

## TiO<sub>2</sub> 다결정 전극에 의한 광전기 화학변환

윤 기 현 · 윤 상 옥  
연세대학교 요업공학과  
(1982년 10월 14일 접수)

### Photoelectrochemical Conversion by Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes

Ki-Hyun Yoon and Sang-Ok Yoon  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.  
(Received Oct. 14, 1982)

#### ABSTRACT

The photoelectrochemical conversion by polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes is effected by applied voltage, oxidized TiO<sub>2</sub> thickness, temperature and concentration of a P. E. C. cell. Anodic current starts at -0.8V in 1N-NaOH solution, and photocurrent appears around 420nm frequency. And the emf of the cell drops with the rate of 58.5mV/PH.

#### 1. 서 론

저구의 표면은 태양으로부터 평균 100~300W/m<sup>2</sup>, 특히 대기권 밖에서는 약 1353W/m<sup>2</sup>의 복사 에너지를 받고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 태양 에너지를 효율적으로 이용하기 위하여 여러가지 방안이 연구되고 있으며, 최근에는 반도체 전극을 사용하여 태양 에너지를 광 전기 화학적으로 변환, 예로 물의 전기분해를 통한 수소를 생산하는 연구가 그 주종을 이루고 있다. 물을 수소와 산소로 분해하는데 필요한 에너지는 약 5,000Å 파장의 빛 에너지에 해당하는 2.46eV 이지만 물은 복사량이 적은 U.V(자외선) 부근의 빛을 흡수하지 못하고 투과시키기 때문에 직접적인 광 분해가 일어나지 못한다<sup>2)</sup>. 그러나 전해질 용액 중에서 광을 잘 흡수할 수 있는 전극을 이용하면 물을 분해하는데 필요한 에너지는 1.23 eV 가 되기 이는 약 10,000 Å 파장의 빛에 해당하므로 가시 영역의 빛도 유용하게 쓸 수 있다.

Fujishima 와 Honda<sup>3)</sup>는 환원된 단결정 TiO<sub>2</sub> 전극을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 전극에 빛이 조사될 때 백금 전극으로부터 TiO<sub>2</sub> 전극으로 외부 회로를 통한 전류의 흐름을 관찰하고는, 어떠한 외부 전압이 없이도 물을 수소와 산소로 광분해 시킬수 있다고 제안한바 있다.

특히 광전기 화학 변환에서 가장 중요한 문제는 반

도체 전극 재료로서 안정하고 효율이 좋은 것은 단결정이지만 단결정은 전극 제조가 어려우며 또한 값이 비싸므로 최근에는 다결정 전극에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 값이 싸고 비교적 제작하기 쉬운 TiO<sub>2</sub> 다결정 (rutile) 전극을 사용하여 광전기 화학 변환에 미치는 인자들의 영향을 논하는데 그 목적이 있다.

#### 2. 광전기 화학 변환 기구

반도체 전극과 전해질 사이의 접합은 반도체와 금속 사이의 Schottky barrier 와 매우 비슷하여 Butler<sup>4)</sup>를 비롯한 몇몇 연구자들은<sup>5-6)</sup> 광전기 화학 전지 (P. E. C. Cell) 내부의 움직임을 Fig. 1 과 같이 Schottky barrier model 로서 설명한바 있다. 전지내에서 반도체 전극은 neutral region 과 depletion layer 혹은 space charge region 으로 나눌 수 있다. depletion layer 에서는 band bending 정도에 따라 electric field 가 존재하며 이것으로 photon 흡수에 의하여 생성된 경공을 분리시킬 수 있다. 그리고 계면에서 전해질쪽으로 Helmholtz layer 가 존재하며 이것은 전해질에서부터 반도체 표면에 흡착된 전하 이온들로 이루어진다. TiO<sub>2</sub> 반도체는 띠틈격 (Eg)이 3.0 eV 인데 만약 3.0 eV 보다 높은 에너지를 갖는 빛이 TiO<sub>2</sub> 에 조사되면 정공-전자쌍들이 생성된

