



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지  
J. Korean Inst. Surf. Eng.  
Vol.53, No.5, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.5.232>

## 미세구조가 제어된 전해도금 $\text{Cu}_2\text{O}$ 광양극의 광전기화학 특성

정다솔, 조우현, 정재범, 정현성\*

한국세라믹기술원 나노소재공정센터

## Photoelectrochemical Properties of Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{O}$ Photocathode with Tailored Microstructures

Dasol Jeong, Woohyeon Jo, Jaebum Jeong, and Hyunsung Jung\*

Nano Materials & Nano Technology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52851, Korea

(Received 6 October, 2020 ; revised 15 October, 2020 ; accepted 28 October, 2020)

### Abstract

$\text{Cu}_2\text{O}$  films as a photocathode for photoelectrochemical water splitting were potentiostatically deposited on FTO glasses. The morphology and composition of the electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  films were adjusted by the applied potentials. The potential-dependent grain size of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films was characterized by XRD and SEM analysis. Photoelectrochemical properties of the fabricated  $\text{Cu}_2\text{O}$  photocathodes were investigated with photocurrents as a function of potentials under 1 sun condition of  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ . Photocurrents of the electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  films were controlled with the tailored surface morphologies of  $\text{Cu}_2\text{O}$  photocathodes.

*Keywords* :  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrodeposition,  $\text{Cu}_2\text{O}$  photocathode, Photoelectrochemical properties

## 1. 서 론

광전기화학적 물분해를 통한 수소 생산은 직접적으로 태양에너지를 수소에너지로 바꿀 수 있다는 점에서 친환경적이면서도 높은 이론적 효율을 기대할 수 있다[1]. 그에 따라, 물분해에 사용되는 반도체 광전극의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 수소발생반응에 사용되는 광양극(photocathode) 반도체로 CdTe[2], GaAs[3], GaP[4], InP[5],  $\text{Cu}_2\text{O}$ [6-14] 등 다양한 반도체 물질들이 물분해용 광전극으로 연구되었다. 이러한 반도체 광전극들은 높은 물분해 성능을 보여주었으나, 대다수 물질들은 독성이 높다는

문제점이 있다. 최근, 반도체 광전극 중 독성이 낮으면서도 우수한 수소 생산 성능을 보여주는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 주목을 받고 있다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는 2.0eV의 직접형 반도체로, 풍부한 원소 함량과 낮은 독성을 가진 반면에  $90\text{cm}^2/\text{V}$ 의 높은 정공 이동성과  $-14.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 높은 광생성 전류, 그리고 18%이상의 이론적 수소 생산 효율을 가진다는 이점이 있다[6]. 이에 따라,  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극 제작에 대한 많은 연구가 이루어졌으며, 열처리[7], 스퍼터링[8], 수열합성[9], 졸겔법[10] 등 다양한 제작방법이 연구되었다. 그러나 이러한 제작방법들은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 정밀 제어가 어렵거나, 낮은 결정성으로 인해 후속공정으로 열처리를 반드시 필요로 한다는 한계점이 있다.

반면에, 전해도금을 통한  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극 제작은 전해질의 조성 및 농도 제어, 전압, pH, 도금 시간 등을 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 결정성 및 형상 제어가 용이하며, 높은 결정성으로 인해 별도의 열처리가 필요 없다

\*Corresponding Author: Hyunsung Jung  
Nano Materials & Nano Technology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology  
Tel: +82-55-792-2711; Fax: +82-55-792-2492  
E-mail: hsjung@kicet.re.kr

는 이점이 있다. 일반적으로,  $\text{Cu}_2\text{O}$  전해도금은 염기성의 전해질 조건에서  $\text{Cu}$  소스 및  $\text{Cu}_2\text{O}$  형성을 돕는 complex agent를 추가한 도금액을 사용하고, 정전류 방식을 통해 정량적인 두께제어를 하는 방식이 사용된다.  $\text{Cu}_2\text{O}$  전해도금에서 complex agent 종류 및 pH 제어에 따라 결정면 방향을 (1 0 0), (2 0 0) 그리고 (1 1 1) 방향으로 제어한 연구들이 있으며[12, 15], 그 중 (1 1 1) 방향 결정면이 구조적으로 활성도가 높다는 연구 결과가 있다[16]. 그 외 전해질의 성분 조절[11], 온도제어[13], 전류밀도 제어[14] 등을 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 형상 및 결정성을 제어한 연구들이 있다. 그런데 이전의 전해도금 기반  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극 제작 연구는 두께 제어의 어려움 때문에 정전류 방식을 사용하였다. 정전류 방식은 도금의 진행 정도에 따른 저항변화로 인해 표면이 느끼는 전압이 달라지게 된다. 전해도금 과정에서의 전압 변화는 예기치 않은 조성 변화 및 표면 형상 변화를 발생시킬 수 있으며, 특히  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 경우 결정면 방향에 따라 광전기화학 특성이 크게 달라질 수 있다.

본 연구는 기존의 정전류 방식이 가지는 한계점을 극복하기 위해 정전압 방식을 통한  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극을 제작방법을 제시하였다. 정전압 방식에서의 두께제어는 Faraday equation을 통해 도금시간을 계산하여 정량적으로 제어하였다. 도금액 내 LSV 분석으로 각 전압조건에 따른 화학적 반응을 분석하고, X-ray Diffraction (XRD) 및 Scanning Electron Microscope (SEM) 분석을 통해 각 전압 조건에  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극의 성분 분석 및 표면 형상 분석을 하였다. 또한 태양광모사환경에서 제작된  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 광전기화학 특성 분석을 진행하였고,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 표면 형상이 광전기화학 특성과 밀접한 관련이 있다는 것을 실험적으로 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 전해도금 기반 $\text{Cu}_2\text{O}$ 광전극 제작 방법

$\text{Cu}_2\text{O}$  광전극의 전해도금은 상용의 TEC-7 fluorine-doped tin oxide glass (FTO, Sigma Aldrich, 70 $\Omega$ /sq)을 기판으로 사용하여 진행되었다. 기판의 오염을 제거하기 위해 각각 아세톤, 에탄올에 5분 동안 초음파 세척을 진행하였고, 탈이온수로 세척 후 질소로 건조시켜 기판을 준비하였다. 기판은 실리콘 고무와 테프론 판으로 구성된 홀더로 고정되었으며, 홀더에 의해 샘플은 18mm 지름의 원형 면적만 노출되어 항상 도금 면적이 일정하도록 유지하였다.

