cu₂O thin film was directly electrodeposited onto the vertically oriented ZnO nanorods array to form an oxide semiconductor heterostructure. The crystalline phases and morphologies of the heterojunction materials were characterized using X-ray diffraction and scanning electron microscopy as well as Raman scattering. The PEC properties of the fabricated Cu₂O/ZnO p-n heterojunction photoelectrode were evaluated by photocurrent conversion efficiency measurements under white light illumination. From the observed PEC current density versus voltage (*J-V*) behavior, the Cu₂O/ZnO photoelectrode was found to exhibit a negligible dark current and high photocurrent density, e.g., 0.77 mA/cm² at 0.5 V vs Hg/HgCl₂ in a 1 mM Na₂SO₄ electrolyte, revealing an effective operation of the oxide heterostructure. In particular, a significant PEC performance was observed even at an applied bias of 0 V vs Hg/HgCl₂, which made the device self-powered. The observed PEC performance was attributed to some synergistic effect of the p-n bilayer heterostructure on the formation of a built-in potential, including the light absorption and separation processes of photoinduced charge carriers.

Key words oxide heterostructure, zinc oxide, copper oxide, water splitting, photoelectrochemistry.

1. 서 론

최근에 화석 연료의 연소에서 비롯된 공기 중 이산화탄소 농도의 증가에서 기인하는 기후 변화와 해양 산성화 등의 환경 문제에 대응하기 위해 청정한 재생 에너지원들에 대한 전지구적 관심이 급격히 높아지고 있다. 이런 재생 에너지원들 가운데 수소는 에너지를 산출하는 과정에서 부산물로 물만 배출하기 때문에 미래의 신재

생 에너지로서 주목을 받고 있다.¹⁾ 수소는 가볍고 에너지 밀도가 높아서 적은 양으로도 많은 에너지를 배출할 수 있다. 그런데, 수소는 청정 에너지원으로서의 다양한 장점에도 불구하고 기존의 생산 방법에 있어서 심각한 문제가 있었다. 지금까지 대체로 수소 생산은 화석 연료의 개질(reforming)로부터 이루어졌고, 그래서 수소 생산 과정 동안 기후 변화의 주범인 이산화탄소도 발생하기 때문이다. 이런 수소 생산 방법을 대체하기 위해 태양광 에너지와 물로부터 수소를 생산하는 광전기화학적

[†]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.

물분해(photoelectrochemical water splitting) 기술이 대두되었으며, 이 기술의 발달은 물이 수소가 되고 에너지 원으로서 사용된 수소는 다시 물이 되는 무한한 에너지 순환(물-수소-에너지-물)을 현실화시킬 것으로 기대된다.²⁾

광전기화학적 물분해 방법은 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 방법으로서 태양광 에너지를 이용하여 물(H₂O)을 수소(H₂)와 산소(O₂)로 분해하여 수소 에너지로 전환한다. 여기서 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 시스템을 광전기화학 전지(cell)라고 하는데, 이 시스템은 태양광을 흡수한 후에 그 에너지로 전기화학적 반응을 일으켜 수소 생성물을 얻는다.³⁾ 광전기화학 전지는 빛을 흡수하는 광전극(photoelectrode)과 상대 반응이 일어나는 상대 전극(counter electrode), 전해질(또는 물)로 구성된다. 광전기화학 전지에서 광전기화학적 반응이 일어나는 원리를 간략히 서술하면, 반도체 물질로 이루어진 광전극은 빛(광자)이 입사되면 전자(e⁻)와 양공(h⁺)을 생성하고 그 전자와 양공이 각각의 전극으로 분리되어 반응하는데, 양극(산화전극)에서는 산소가 발생하고 음극(환원전극)에서는 수소가 발생하게 된다. 1972년에 최초로 Fujishima와 Honda는 n-형 반도체인 TiO₂를 광양극(photoanode)으로, 백금을 상대 전극(음극)으로 사용하여 광전기화학적 물분해 반응을 실험적으로 발견하였다.⁴⁾ 그 이후로 TiO₂와 더불어 ZnO가 가장 널리 연구된 광전극용 산화물 반도체 재료인데, 둘 다 넓은 띠 간격을 갖고 있기 때문에 자연광 조건에서 응용이 제한되는 단점을 나타낸다. 최근에 이런 단점을 극복하기 위한 띠 간격 공학을 적용하기 위해 산화물 반도체 이종접합 구조체를 제작하는 연구들이 시도되었다.⁵⁻¹⁴⁾ 여기서 이종접합 구조의 형성에서 비롯된 밴드 구조의 구배에서 기인하는 전자 수송 및 광흡수 과정의 개선이 산화물 반도체 이종접합 광전극에 있어서 전기화학적 물분해 성능의 향상을 가져올 것으로 기대된다.