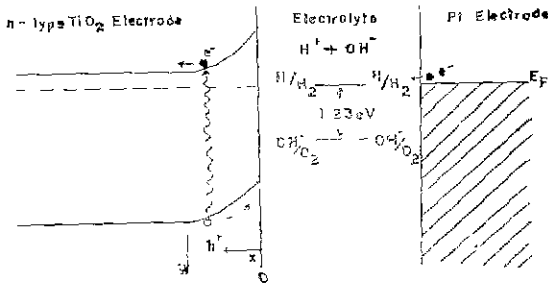
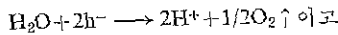
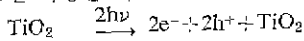


Fig. 1. Energy-diagram of a Schottky-type photoelectrochemical cell.

다. 이때 생성된 전자들은 가전자대에서 전도대로 여기되고 가전자대에는 정공만이 남게된다. 가전자대의 정공들은 Helmholtz layer로 이동하여 물을 산화시켜 O<sub>2</sub>를 발생시키고 H<sup>+</sup> ion을 만든다. 한편 여기된 전자들은 외부 회로를 통하여 백금 전극으로 전도되어 H<sup>+</sup> ion을 환원시켜 백금전극에서는 H<sub>2</sub>를 발생하게 한다. 이러한 과정을 식으로 쓰면 (TiO<sub>2</sub> 전극에서)



(백금 전극에서)  $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 이다.

전체적으로 보면  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 \uparrow + 1/2\text{O}_2 \uparrow$ 가 되며 이때 필요한 에너지는 1.23eV이다. 광전기 화학 변환은 용액의 질을 저하시키지 않고 H<sub>2</sub>O를 분해하여 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>를 생성할 수 있으며 효율적인 빛의 광분해를 위하여서는 반도체 전극내에 충분한 Carrier가 생성되어야 하며, 전극으로부터 생성된 Carrier들을 효과적으로 전도시켜야 한다.

### 3. 실험

#### 1. TiO<sub>2</sub> 전극

Table 1에서 보는바와 같이 순도가 99.97%이고 직경이 12mm인 Ti 금속봉 (Materials Research Corp., U. S. A.)을 1 cm 길이로 잘라서 한쪽 면을 SiC 연마지 (#600, 800, 1000)로 차례 차례 연마한 다음 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 시편을 다시 연마하였다. 이러한 시편을 ethanol과 acetone으로 세척한후 다시 증류수로 씻은후 desiccator에 넣고 건조시켰다. 이것을 Propane을 연료로 하는 buansen burner 불꽃으로 각각 10분과 20분간 산화시켰다. 이때 TiO<sub>2</sub> 층은 SEM 사진 분석 결과 각각 약 100 $\mu$ m와 160 $\mu$ m였다. 산화시키는 동안 불꽃의 온도는 약 1000 C°로 유지하였으며, C/A thermocouple을 시편 바로 위에 설치하여 온도를 측정하였다. 이렇게

Table 1. Impurity Table

Impurity	PPM
C	35
H	2.0
N	5.0
O	140
Al	4.6
Ca	0.84
Co	0.1
Cr	2.7
Cu	8.0
Fe	22.0
Mg	0.1
Mn	5.3
Mo	0.1
Mi	10.0
Si	4.4
Ta	0.1
W	0.1
V	4.0
Zn	0.1
Zr	2.7

만든 시편의 연면 중간 지점에 구멍을 뚫고 직경 2mm의 구리봉을 끼워서 전극으로 만들었다. 전극은 전해질 용액과의 접촉을 막기 위하여 구리봉 위에는 polyethylene 피막을 그리고 전극면은 빛이 조사될 1cm<sup>2</sup>만을 남기고 전부 epoxy bond로서 피막을 입혔다.