$\text{Cu}_2\text{O}$  전해도금은 3전극 시스템에 진행되었으며,

FTO glass 기판을 작업전극, 백금을 상대전극, 그리고 Saturated calomel electrode (SCE)을 기준전극으로 사용하였다.  $\text{Cu}_2\text{O}$  도금액은 탈이온수를 용매로 0.06M  $\text{CuSO}_4$  (YAKURI, Japan), 1M lactic acid (DAEJUNG, Korea), 0.16M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (DAEJUNG, Korea), 1.26M KOH (DAEJUNG, Korea)의 농도로 혼합하여 사용하였으며, 이렇게 제작된 도금액은 pH 12의 값을 가졌다. 전해도금은 이중비커를 통한 중탕으로 30도로 온도가 제어된 환경에서 정전압 조건으로 진행하였다. 도금시간은 Faraday equation을 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 이론적으로 2 $\mu\text{m}$ 가 되는 시점까지 진행하였다. 도금이 끝난 후, 샘플을 탈이온수로 세척하고 질소로 건조시켜 샘플 제작을 마무리하였다.

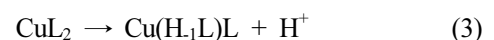
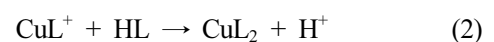
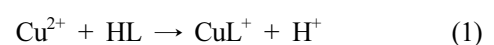
### 2.2 $\text{Cu}_2\text{O}$ 광전극 분석 방법

$\text{Cu}_2\text{O}$  광전극 분석은 SEM 장비(JSM-6700F, JEOL)와 XRD 장비(D8 Advance, Bruker)를 통해 표면 형상 및 결정성을 분석하였다.  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극의 광전기화학 특성은 태양광 모사 광원(TLS-300XU, Newport)을 통해 1sun 조건(100mW/cm<sup>2</sup>)의 빛을 조사하였고, 정밀 계측장비(PMC-1000, AMETEK)를 통한 전기특성 측정을 통해 광전기화학 특성을 분석하였다. 광전기화학 특성 분석 시 전해질은 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였고, 3전극 시스템으로 백금을 상대전극, 그리고 SCE 전극을 기준전극으로 사용하였다. 광전기화학 특성은 Open-circuit potential (OCP)과 Linear sweep voltammetry (LSV) 측정을 진행하였으며, LSV 분석에서는 전해질의 pH를 고려하여 Reversible hydrogen electrode (RHE)를 기준으로 전압에 따른 광생성전류를 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

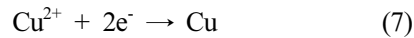
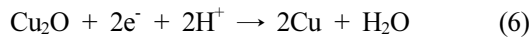
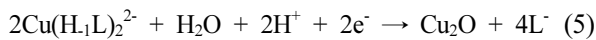
### 3.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ 전해도금 분석

본 연구에서 사용된  $\text{Cu}_2\text{O}$  도금액은  $\text{Cu}$  소스인  $\text{CuSO}_4$ 에 complex agent인 lactic acid를 첨가하여 copper(II) lactate를 형성한 도금액으로, 용액 혼합 과정에서 copper(II) lactate 형성 과정은 다음과 같다 [17, 18].





Copper(II) lactate 혼합액 내에서는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})\text{L}^-$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})_2^{2+}$ 가 모두 혼합된 상태이나, 본 연구에서는 pH 12로 충분히 강염기 상태이므로, 반응식 (1)에서 (4)가 모두 일어나서 lactate는 거의 대부분 반응하여  $\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})_2^{2+}$ 가 지배적인 상태가 된다[17]. 따라서, pH 12인 copper(II) lactate 도금액은 주로  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_1\text{L})_2^{2+}$ 가 존재하며, 이에 의해 일어날 수 있는 도금 반응은 다음과 같다[17].



본 연구에서는  $\text{Cu}_2\text{O}$  전해도금의 증착 메커니즘을 분석하고자  $\text{Cu}_2\text{O}$  도금액에서 LSV(linear sweep voltammetry) 분석을 진행하였다. 그림 1a는  $\text{Cu}_2\text{O}$  도금액 내에서의 LSV 결과이다. LSV 분석 결과, 그래프의 기울기가 급격하게 바뀐 변곡점이 약 -0.5V, -0.7V, -0.9V으로 세 지점으로 나타났다. 이 변곡점

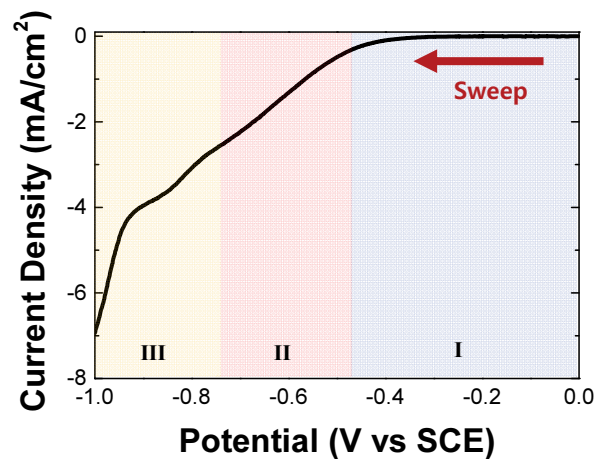


Fig. 1. Linear sweep voltammetry of copper(II) lactate solution.

의 개수는 기존 문헌의 제시된 반응식 개수와 일치하는 것을 볼 때, 각 변곡점은 제시된 반응식에 해당하는 것으로 추정된다. 본 연구에서는 각 지점을 기준으로 영역 I, II, III으로 구분하였으며 이에 따른 도금 조건을 분석하였다.