일반적으로 반도체 이종구조에서 광유도 전하 나르개의 거동은 이종구조의 고유한 특성에 의해 지배되는데, 이것이 결국 광전기화학적 반응을 결정하게 된다. 최근에, 계면 전자 구조의 조절 가능성과 에너지 띠 정렬의 용이성 때문에 다양한 형태의 Cu₂O/ZnO p-n 이종접합이 광전기화학적 물분해 소자의 성능을 향상시키는 데 적용되었다.⁵⁻¹⁰⁾ 한편, ZnO 나노 구조체는 꽤 풍부한 형상과 큰 엑시톤 결합 에너지, 높은 전자 이동도를 나타내는 덕분에 널리 연구되었지만, 넓은 띠 간격(E_g = 3.37 eV) 때문에 그것의 광학적 활용도가 자외선 영역에 한정되는 단점이 있다. 그런데 여기서 ZnO보다 좁은 띠 간격(E_g = 2.0 eV)을 나타내는 Cu₂O는 광화학적 과정 동안 광반응을 가시광선 영역으로 확장하는 데 유망한 물질로 알려져 있다.⁵⁾ 다른 한편으로, Cu₂O는 일반적으로

p-형 반도체로 합성되기 때문에 n-형 반도체 ZnO와 결합하여 산화물 반도체 p-n 이종접합을 형성함으로써 내장 퍼텐셜을 생성할 수 있다. 따라서 Cu₂O/ZnO 이종구조의 계면 특성의 조절 가능성은 광전기화학적 물분해 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 방안이 된다.

본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 합성된 n-형 ZnO 나노막대 집합체와 전해도금법을 이용하여 형성된 p-형 Cu₂O 박막으로 이루어진 Cu₂O 박막/ZnO 산화물 반도체 p-n 이종접합 구조체를 제작하였다. 제작된 Cu₂O 박막/CuO 나노막대 p-n 이종접합의 구조적 및 정류 특성을 확인한 다음에 태양광 물분해용 광전극으로서의 광전기화학적 특성을 체계적으로 조사하였다. 여기서 전기화학적 방법으로 제작된 산화물 반도체 Cu₂O/ZnO 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 ZnO 나노입자를 씨앗층(seed layer)으로 활용하는 수열합성법을 사용하여 n-형 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰다.¹⁵⁾ ZnO 씨앗층을 형성하기 위해 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 5 mTorr의 Ar 분위기 하에서 대략 20 nm 두께의 Zn층을 증착시킨 다음에 600 °C에서 건조한 공기 분위기 하에서 1시간 동안 열처리 공정을 시행함으로써 Zn층을 산화시켰다. 준비된 ZnO 씨앗층 위에 수열합성법을 사용하여 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰는데, 여기서 사용된 수열합성용 용액은 50 mM의 질산 제2아연 6수화물[Zn(NO₃)₂·6H₂O]과 50 mM의 헥사메틸렌테트라민(C₆H₁₂N₄)를 계량한 다음에 자기 교반자를 사용하여 균일하게 혼합하여 준비하였다. 그 다음에 ZnO 씨앗층이 형성된 기판을 준비된 용액에 담근 후 95 °C에서 6시간 동안 수열합성법으로 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰다. ZnO 나노막대 집합체가 코팅된 기판은 세척 후 건조한 공기 분위기에서 열처리 공정을 400 °C에서 1시간 동안 진행하였다.