#### 2. 광 전기 화학전지 (P. E. C. Cell)

광전기 화학전지는 Fig. 2에서 보는바와 같이 3극 전지로서 Pyrex glass를 가공하여 만들었으며 반도체 전극 (TiO<sub>2</sub> 전극)이 들어가는 부분에는 2cm<sup>2</sup>의 구멍을 뚫고 차폐선이 잘 흡수할 수 있는 quartz glass plate를 epoxy로 부착시켰다.

S. C. E 전극은 Ag/AgCl 표준 전극(Orion Research Incorp., U. S. A.)을 사용하였으며 TiO<sub>2</sub> 전극과의 전위

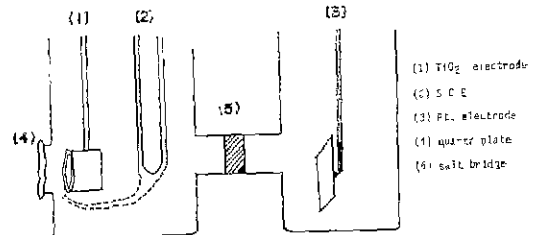


Fig. 2. Schematic representation of P. E. C. cell.

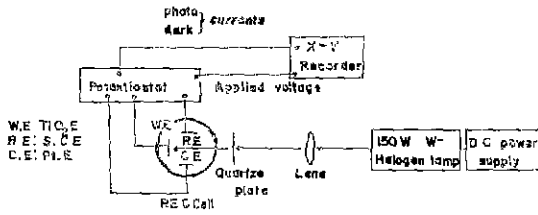


Fig. 3. Experimental apparatus for photoelectrochemical properties in a P. E. C. Cell

차를 정확하게 하기 위하여 관용 가능한 범위에서 TiO<sub>2</sub> 전극 바로 아래까지 오게 만들었으며 음극으로 사용한 백금 전극은 2×2 cm의 백금판을 백금 선에 spot-weld 하여 만들었다. 또 전해질 용액을 산과 알칼리로 구분하는 경우에는 이음새에 KCl을 포함시킨 salt-bridge를 설치하였다.

### 3. 측정

광특성을 측정하기 위하여 Fig. 3와 같은 장치를 사용하였다. 광원으로는 150W-Halogen lamp (Haninex projector Lamp, Germany)를 반사경과 냉각 장치가 부착된 Oriel 거울집 (Oriel Co., U. S. A.) 속에 장치하고 d.c. power supply를 사용하여 커지고, lens로 빛을 모은후 quartz plate를 통하여 TiO<sub>2</sub> 전극에 조사하였다. 전류-전압 측정은 potentiostat (Model 173, Princeton Applied Research, U. S. A.)에 P.E.C. Cell의 3 전극을 연결하고 TiO<sub>2</sub> 전극과 S. C. E. 사이의 전압을 변화시키면서 TiO<sub>2</sub> 전극과 백금 전극 사이에 변화되는 광전류와 암전류를 X-Y recorder를 사용하여 측정하였다. 광강도에 따른 광전류의 변화는 d. c. power supply로서 광의 강도를 조절하면서 광전류를 측정하였으며, 온도에 따른 광전류 변화는 hot plate 위에 P. E. C. Cell을 놓고 용액의 온도를 20°C에서 60°C까지 변화시키면서 측정하였다. 전류-파장 특성은 광원 바로 앞에 0~1000nm의 파장 범위를 갖는 monochromator를 부착하여 파장을 조절하면서 광전류의 변화를 digital electrometer (Keethley 616, U. S. A.)로 측정하였다. 용액의 PH변화에 따른 효과는 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N-NaOH 용액을 사용하여 PH를 1에서 13까지 변화시키면서 TiO<sub>2</sub> 전극과 S. C. E. 사이의 변화되는 전압을 voltmeter (Hewlett Packard Co. Model 427 A, U. S. A.)로 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