본 연구에서는 각각의 영역에 대한 추가적인 분석을 하기 위하여, 각 전압 조건에서 전해도금을 진행하였다. 전압 조건별 전해도금 테스트 결과, 영역 I에 해당하는 -0.5V 미만의 전압조건에서는 도금이 진행되지 않았으며, 영역 II에 해당하는 -0.5V 이상의 전압 조건부터 도금이 진행되었다. 전해도금 조건은 변곡점을 기준으로 선정하였으며, 각각 영역 II에 해당하는 -0.5V, -0.6V, -0.65V, 영역 II와 III의 경계에 해당하는 -0.7V, 영역 III에 해당하는 -1.2V의 조건으로 진행하였다. 각 샘플은 두께  $2\mu\text{m}$ 를 목표로 제작되었으며, 증착 시간은 다음의 Faraday equation의 변형식을 통해 계산되었다[19].

$$t = \frac{\rho FzL}{JM} \quad (8)$$

$\rho$ 는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 밀도( $\rho = 6\text{g/cm}^3$ ),  $F$ 는 Faraday 상수( $F=96485\text{C/mol}$ ),  $z$ 는  $\text{Cu}_2\text{O}$  분자 1개 생성 반응에 사용된 전자 수( $z=2$ ),  $L$ 은 목표두께( $L=2\mu\text{m}$ ),  $M$ 은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 몰 질량( $M=143.09\text{g/mol}$ ),  $J$ 는 측정된 평균전류밀도이다. 전해도금 시, 반응식 (5)에 의해서만 반응이 일어난다고 가정하였고, 이에 따라  $z$ 의 값은 2로 가정하였다.

도금 시 평균전류밀도는 1시간 이후 충분히 saturation 된다고 가정하였다. 이에 따른 각 도금 조건별 평균 전류밀도는 -0.5V는  $-0.115\text{mA/cm}^2$ , -0.6V는  $-0.145\text{mA/cm}^2$ , -0.65V는  $-0.178\text{mA/cm}^2$ , -0.7V는  $-0.255\text{mA/cm}^2$ 의 값을 보여주었다. 예외적으로 -1.2V는 너무 빠른 증착속도로 인한 높은 전류밀도 때문에 5분을 saturation으로 기준을 잡았으며,  $-1.882\text{mA/cm}^2$ 의 매우 높은 값을 보여주었다.

그림 2는 실제 제작된 샘플의 사진이다. 각 전압 조건에 따른 샘플의 색깔을 비교한 결과, 영역II에

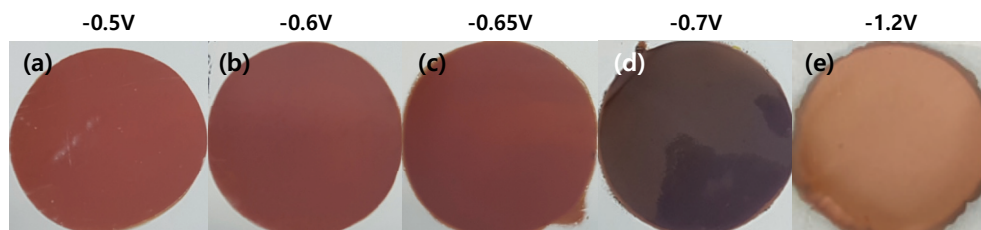


Fig. 2. Appearance of electrodeposited samples prepared from (a) -0.5V, (b) -0.6V, (c) -0.65V, (d) -0.7V, and (e) -1.2V.

해당하는  $-0.5V$ ,  $-0.6V$ ,  $-0.65V$  조건은 붉은색을 보여주었고, 영역 II와 III의 경계에 해당하는  $-0.7V$  조건은 어두운 갈색, 영역 III에 해당하는  $-1.2V$  조건은 밝은 갈색을 보여주었다. 영역 II에 해당하는 붉은색 계열의 색을 가진 조건들은  $Cu_2O$ , 영역 III에 해당하는 밝은 갈색을 가진 조건은  $Cu$ 로 추정된다. 반면에, 영역 II와 영역 III의  $-0.7V$ 의 경우 어두운 갈색으로 양쪽 영역 모두 영향을 받아 섞여있는 어두운 갈색으로 나타난 것으로 추정된다.

각 샘플의 자세한 성분 분석을 위해 XRD 분석이 진행되었다. 그림 3는 각 전압 조건에 따른 샘플의 XRD 측정 결과이다. 모든 샘플에서 FTO glass 기판

에 의한  $SnO_2$  peak (JCPDS PDF#46-1088)이 발견되었으며, 그 외 도금에 의해 cuprite  $Cu_2O$  peak (JCPDS PDF#05-0667)과  $Cu$  peak (JCPDS PDF#04-0836)이 발견되었다. 기판에 의한  $SnO_2$  peak을 제외하고, XRD 상에서 발견된  $Cu_2O$ 와  $Cu$  peak에 대해서 분석하였다.

XRD 측정 결과(그림 3)와 LSV 분석 결과(그림 1)를 종합하면, 각 전압조건에서 어떤 화학적 반응이 일어나는지를 알 수 있다. 우선, 그림 3a의  $-0.5V$ 부터  $Cu_2O$ 가 증착되기 시작한 것을 알 수 있다. 이것은 LSV 그래프에서의 영역 II에 해당하는 결과로,  $Cu_2O$ 가 생성물로 발생하는 반응식 (5)에 해당하는 것으로 알 수 있다. 반면에, 그림 3d의  $-0.7V$  조건의