산화물 반도체 p-n 이종접합을 형성하기 위해 사전에 합성된 ZnO 나노막대 집합체 위에 Cu₂O 박막을 3전극형 전해도금법을 사용하여 성장시켰다.¹⁴⁾ 도금 용액은 0.05 M의 황산구리 5수화물(CuSO₄·5H₂O)과 0.1 M의 젖산(lactic acid)을 혼합한 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 스포이드를 사용하여 떨어뜨림으로써 pH 수치를 11로 맞추어 준비하였다. ZnO 나노막대 집합체가 코팅된 기판을 고정시켜 60 °C의 도금 용액 안에 넣은 다음에 전원을 연결하여 0.5 mA/cm²의 전류가 흐르는 조건에서

30분 동안 도금 공정을 시행하였다. 여기서 기준 전극은 표준 칼로멜(Hg/HgCl₂) 전극을 사용하였고, 상대 전극은 백금을 사용하였다. 마지막으로 얻어진 Cu₂O/ZnO 산화물 반도체 이중접합에 대한 열처리 공정을 건조한 공기 분위기에서 300 °C에서 1시간 동안 진행하였다.

제작된 Cu₂O/ZnO 산화물 반도체 이중접합의 결정상을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(XRD)와 라만(Raman) 분광기를 사용하였으며, 미세구조 분석을 위해 냉전계형 장방출 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. Cu₂O/ZnO 이중구조의 p-n 접합 종류 특성을 확인하기 위해 두 개의 사각형 Ag 접촉을 Cu₂O와 ITO 표면 위해 형성한 다음에 전류-전압(*I-V*) 특성 곡선을 측정하였다. 이중접합 구조체의 물 분해 특성을 조사하기 위해서는 물에 닿는 전극의 면적이 일정해야 하기 때문에 에폭시 경화제를 사용하여 0.5 × 1.0 cm²의 면적 외의 부분을 차단한 다음에 용제를 사용하여 전극 연결부의 Cu₂O와 ZnO를 제거함으로써 ITO를 노출시켰다. 그렇게 얻어진 형상의 Cu₂O/ZnO 광전극에 대해 3전극 배치를 사용하여 광전기화학적 물분해 특성을 측정하였다. 여기서 1 mM의 Na₂SO₄를 전해질로 사용하였고, 기준 전극과 상대 전극은 각각 칼로멜 전극과 백금을 사용하였다. 각 전극에 전원을 연결한 다음에 전압을 -0.2 V에서 1.0 V까지 변화시키면서 가시광선을 조사했을 때와 어두울 때의 전류 밀도 차이를 측정함으로써 광 변환 효율을 계산하였다. 그리고 바이어스 전압을 가하지 않은 조건(0 V의 전압)에서 일정 시간 동안 반복적으로 빛을 조사하고 차단함으로써 광전기화학적 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

ITO가 코팅된 유리 기판 위에 수열합성법을 이용하여 합성된 ZnO 나노막대 집합체에 대해 관측된 전형적인 SEM 영상들을 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림으로부터 수열합성된 ZnO 나노막대들이 수직으로 배열되어 촘촘히 성장한 것을 확인할 수 있다. 한편, 합성된 ZnO 나노막대 집합체에 대한 X선 회절 실험 결과, 육방정계 우르짜이트(hexagonal wurtzite) ZnO 결정상에 해당하는 (100), (002), (101), (110) 등의 회절선들이 관측되었는데(Fig. 3(a)), 이것으로부터 ZnO 나노막대들이 다결정질로 성장하였음을 알 수 있다.

일반적으로 전해도금법으로 형성되는 Cu₂O 박막은 다음과 같은 반응식으로 표현되는 전기화학적 반응을 거쳐 Cu₂O가 기판 위에 석출됨으로써 얻어지게 된다.