불꽃에 의해 산화된 TiO<sub>2</sub> 박막 표면은 Fig. 4에서

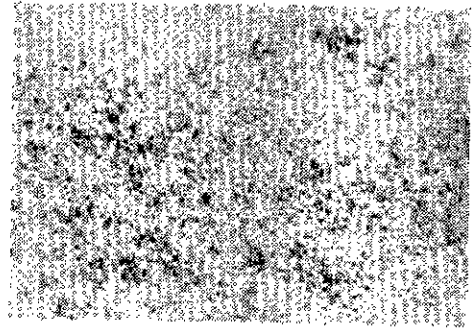


Fig. 4. Photograph of oxidized TiO<sub>2</sub> electrode surface (x 400).

보는바와 같이 비교적 균일한 면을 이루었다. 시편의 색은 암회색을 띠었으며 이는 산소 공위를 포함하고 있는 TiO<sub>2-x</sub>인 상태를 의미한다<sup>7)</sup>. 이것을 결합구조식으로 표시하면  $O_0 = 1/2O_2 \uparrow + V_0 + 2e$  이고 이때 생성된 전자에 의한 전도를 이루므로 n-형 반도체가 생성된다고 할 수 있다, 산화 시간이 길면 시편은 밝은 회색으로 변화하며 이는 산소 공위의 감소로 전기 전도성이 낮아진다.

Fig. 5는 PH 13인 1N-NaOH 용액에서 10분간 산화된 TiO<sub>2</sub> 전극을 이용한 전류-전압 특성을 나타낸 그림이다. dark 상태에서는 전류가 거의 발생치 않았으며, 광이 조사되었을 때 anodic current가 -0.8V에서 시작되었으며 이 전류에 의하여 H<sub>2</sub>O는 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해된다. 단결정 TiO<sub>2</sub> 전극인 경우 PH 13에서는 anodic current가 -1.0V에서 시작되었다고 보고되었다<sup>8)</sup>. 단결정과 다결정 TiO<sub>2</sub> 전극 사이에서 나타난 0.2V 정도의 차이는 다결정에 존재하는 pore와 grain boundary 등에 의한 저항인자로 생긴 과전압의 영향이라 할 수

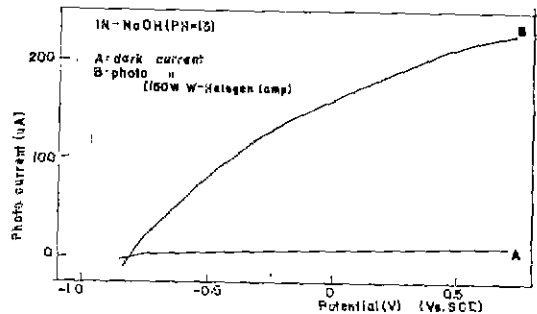


Fig. 5. Current-Potential characteristic for TiO<sub>2</sub> polycrystalline electrode in 1N-NaOH.

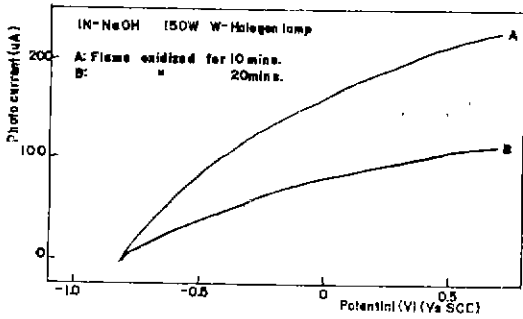


Fig. 6. I-V characteristics of polycrystalline  $TiO_2$  electrode for oxidized time.