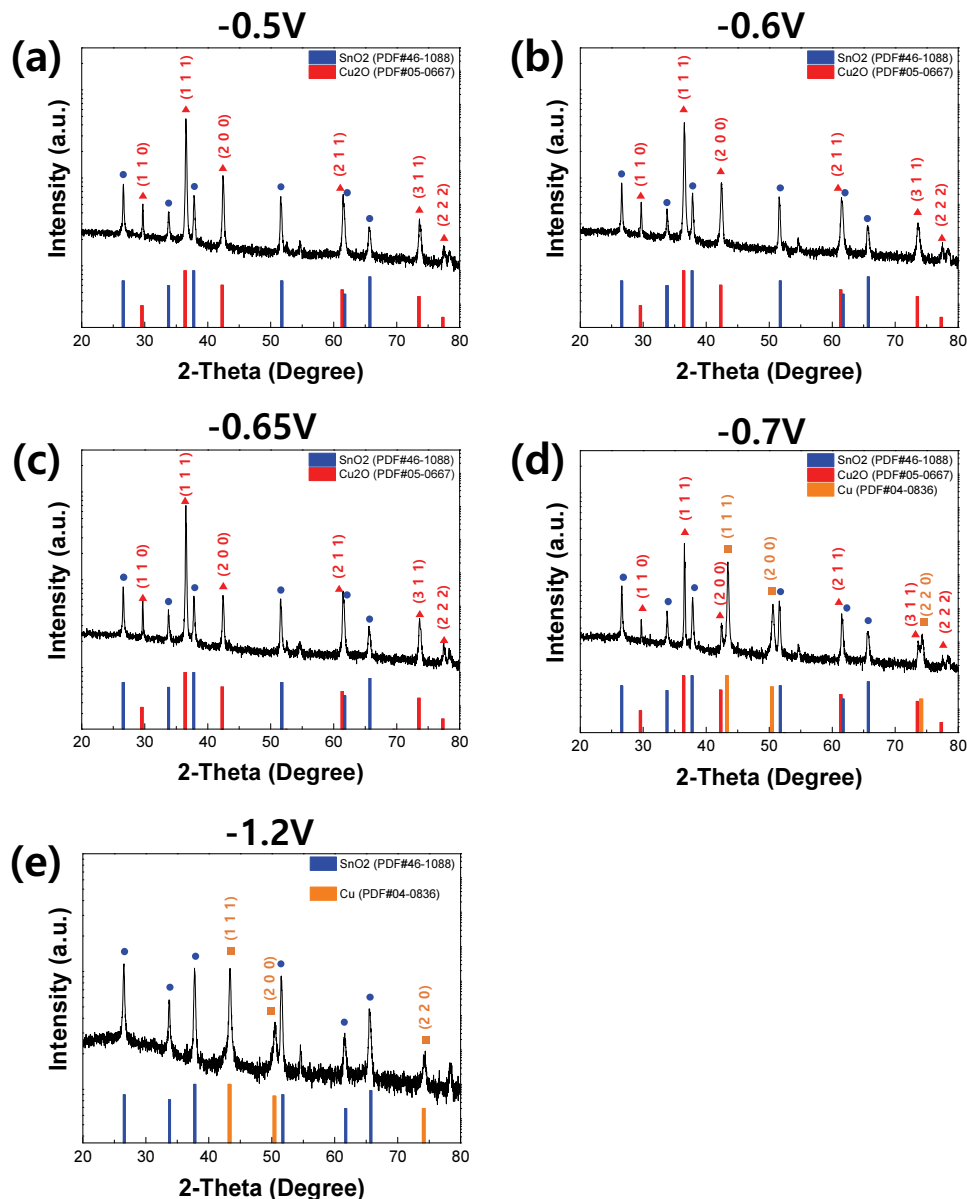


Fig. 3. XRD pattern of electrodeposited samples prepared from (a)  $-0.5V$ , (b)  $-0.6V$ , (c)  $-0.65V$ , (d)  $-0.7V$ , and (e)  $-1.2V$ .



경우, 영역 II와 영역 III의 경계로, 새로운 Cu peak 이 발견되었다. 이는 영역 III부터 Cu가 생성물로 발생하는 화학반응이 일어났다는 것을 의미한다. 그런데 반응식 (6), (7) 모두 Cu가 발생하는 반응식으로, 영역 III의 초기 영역에서 반응식 (6)과 (7) 둘 중 하나 일어나거나, 모두 일어날 수 있다. 본 연구에서는 Cu<sub>2</sub>O의 도금 조건에 따른 형상 및 광전기화학 특성에 초점을 맞추었으므로, 전압 조건에 따른 화학반응의 여부는 가능성만 제시하였다. 그림 3e의 -1.2V의 경우, 오직 Cu peak만 발견되었다. 이는 변곡점 -0.7V, -0.9V보다 충분히 강한 전압이므로, 반응식 (6)과 (7)이 매우 활발히 진행되어 반응식 (7)가 Cu<sup>2+</sup>이온을 사용하여 반응식 (5)을 억제하고, 반응식 (6)이 반응식 (5)에 의해 생성된 Cu<sub>2</sub>O를 사용하게 된다. 결과적으로 영역 III 내에서의 -1.2V 조건은 Cu<sub>2</sub>O가 발견되지 않고 Cu만 발견되었다.

XRD 분석 결과를 통해 각 샘플의 Cu<sub>2</sub>O에 대한 grain size를 분석하였다. 분석에 사용된 식은 다음의 Scherrer equation을 통해 계산되었다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

위의 식에서 K는 shape factor로 0.94,  $\lambda$ 는 X-ray 파장으로 0.15418nm,  $\beta$ 는 반폭치(FWHM, full width

at half maximum),  $\theta$ 는 Bragg angle이다. grain size 계산 시, Cu<sub>2</sub>O peak 중에서 가장 주가 되는 (1 1 1) 방향의  $2\theta = 36^\circ$ 를 기준으로 계산하였다. 표 1은 XRD 측정 결과로부터 얻어진 각 전압 조건별 Cu<sub>2</sub>O에 대한 grain size 계산 결과이다. grain size 계산 결과, 각각 -0.5V가 52.3nm, -0.6V가 43.5nm, -0.65V가 63.3nm, -0.7V가 40.5nm의 결과를 보여주었다. 우선, Cu와 Cu<sub>2</sub>O가 모두 발견된 -0.7V의 경우, 가장 작은 grain size를 보여주었다. 이는 Cu가 섞이면서 결정성에 영향을 준 것으로 추정된다. 반면에 Cu<sub>2</sub>O peak만 발견된 -0.5V, -0.6V, -0.65V의 경우, -0.6V가 가장 작은 grain size를 보여주었다. 이는 -0.6V가 상대적으로 다른 조건에 비해 표면의 미세구조 크기가 작고 조밀하며, 비표면적이 상대적으로 넓을 수 있다는 가능성을 보여준다.