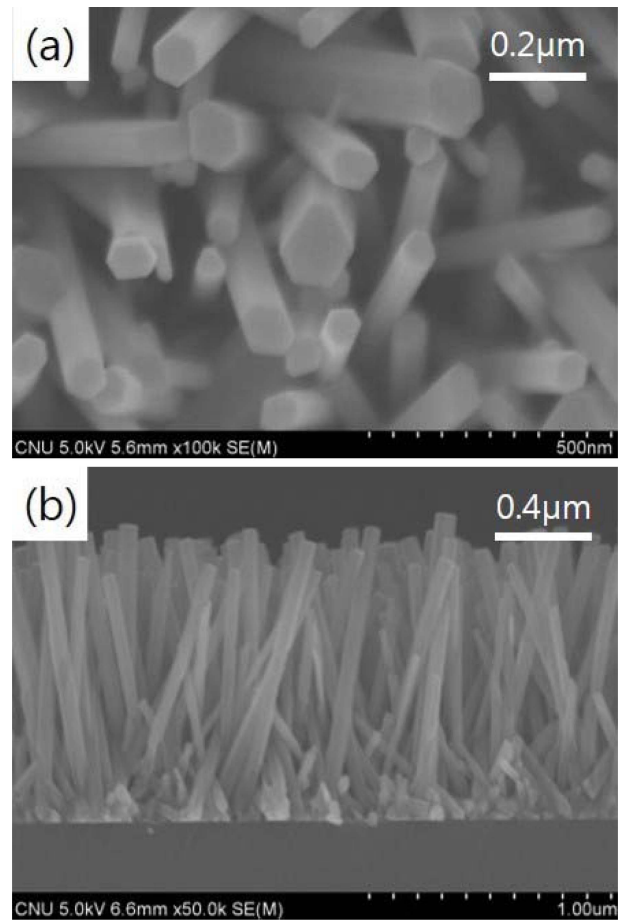
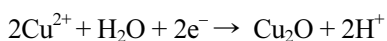


Fig. 1. Typical SEM images showing (a) top-view and (b) cross-sectional view of the ZnO nanorod array synthesized on an ITO-coated glass substrate.

위 반응은 알칼리성 구리 전해도금 용액에서 온도와 pH값에 의존하여 일어나고, 그래서 전해도금된 Cu₂O 박막의 미세구조는 전해도금 용액의 온도와 pH값에 따라 조절될 수 있는데, pH값이 11인 조건에서 최적의 Cu₂O 박막 층이 형성되는 것으로 밝혀졌다.¹⁴⁾ ITO가 코팅된 유리 기판 위에 ZnO 나노막대 집합체를 수열합성법으로 성장시킨 다음에 pH 11의 도금 용액을 사용하여 전해도금법으로 Cu₂O 박막을 형성함으로써 제작된 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 반도체 이중접합 구조체에 대해 관측된 전형적인 SEM 영상을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 명확히 볼 수 있듯이, 전해도금된 Cu₂O 박막 층은 평균 직경이 1.24 μm인 깎인(faceted) 면의 결정립들로 촘촘히 이루어져 있는데, 이것은 성장이 확산 제어적(diffusion-limited)이라기보다는 운동학적으로 이루어진다는 것을 가리킨다.¹⁶⁾ 다른 한편으로, 제작된 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 집합체 이중접합의 단면 SEM 영상(Fig. 2(b))으로부터 확연히 구별되는 ITO 층의 표면 위에 대략 780 nm의 두께를 갖는 Cu₂O 박막 층이 ZnO

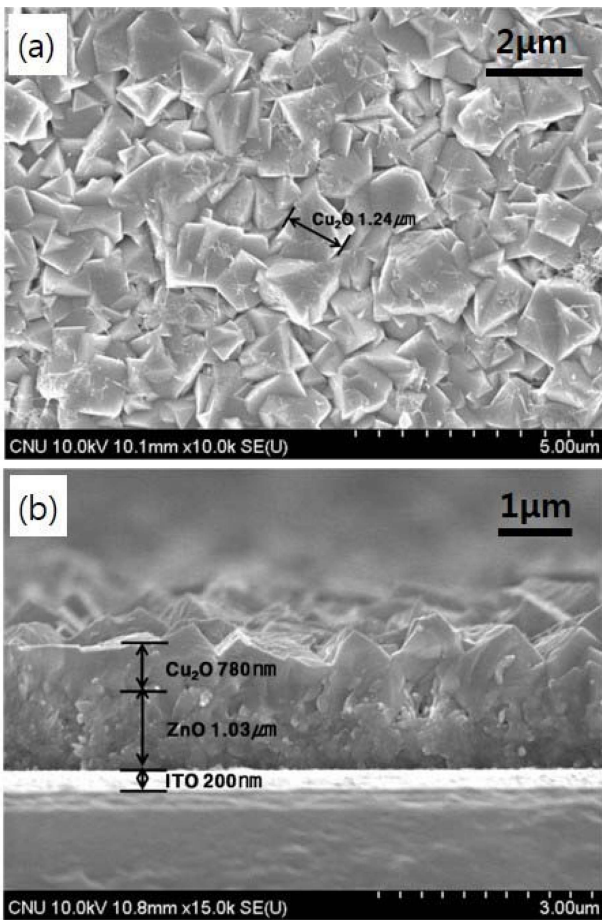


Fig. 2. Typical SEM images showing (a) top-view and (b) cross-sectional view of the Cu₂O thin film/ZnO nanorod heterostructure on an ITO-coated glass substrate.