있었다. Fig. 6에서 보는바와 같이 광전류는 전압이 증가함에 따라 계속 직선적으로 증가하지 않고 어느 정도 증가한 다음 saturate 되는 경향을 보이는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. Butler<sup>4)</sup>는 백금 전극 표면을 충분히 크게 할 때 광전류는 반도체 전극 표면에서의 산소발생 반응과 반도체 전극내에서 발생하는 경공-전자쌍에 의하여 결정된다고 하였다. 즉  $TiO_2$  전극내에서 발생하는 경공-전자쌍의 한계성으로 인하여 광전류가 saturate 되는 경향을 보인다고 하였다. 광전류는 산화층의 두께, 광의 강도 및 온도에 민감함을 볼 수 있다. Hardee<sup>10)</sup> 등은 산화층이 두꺼울수록 photon에 의하여 생성될 수 있는 carrier들이 증가하므로서 광전류의 양이 증가한다고 하였으나 빛을 흡수할 수 있는 적당한 두께 이상의 산화층은 여기된 전자의 흐름을 방해하게 되므로 Fig. 6에서 보는바와 같이 전류가 감소하는 경향을 보여준다. 광전류의 광강도에 따른 의존성은 Fig. 7에서와 같이 계략적으로 직선적인 증가를 나타낸다. Tsou 등<sup>11)</sup>은 광전지에 나타나는 광전류는  $J=q(F_s-F_c)$ 로 표시하였으며 이때  $q$ 는 전하이며,  $F_s$ 는 경공-전자쌍의 생성속도이며,  $F_c$ 는 recombination 속도이다. 실제로  $F_s \gg F_c$ 이며  $F_s$ 는 광강도( $I_L$ )에 비례하므로  $J \propto qI_L$ 로 표시할 수 있으며 Fig. 7과는 잘 일치한다. 약한 광강도에서 낮은 증가를 나타내는 이유는 광효과에 비해 상대적으로 battery 효과가 크기 때문이다. Fig. 8은 온도 변화에 따른 광전류의 변화를 나타낸 것이다. Butler 등은<sup>9)</sup> 광전류는 온도 변화에 무관하다고 발표한바 있으나 본 실험에서는 온도에 크게 광전류가 변화하였다. 광전류가 변화하는 이유를 Kamat등은<sup>12)</sup>  $J_{total} = q\phi_0(1 - \exp(-\alpha w)) + q\phi_0 \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \exp(-\alpha w) = q\phi_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L} \right]$  과  $\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu}$  식에서 Carrier의 확산 길이(L)와 광

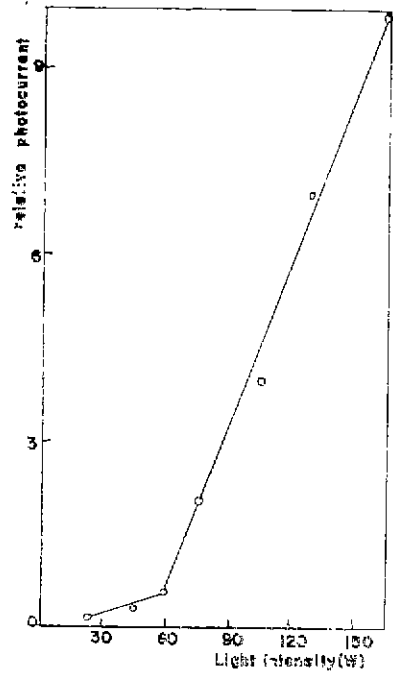


Fig. 7. Relationship between photocurrent and light intensity 1N-NaOH

흡수 계수( $\alpha$ )에 크게 의존한다고 하였다. 여기서  $J_{total}$ 은 전체 전류밀도,  $q$ 는 전하,  $\phi_0$ 는 photon의 양,  $\alpha$ 는 광흡수 계수,  $w$ 는 depletion layer의 두께,  $A$ 는 정수이고  $n$ 은 광전이에 관한 상수로서 직접 전이일 경우는 1이며 간접 전이일 경우는 4가 된다. 특히 광흡수