각 샘플의 도금 조건에 따른 표면 형상을 분석하기 위해 SEM 분석을 진행하였다. 그림 4는 각 전압 조건에 따른 샘플의 SEM 측정 결과이다.

우선, 그림 4e-h의 측면 사진에서 샘플의 증착 두께를 측정하였다. 영역 II에서의 Cu<sub>2</sub>O만 증착된 -0.5V, -0.6V, -0.65V 샘플의 경우, 각 샘플의 두께는 2.0~2.1  $\mu\text{m}$ 로 증착되었다(그림 4e-g). 이것은 Faraday equation으로 예측된 이론적 두께 2  $\mu\text{m}$ 와 거의 일치하는 경향을 보여주었으며, 본 실험에 진행된 전해 도금이 실험적으로 잘 제어되었음을 의미한다. 반

Table 1. Calculated grain sizes of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O samples

Condition	Bragg Angle x2 [degree]	FWHM [degree]	Grain Size [nm]
-0.5V	36.452	0.167	52.3
-0.6V	36.437	0.201	43.5
-0.65V	36.442	0.138	63.3
-0.7V	36.442	0.216	40.5

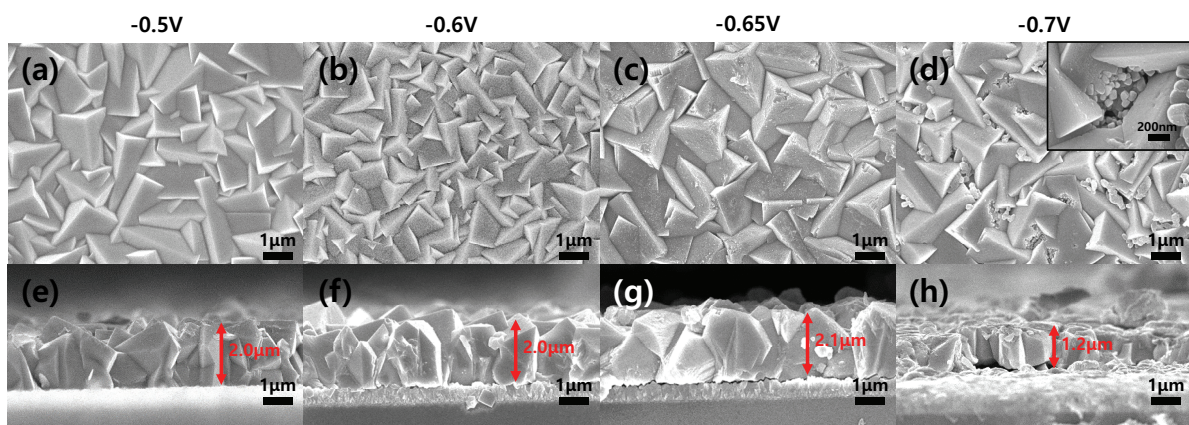


Fig. 4. Top and cross-sectional SEM images of electrodeposited samples prepared from (a, e) -0.5V, (b, f) -0.6V, (c, e) -0.65V, and (d, h) -0.7V (inset: magnification of damaged Cu<sub>2</sub>O surface)

면에 영역 II와 III의 경계면 조건인  $-0.7V$ 의 경우,  $1.2\mu m$ 의 두께로  $2\mu m$ 의 두께보다 훨씬 더 낮은 두께를 보여주었다. 이는 영역 II의  $Cu_2O$  생성 반응 이외에 영역 III의  $Cu$  생성 반응이 관여했으므로, 전자가 더 많이 사용되었기 때문이다.

다음으로, 그림 4a-d의 표면 사진을 통해 샘플의 나노구조물 형상을 비교하였다. 전반적으로 모든 샘플들은 cubic 형태의 미세구조 형상을 보여주었으며, 이는 기존의 잘 알려진  $Cu_2O$  표면 형상과 동일하다[12-14]. 영역 II 내에서  $Cu_2O$ 만 증착된  $-0.5V$ ,  $-0.6V$ ,  $-0.65V$ 의 경우, 구조물 크기가 작은 것에서 큰 순서로  $-0.6V$ ,  $-0.5V$ ,  $-0.65V$ 으로 순서를 보여주었다. 이것은 이전의 표 1에서 계산된 grain size가  $-0.6V$ 는  $43.5nm$ ,  $-0.5V$ 는  $52.3nm$ ,  $-0.65V$ 는  $63.3nm$ 인 것을 볼 때, 전반적으로 grain size의 크기 순서와 표면의 미세구조 크기 순서가 일치함을 알 수 있었다.

반면에,  $-0.7V$ 의 경우, 나노구조물의 형상이 전반적으로 cubic 모양이었으나, cubic 형태가 일부 식각되어  $Cu$  particle 형태를 형성하는 모양이 관찰되었다(그림 4d inset). 이는 cubic 형태인  $Cu_2O$ 가 식각된 형상을 보여주었으므로, 반응식 (6)에 의해  $Cu_2O$ 가 식각되고  $Cu$ 가 형성된 것으로 보인다. 그러나, 반응식 (6)으로 보이는 현상이 확인되었음에도, 반응식 (7)이 관여하지 않았다는 것을 입증할 수 없으므로,

본 연구에서는  $-0.7V$ 에서의 생성된  $Cu$  중 일부가 반응식 (6)에 의한 것이라는 가능성만 제시하였다.