나노로드 집합체 층을 커튼처럼 촘촘하게 덮고 있다는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 Cu₂O 박막 속에 ZnO 나노막대들이 묻어 들어가 있다는 것을 가리킨다.

제작된 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 집합체 이종접합에서 산화물 ZnO 및 Cu₂O 결정상의 형성을 확인하기 위해 X-선 회절 및 라만 산란 실험을 수행하였다. Fig. 3(a)는 Cu₂O/ZnO 산화물 이종접합에 대해 관측된 전형적인 XRD 패턴을 나타내는데, 관측된 회절선들은 입방정계 Cu₂O 결정상이나 육방정계 ZnO 결정상에서 비롯된 것으로 분석되었다. 여타의 2차상은 전혀 검출되지 않았으며, Cu₂O 및 ZnO는 다결정질로 형성되었음을 알 수 있다. 다른 한편으로, Fig. 3(b)는 Cu₂O/ZnO 산화물 이종접합에 대해서 상온에서 얻어진 라만 산란 분광선들을 보여준다. 이 그림에서 150, 220, 625 cm⁻¹에 해당하는 또렷한 분광선들은 Cu₂O 결정상의 특성 포논 주파수들을 가리키며, 205, 440 cm⁻¹에 해당하는 또렷한 분광선은 ZnO 결정상의 특성 포논 주파수를 가리킨다. Cu₂O 결정상에서 비롯된 라만 산란 분광선들의 경우에, 220

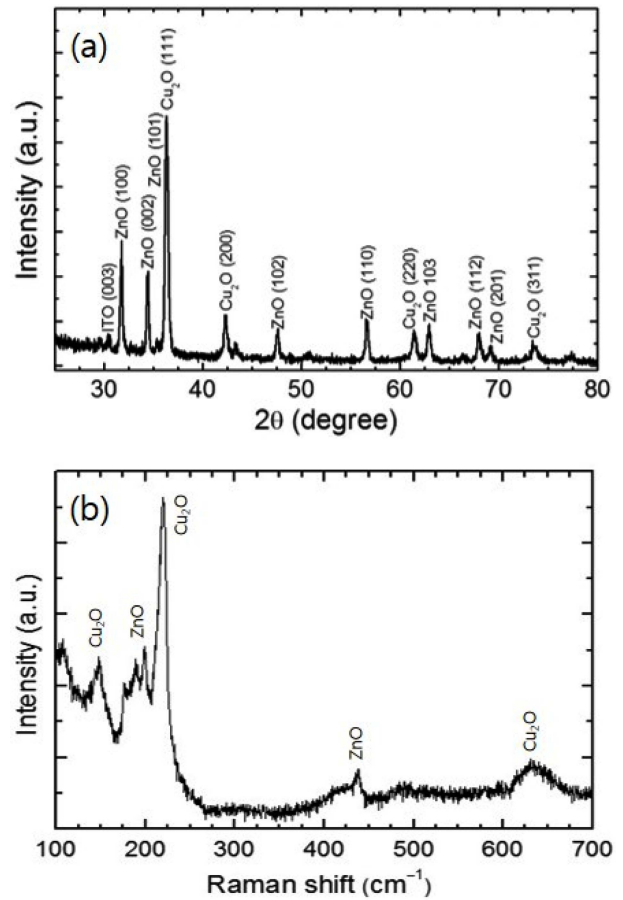


Fig. 3. (a) X-ray diffraction pattern and (b) Raman spectrum of the Cu₂O thin film/ZnO nanorod heterostructure on an ITO-coated glass substrate.

cm⁻¹에 위치한 강도가 가장 센 분광선은 2차 포논 방식(2Γ₁₂⁻)에 귀속되고, 625 cm⁻¹에서 관측된 분광선은 두 포논 방식(Γ₁₂⁻+Γ₁₅⁺)에서 기인하며, 150 cm⁻¹에서 나타난 분광선은 1차 포논 방식[Γ₁₅⁽⁻⁾]에서 기인하는 것으로 해명될 수 있다.^{17,18)} 다른 한편으로, ZnO 결정상에서 비롯된 라만 산란 분광선들의 경우에, 205 cm⁻¹와 440 cm⁻¹에서 관측된 라만 산란 분광선은 각각 1차 포논 방식 A₁과 E₁에 귀속되는 것으로 판명된다.¹⁹⁾ 이 결과로부터 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 이종접합이 제대로 형성되었음을 확인할 수 있다.