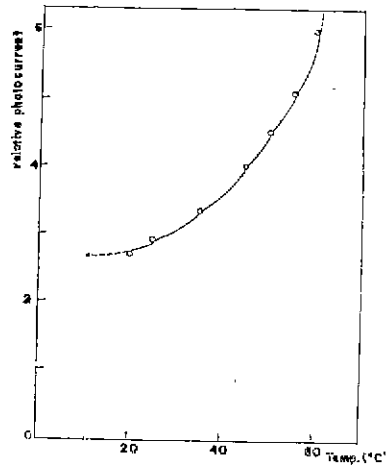


Fig. 8. Relationship between photocurrent and temperature in 1N-NaOH

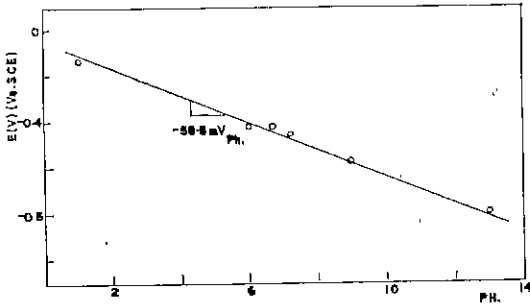


Fig. 9. Potential variation of P. E. C. cell for PH. effect.

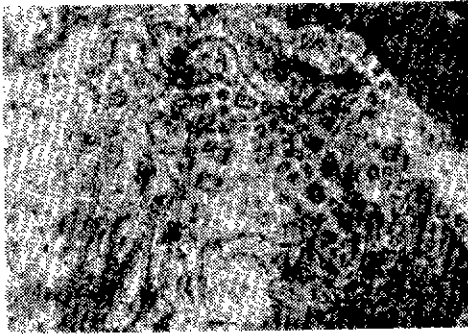


Fig. 10. Photograph of corroded TiO<sub>2</sub> electrode surface in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (x 400).

계수는 온도의 증가에 따라  $Eg' = Eg - aT^2 / (T + b)$  식에 의거 더 간격을 감소시켜 증가한다고 설명할 수 있다. 여기서  $Eg$ 는 미간격이거나  $a$  및  $b$ 는 상수이다. Fig. 9는 용액의 PH 변화에 따른 anodic current가 시작되는 전위의 변화를 그린 것으로 PH의 증가에 따라 전류는 적절적인 감소를 보여준다. Nernst 식을 이용하여 PH에 따른 전위의 이동은  $V = \text{Const} - \frac{2.3RT}{F}$  와 같은 식<sup>13)</sup>으로 표시할 수 있다. 여기서  $F$ 는 Faraday 상수이고  $R$ 은 기체상수이고 25°C에서  $\frac{2.3RT}{F}$ 는 0.059이다. 즉 전위는 PH가 증가함에 따라 59mV씩 낮아진다. 따라서 본 실험 결과와 잘 일치한다. TiO<sub>2</sub> 산화층은 PH가 1인 산 용액에서는 빠른 부식 현상을 보여주었으며 부식된 표면은 Fig. 10과 같다. Fig. 11은 광파장의 변화에 따른 광전류를 그린 것으로 광원의 광강도나 분광 특성에 대하여 보정하지 않았다<sup>14-15)</sup>. 그림에서 보는바와 같이 420nm 부근에서 광전류가 생기기 시작하였으며 이는 TiO<sub>2</sub>의  $Eg$ (3.0eV)와 거의 일치하여 360nm 부근에서 peak를 나타낸다. 이는 또한 Hardee 등<sup>16)</sup>이 측정 한 단결정 TiO<sub>2</sub>와 C. V. D TiO<sub>2</sub>의 [파장단과 잘 일치한다.