추가적으로, 위의 결론을 통해  $-0.7V$ 의 grain size와 나노구조물의 크기 관계를 설명할 수 있다.  $-0.7V$ 의 경우, 나노구조물 크기에 비해 월등히 grain size가 작다.  $-0.5V$ ,  $-0.6V$ ,  $-0.65V$ 의 경우, grain size의 순서와 구조물 크기의 순서가 거의 일치하는 것을 보여주었다. 반면에  $-0.7V$ 의 경우, 가장 작은 grain size를 보여주었음에도 불구하고 구조물 크기 자체는 가장 큰  $-0.65V$ 과 비슷한 크기를 보여주었다. 이는 반응식 (6)에 의해  $Cu_2O$ 가 일부 식각되어 결정성에 영향을 받았으므로, 크기에 비해 결정성이 크게 떨어졌음을 알 수 있다.

본 연구에서는 최적 도금 조건을 찾고자 전압 조건에 따른  $Cu_2O$  광전극의 광전기화학 특성 분석을 진행하였다. 광전기화학 특성 분석은 광원의 on/off에 따른 Open-circuit potential (OCP)과 Linear scan voltammetry (LSV) 분석이 진행되었다.

그림 5은 각 도금 조건에 따른  $Cu_2O$  광전극의 OCP 분석 결과이다. OCP 분석결과, 전반적으로 off 상태일때보다 on상태일 때 전압이 상승하였다. 이것은 본 연구에서 제작된  $Cu_2O$  광전극이 일반적인 p-type의 반도체 특성을 가지고 있음을 의미한다. 또한, 광원 on 조건의 onset 전위 값을 비교해볼 때,

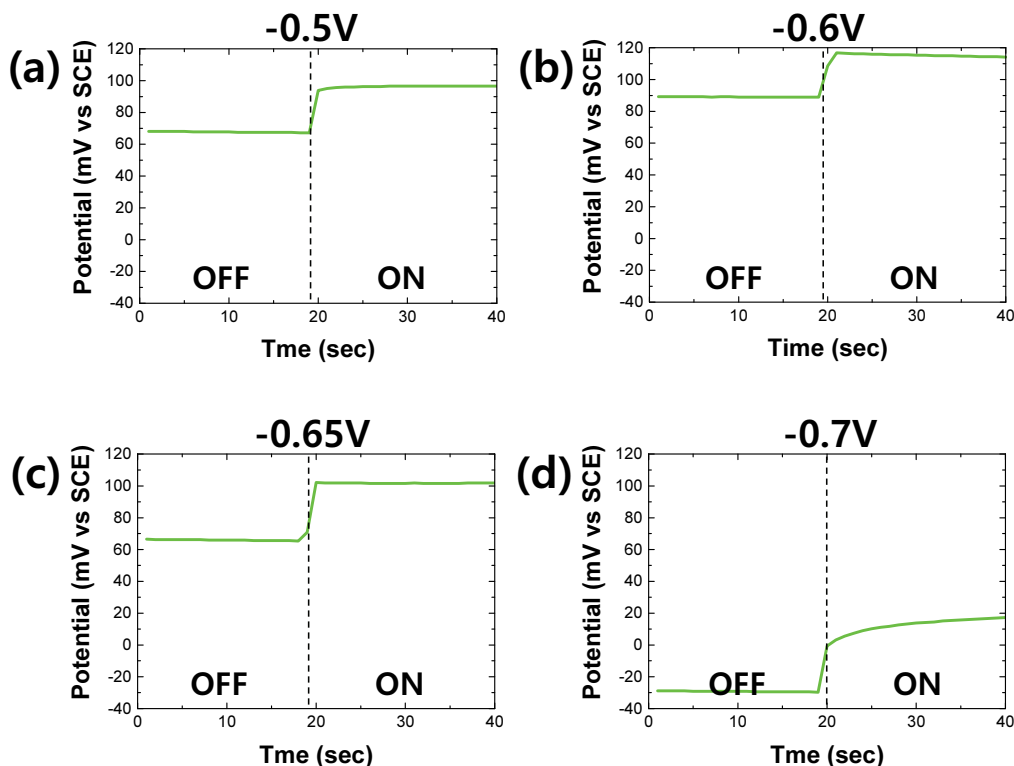


Fig. 5. Open-circuit potential (OCP) results of electrodeposited samples prepared from (a)  $-0.5V$ , (b)  $-0.6V$ , (c)  $-0.65V$ , and (d)  $-0.7V$  in  $0.5M Na_2SO_4$  solution.

-0.5V는 96.3mV, -0.6V는 115.4mV, -0.65V는 101.7mV, -0.7V는 12mV의 값을 보여주었다. 일반적으로 p-type 반도체 광양극은 onset 전위 값이 높을수록, 더 낮은 과전압 조건에서 더 높은 광생성전류를 기대할 수 있으므로, 가장 좋은 onset 전위 값을 보여준 것은 -0.6V 조건이고, 가장 안좋은 결과를 보여준 것은 -0.7V이었다.

그림 6a는 각 도금 조건에 따른  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극의 광원 on 조건에서의 LSV 분석 결과이다. LSV 분석 시, pH에 대한 영향을 고려하여 전압 기준을 Reversible hydrogen electrode (RHE)로 하였다. LSV 분석결과, 전반적으로 모든 조건의 샘플들이 광원에 의해 광생성전류가 발생하였다. RHE 0V 기준으로 각 조건에 따른 광생성전류를 비교해볼 때, -0.5V는  $-0.43\text{mA}/\text{cm}^2$ , -0.6V는  $-0.82\text{mA}/\text{cm}^2$ , -0.65V는  $-0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ , -0.7V는  $-0.0001\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 값을 보여주었다.