산화물 반도체 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 이종접합 구조체의 전류-전압(I-V) 특성 곡선을 상온에서 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 Fig. 4의 삽입그림은 제작된 산화물 반도체 이종구조의 도식적 회로도를 보여준다. Fig. 4에 제시된 I-V 특성 곡선은 분명한 다이오드 정류 특성 거동을 보여주는데, 이것으로부터 전형적인 반도체 p-n 접합이 형성되었다는 것을 확인할 수 있다.

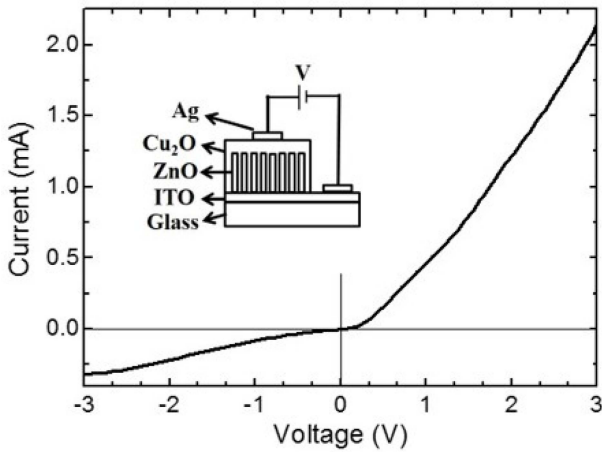


Fig. 4. Current-voltage (I - V) characteristic curve of the Cu_2O thin film/ ZnO nanorod heterostructure on an ITO-coated glass substrate at room temperature. The inset shows a schematic circuit of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterostructure device.

Fig. 5(a)는 Cu_2O 박막/ ZnO 나노막대 이중접합 광전극에 대해 암흑 상태와 가시광선을 조사한 상태에서 측정된 전류 밀도-전압(J - V) 특성 곡선들을 보여준다. 여기서, 제작된 이중접합 광전극의 전압이 양의 바이어스 전압이 가해질 때까지 암흑 상태에서 무시할 만한 음의 전류를 나타낸다는 것을 관측할 수 있다. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 이중접합 광전극이 가시광선에 노출되었을 때, 바이어스 전압의 크기가 증가함에 따라 양의 광전류 생성이 확연히 나타난다는 것, 즉 광전기화학적 물 분해의 활성이 두드러진다는 것을 분명히 알 수 있는데, 예를 들면, 0.5 V (vs. Hg/HgCl_2)의 바이어스 전압에서 측정된 전류 밀도는 약 $0.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 인 것으로 측정되는데, 이 값은 단순한 ZnO 나노막대 광전극이 대체로 나타내는 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 정도의 광전류 값보다 여러 배 크다.⁵⁾ 여기서 주목할 만한 측정 결과는, 바이어스 전압이 0 V인 조건, 즉 바이어스 전압이 가해지지 않은 조건에서도 가시광선에 노