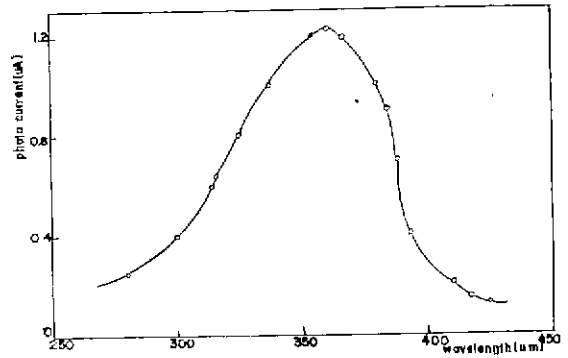


Fig. 11. Photo response of polycrystalline TiO<sub>2</sub> in 1N-NaOH.

짧은 파장에서 광전류의 감소는 광원에서 나오는 U. V 광이 적어져서 광강도가 약할뿐 아니다, 짧은 파장의 빛은 전극 표면에서 산란에 의해 흡수율이 낮아지기 때문이다.

### 5. 결 론

불꽃 산화시킨 TiO<sub>2</sub> 다결정 전극을 사용한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다. 1. 광전류에 영향을 미치는 인자들은 공급 전위, 산화층의 두께, 광의 강도, 용액의 온도 및 용액의 PH 등이다. 2. 1N-NaOH (PH=13) 용액에서 anodic current가 발생하는 전위는 -0.8V이다. 3. 광전류는 광의 강도에 따라 적절적으로 증가하고 낮은 온도 영역에서 온도에 따라 지수함수적으로 증가한다. 4. PH 변화에 따라 적지내의 전위는 58.5mV/PH씩 변화하였으며 TiO<sub>2</sub> 다결정 전극은 산용액에서 부식 현상을 보여준다. 5. 파장에 따른 광전류는 420nm 부근에서 발생한다.

\*감사의 글\*

본 연구는 한국과학재단 및 경방 육영회 연구비로 이루어진 것으로 두 기관에 깊은 감사를 드린다.

### 참고문헌

1. M. D. Archer, "Electrochemical aspects of solar energy conversion", *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 17 (1975)
2. G. G. Libwitz, "Hydrides for energy storage", (Norway, Pergamon Press), P. 1 (1977)
3. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**(7), 37(1972)

4. M. A. Butler, "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode  $\text{WO}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **48**(5), 1914(1977)
5. R. H. Wilson, "A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes", *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4292(1977)
6. T. S. Jayadevaiah, "Semiconductor-electrolyte interface devices for solar energy conversion", *Appl. Phys. Lett.*, **25**(7), 399(1974)
7. P. H. Morton and W. M. Baldwin, Jr., "The scaling of titanium in air", *Trans. ASM*, **44**, 1004 (1952)
8. J. L. Desplat, "Near-UV photon efficiency in a  $\text{TiO}_2$  electrode: Application to hydrogen production from solar energy", *J. Appl. Phys.*, **47**(11), 5102 (1976)
9. M. A. Butler, M. Abramovics, F. Dector and J. F. Juliao, "Subband gap response of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  photoelectrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1), 200(1981)
10. K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes X", *J. Electrochem. Soc.*, **124**(2), 215 (1977)
11. C. C. Tsou and J. R. Cleveland, "Polycrystalline thin film CdS liquid junction photovoltaic cell", *J. Appl. Phys.*, **51**(1), 455(1980)
12. P. V. Kamat, M. D. Kaikhanavaia and P. N. Moorthy, "Temperature effects in photoelectrochemical cells", *J. Appl. Phys.*, **50**(6), 4228(1979)
13. K. G. McGregor, M. Calvin and J. W. Otvos, "Photoeffects in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintered semiconductors", *J. Appl. Phys.*, **50**(1), 369(1979)
14. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson and D. S. Ginley, "Strontium titanate photoelectrodes, Efficient photo-assisted electrolysis of water at zero applied potential", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(10), 2774(1976)
15. M. S. Wrighton, D. L. Morse, A. B. Ellis, D. S. Ginley and H. B. Abrahamson, "Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped Stannic Oxide electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(1), 44(1976)
16. K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes.", *J. Electrochem. Soc.*, **122**(6), 739(1975)