우선 -0.7V의 경우, 다른 샘플들에 비해 훨씬 낮은 광생성전류 값을 보여주었다. 이는 영역 III 내에 위치하므로, 불순물인 Cu가 생성되어  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 결정성이 크게 떨어졌기 때문이다. 반면에, 영역 II 내의 -0.5V, -0.6V, -0.65V 샘플들의 경우,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 만 증착이 되었으므로 불순물이 없어서 상대적으로 높은 광생성전류 값을 보여주었다. 그런데 주목할 점은, 영역 II 내의 -0.5V, -0.6V, -0.65V 중에서 -0.6V의 광생성전류가 다른 조건에 비해 매우 높은 값을 보여준다는 것이다. 특히, 광생성전류가 높은 조건 순으로 나열하면, -0.6V, -0.5V, -0.65V 순인데, 이는 이전의 표 1에서 언급한 grain size가 작은 순서와 정확히 일치하며, 그림 4에서의 미세구조 크기의 작은 순서와 일치한다. 즉, 미세구조가 조밀한 순서에 따라 광생성전류가 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 미세구조가 조밀함에 성장함에 따라 더 높은 비표면적을 가지기 때문에, 이러한 비표면적 증대가 광생성

전류의 증가로 이어진 것을 알 수 있다.

종합적으로, OCP와 LSV분석을 통해 광전기화학 특성을 비교해볼 때, -0.6V 조건이 OCP 및 LSV 결과가 우수하였다. -0.6V 샘플의 경우, 그림 4의 SEM 분석에서 가장 조밀한 나노구조물을 보여주었고, 표 1에서 상대적으로 낮은 grain size를 보여준 결과를 보여주었다. 이는 -0.6V가 표면 형상에서 비표면적이 가장 넓었음을 의미한다. 따라서, 다른 증착조건 대비 -0.6V 조건이 형성된  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 비표면적이 가장 크기 때문에, OCP 및 LSV 결과에서 우수한 광전기화학 특성을 보여주었다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 내구성 평가를 위해 그림 6b와 같이 RHE 0V 조건에서 광원의 2초 간격의 주기적 on-off에 따라 광생성전류를 측정하여 내구성을 평가하였다. 결과적으로, 초기 약  $-0.94\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 매우 높은 광생성전류를 보여준  $\text{Cu}_2\text{O}$  -0.6V 광전극은 5분만에  $-0.04\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 매우 빠르게 손상되었다. 이는 기존 문헌에 의하면 광전기화학 특성 분석에서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 환원되어 Cu로 변하고, 이러한 표면의 조성변화가 광생성전류의 저하로 이어졌기 때문이라고 언급한다[14]. 이는 -0.7V에서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu가 동시에 발생했을 때 광생성전류가  $-0.0001\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 크게 감소한 것과 같은 결과를 보여주는 것을 알 수 있다. 따라서,  $\text{Cu}_2\text{O}$  광전극의 성능은 우수하나, 단독으로 쓰이기에는 내구성이 부족하다. 그러므로 부족한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 내구성을 보완하기 위해 열처리나 보호층 코팅과 같은 방법을 통해 내구성을 보완할 필요가 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 copper(II) lactate 계열 도금액에서 정전압 방식의 전해도금을 통해 균일한  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극을 제작하였으며, 각 전압 조건 제어에 따른  $\text{Cu}_2\text{O}$  광

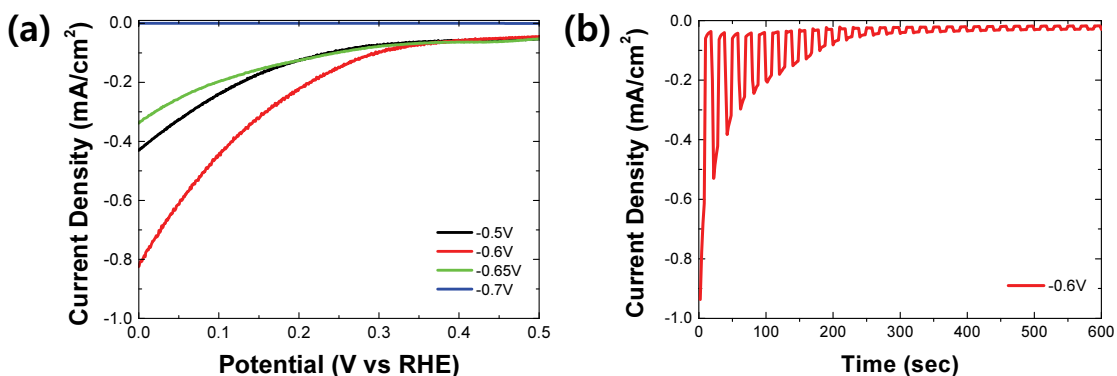


Fig. 6. (a) Linear sweep voltammetry (LSV) of electrodeposited samples from -0.5V, -0.6V, -0.65V, and -0.7V under light illumination, (b) durability test of  $\text{Cu}_2\text{O}$  -0.6V photocathode under chopped light illumination in 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution.

양극의 표면형상, 결정성, 광전기화학 특성을 분석하였으며,  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극의 표면 미세구조 형상과 광전기화학적 특성 간의 관계를 실험적으로 증명하였다. 본 연구는 copper(II) lactate 도금액의 LSV 분석을 통해 각 전압 조건에 따른  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 도금 조건을 분석하였다. LSV 분석결과를 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 증착 위치를 예측하고, 실제 샘플을 제작하여 영역 II에 해당하는 전압 조건(-0.5V~-0.65V)가 순수한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 증착되는 것을 실험적으로 증명하였다. 또한 XRD 분석을 통해 제작된  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극이 (1 1 1) 결정면 방향으로 성장함을 확인하고, grain size 분석 및 SEM 분석을 통해 -0.6V 조건이 가장 비표면적이 큰 도금 조건임을 확인하였다. 실제 각 도금 조건별  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극의 광전기화학 특성을 분석한 결과, grain size 크기 순서 및 광생성전류 크기 순서가 밀접한 관계가 있음을 실험적으로 검증하고, -0.6V 조건이 가장 큰 비표면적을 가짐으로써 광생성전류가 RHE 0V 기준  $-0.82\text{mA}/\text{cm}^2$ , onset 전위가 115.4mV로 우수한 광전기화학 특성을 보여주었다. 그러나 이후 진행된 내구성 테스트에서 5분 이내로 광생성전류가  $-0.04\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 감소하여 내구성이 저조한 결과를 보여주었다. 이를 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$  단독으로는 광양극으로 사용하기에는 아직까지 내구성 한계가 있다. 그러나 기존 연구에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  열처리를 통한  $\text{Cu}_2\text{O}$ -CuO 헤테로 구조 도입 및  $\text{TiO}_2$  보호막 코팅 등,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 우수한 성능을 유지하면서도 내구성을 보완하는 연구가 진행되고 있으며[20, 21], 주기적인 마이크로 구조를 도입하여 광흡수율 및 비표면적 향상을 통해  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 성능을 극대화하는 연구가 진행되고 있다[22]. 현재까지는  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극의 상용화가 어려우나, 후속 연구가 진행되어 내구성 및 성능이 개선될 경우,  $\text{Cu}_2\text{O}$  광양극은 비용대비 뛰어난 성능으로 인해 경제적으로 큰 가능성을 지니고 있다.