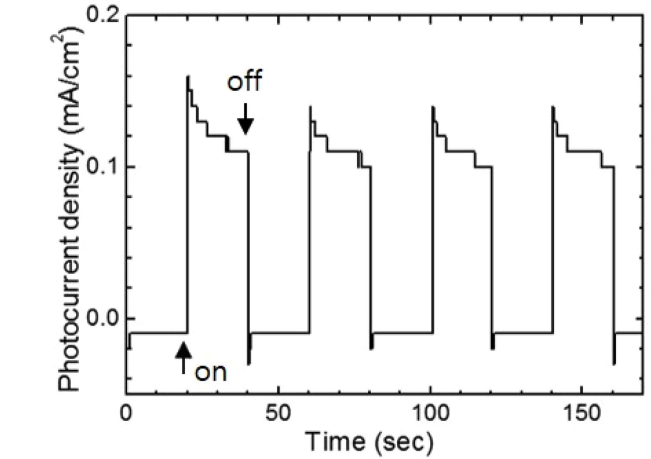
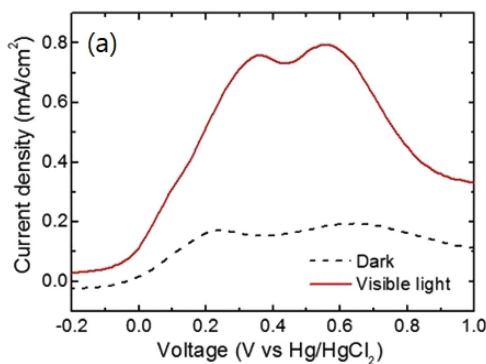


Fig. 6. Photocurrent response of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction photoelectrode at bias voltage of 0 V vs. Hg/HgCl_2 with visible light chopped (on/off) for each 20 sec.

출되면 약 $0.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 광전류가 흐른다는 점인데, 이것은 자가발전에 의한 광전기화학적 물분해를 실현시킬 가능성을 시사한다.

일반적으로 광전기화학적 태양광 물분해용 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.²⁰⁾

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

여기서, J_p 는 가시광선에 노출되었을 때의 전류 밀도 [mA/cm^2], 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^2]를 가리킨다. 이런 식으로 추산된 Cu_2O 박막/ ZnO 나노막대 이

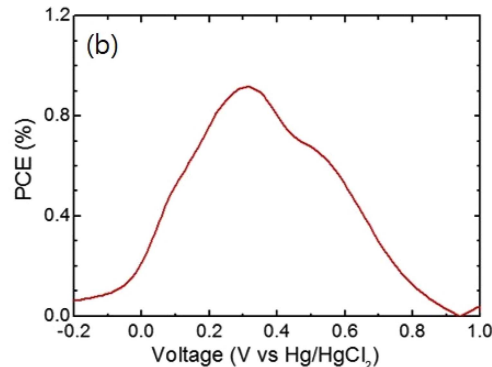


Fig. 5. (a) Current density without and with visible light illumination and (b) photocurrent conversion efficiency (PEC) of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction photoelectrode under the bias voltage from -0.2 to 1.0 V vs Hg/HgCl_2 .

종접합 광전극의 광전류 변환 효율의 바이어스 전압의 크기에 따른 변화를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 여기서, 광전류 변환 효율이 -0.2 V부터 증가하기 시작하여 0.32 V 까지 꾸준히 증가한 다음에 감소한다는 것을 알 수 있는데, Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 이종접합 광전극이 0.32 V (vs. Hg/HgCl₂)의 바이어스 전압에 대해 0.92 %에 이르는 최적의 변환 효율을 나타내는 것으로 확인된다. 그리고 바이어스 전압이 가해지지 않은 조건(0 V vs. Hg/HgCl₂)에서 광전류 변환 효율은 0.22 %인 것으로 추산된다.

Fig. 6는 Cu₂O 박막/ZnO 나노로드 이종접합 광전극에 대해 바이어스 전압을 가하지 않은 상태(0 V vs. Hg/HgCl₂)에서 측정된 광전류 반응 곡선을 보여준다. 여기서 가시광선은 매 20초마다 켜다(on) 껐다(off)를 반복하였다. Fig. 6를 살펴보면, 암흑 전류(dark current)는 사실상 영의 값을 나타내며, 빛을 조사한 상태에서는 광전류가 급격히 상승한 다음에 점진적으로 안정한 상태에 이르게 된다는 것을 알 수 있다. 관측된 거동은 빛이 조사되었을 때 초기의 나르개 생성 과정의 촉발과 점진적인 나르개 생성 및 재조합 과정의 균형에 의해 설명될 수 있다.⁹⁾ 여기서, 최초 20초간 조사되었을 때의 평균 광전류 밀도와 120초가 지난 후 20초간 조사되었을 때의 평균 광전류 밀도를 비교함으로써 광음극의 광전기화학적 안정성을 평가했을 때 91 %에 이르는 값을 얻었는데, 이 결과는 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 이종접합 광전극의 광전기화학적 안정성이 양호하다는 것을 가리킨다.

4. 결 론

수열합성법을 이용하여 합성된 ZnO 나노막대 집합체와 전해도금법을 이용하여 형성된 Cu₂O 박막으로 이루어진 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 반도체 이종접합 기반 광전극의 광전기화학적 물 분해 특성을 체계적으로 조사하였다. X-선 회절, SEM 분석과 라만 산란 실험뿐 아니라 전류-전압(I-V) 특성 곡선의 측정을 통해서 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 반도체 물 분해용 광전극이 p-n 이종접합 구조를 형성하였음을 확인하였다. 측정된 광전기화학적 전류 밀도-전압(J-I) 특성 곡선들로부터 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 p-n 이종접합 광전극이 유의미한 광전류 밀도, 예를 들면, 0.5 V(vs. Hg/HgCl₂)에서 0.77 mA/cm²의 전류 밀도를 나타내며, 그리고 특히 바이어스 전압이 가해지지 않은 조건에서도 가시광선에 노출되면 약 0.12 mA/cm²의 광전류가 흐른다는 것을 알 수 있었는데, 이것은 자가발전에 의한 광전기화학적 물 분해를 실현시킬 가능성을 가리킨다. 제작된

Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 p-n 이종접합 광전극의 광전류 변환 효율은 0.32 V(vs. Hg/HgCl₂)에서 0.92 %에 이르는 최적의 값을 나타내는 것으로 추산되었다. 여기서 관측된 광전기화학적 물 분해 현상은 p-n 이종접합 구조를 형성함으로써 구현되는 적절한 구배의 밴드갭 구조에 의거한 내장 전기장의 형성과 빛 흡수 능력 증가 및 전자-양공의 재조합 과정 억제의 상승작용적 효과에 귀속될 수 있다. 결론적으로 이 연구는 전기화학적으로 제작된 Cu₂O 박막/ZnO 나노막대 산화물 반도체 이종접합 광전극이 태양광 물분해를 통한 수소 생산용 소자로 활용 가능하다는 점을 시사한다.

Acknowledgement

This work was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2017-R1D1A3B04030425).

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. Z. Kang, X. Yan, Y. Wang, Z. Bai, Y. Liu, Z. Zhang, P. Lin, X. Zhang, H. Yuan, X. Zhang and Y. Zhang, *Sci. Rep.*, **5**, 7882 (2015).
6. P. Lin, X. Chen, X. Yan, Z. Zhang, H. Yuan, P. Li, Y. Zhao and Y. Zhang, *Nano Res.*, **7**, 860 (2014).
7. M. Deo, D. Shinde, A. Yengantiwar, J. Jog, B. Hannoyer, X. Sauvage, M. More and S. Ogale, *J. Mater. Chem.*, **22**, 17055 (2012).
8. R.-C. Wang and H.-Y. Lin, *Sens. Actuators B*, **149**, 94 (2010).
9. T. Jiang, T. Xie, L. Chen, Z. Fu and D. Wang, *Nanoscale*, **5**, 2938 (2013).
10. S. T. Ren, G. H. Fan, M. L. Liang, Q. Wang and G. L. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **115**, 064301 (2014).
11. Z. Zhang and P. Wang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 2456 (2012).
12. S. J. A. Moniz, S. A. Shevin, D. J. Martin, Z.-X. Guo and J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 731 (2015).
13. D. Wang, X. Zhang, P. Sun, S. Lu, L. Wang, C. Wang and Y. Liu, *Electrochim. Acta*, **130**, 290 (2014).
14. S. Kim, H. Kim, S.-K. Hong and D. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 604 (2016).
15. L. Liu, K. Hong, T. Hu and M. Xu, *J. Alloys Compd.*, **511**, 195 (2012).
16. P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh and J. J. Kelly, *Chem.*

- Mater., **11**, 3512 (1999).
17. P. Y. Yu, Y. R. Shen and Y. Petroff, Solid State Commun., **12**, 973 (1973).
18. P. Y. Yu and Y. R. Shen, Phys. Rev. B, **12**, 1377 (1975).
19. R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang and L. Guo, Solid State Sci., **11**, 865 (2009).
20. Z. Chen, H. N. Dinh and E. Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols, p. 10, Springer, New York (2013).