## 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2020M3H4A3081760).

## References

- [1] Walter, M.G., E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori and N.S. Lewis, Solar water splitting cells. *Chem. Rev.* 110 (2010). pp. 6446-6473.
- [2] Su, J., T. Minegishi, M. Katayama and K. Domen, Photoelectrochemical hydrogen evolution from water on a surface modified CdTe thin film electrode under simulated sunlight. *J. Mater. Chem. A* 5 (2017). pp. 4486-4492.
- [3] Kang, D., J.L. Young, H. Lim, W.E. Klein, H. Chen, Y. Xi, B. Gai, T.G. Deutsch and J. Yoon, Printed assemblies of GaAs photoelectrodes with decoupled optical and reactive interfaces for unassisted solar water splitting. *Nat. Energy* 2 (2017). p. 17043.
- [4] Alqahtani, M., S. Sathasivam, F. Cui, L. Steier, X. Xia, C. Blackman, E. Kim, H. Shin, M. Benamara and Y.I. Mazur, Heteroepitaxy of GaP on silicon for efficient and cost-effective photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem. A* 7 (2019). pp. 8550-8558.
- [5] Lee, M.H., K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y.Z. Chen, J. Nah, T.S. Matthews, Y.L. Chueh and J.W. Ager, p-Type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 51 (2012). pp. 10760-10764.
- [6] Bagal, I.V., N.R. Chodankar, M.A. Hassan, A. Waseem, M.A. Johar, D.-H. Kim and S.-W. Ryu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  as an emerging photocathode for solar water splitting-a status review. *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019). pp. 21351-21378.
- [7] Liyanaarachchi, U., C. Fernando, K. Foo, U. Hashim and M. Maza, Structural and Photoelectrochemical Properties of p- $\text{Cu}_2\text{O}$  Nano-Surfaces Prepared by Oxidizing Copper Sheets with a Slow Heating Rate Exhibiting the Highest Photocurrent and  $\text{H}_2$  Evaluation Rate. *Chin. J. Phys.* 53 (2015). pp. 143-160.
- [8] Tawfik, W.Z., M.A. Hassan, M.A. Johar, S.-W. Ryu and J.K. Lee, Highly conversion efficiency of solar water splitting over p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  photocatalyst grown on a metallic substrate. *J. Catal.* 374 (2019). pp. 276-283.
- [9] John, S. and S.C. Roy,  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  nanoflake/nanowire heterostructure photocathode with enhanced surface area for photoelectrochemical solar energy conversion. *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020). p. 144703.
- [10] Lim, Y.-F., C.S. Chua, C.J.J. Lee and D. Chi,



- Sol-gel deposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  thin films for photocatalytic water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014). pp. 25928-25934.
- [11] Xue, J., Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian and B. Xu, Preparation and formation mechanism of smooth and uniform  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films by electrodeposition method. *Surf. Coat. Technol.* 216 (2013). pp. 166-171.
- [12] Kim, M., S. Yoon, H. Jung, K.-J. Lee, D.-C. Lim, I.-S. Kim, B. Yoo and J.-H. Lim, The influence of polarity of electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films on the photoelectrochemical performance. *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014). p. 08NJ01.
- [13] Golden, T.D., M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen and J.A. Switzer, Electrochemical deposition of copper (I) oxide films. *Chem. Mater.* 8 (1996). pp. 2499-2504.
- [14] Paracchino, A., J.C. Brauer, J.-E. Moser, E. Thimsen and M. Graetzel, Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012). pp. 7341-7350.
- [15] Zhang, Z., W. Hu, Y. Deng, C. Zhong, H. Wang, Y. Wu and L. Liu, The effect of complexing agents on the oriented growth of electrodeposited microcrystalline cuprous oxide film. *Materials Research Bulletin* 47 (2012). pp. 2561-2565.
- [16] Ho, J.-Y. and M.H. Huang, Synthesis of submicrometer-sized  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals with morphological evolution from cubic to hexapod structures and their comparative photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009). pp. 14159-14164.
- [17] Chen, T., A. Kitada, K. Fukami and K. Murase, Determination of Stability Constants of Copper (II)-Lactate Complexes in  $\text{Cu}_2\text{O}$  Electrodeposition Baths by UV-vis Absorption Spectra Factor Analysis. *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019). p. D761.
- [18] Zhou, Y. and J.A. Switzer, Galvanostatic electrodeposition and microstructure of copper (I) oxide film. *Mater. Res. Innov.* 2 (1998). pp. 22-27.
- [19] Bohannan, E.W., L.-Y. Huang, F.S. Miller, M.G. Shumsky and J.A. Switzer, In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  layered nanostructures. *Langmuir* 15 (1999). pp. 813-818.
- [20] Yang, Y., D. Xu, Q. Wu and P. Diao,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep.* 6 (2016). pp. 1-13.
- [21] Paracchino, A., V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel and E. Thimsen, Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat. Mater.* 10 (2011). pp. 456-461.
- [22] Yoon, S., J.-H. Lim and B. Yoo, Electrochemical synthesis of cuprous oxide on highly conducting metal micro-pillar arrays for water splitting. *J. Alloys Compd.* 677 (2016). pp. 66-71.