

## SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극에 의한 광전기 화학 변환

윤기현·김태희  
연세대학교 요업공학과  
(1985년 3월 15일 접수)

### Photoelectrochemical Conversion with SrTiO<sub>3</sub> Ceramic Electrodes

Ki-Hyun Yoon and Tae-Heui Kim  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.  
(Received 11 March, 1985)

#### ABSTRACT

The photoelectrochemical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped and pure SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes were investigated.

Shapes of I-V and I-λ characteristics of the pure SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrode are similar to those of SrTiO<sub>3</sub> single crystal electrode; the anodic current starts at -0.9V (vs. Ag/AgCl) in 1 N-NaOH aqueous solution and the photoresponse appears at a wavelength of about 390nm and the quantum efficiency is about 3.5% at wavelength of 390nm under 0.5V vs. Ag/AgCl. Photocurrents of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes decrease with increasing amounts of dopants. Photoresponses in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped electrodes and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped ceramic electrode appears at wavelength of 390nm and 500nm, respectively.

#### 1. 서론

대체에너지로서 수소는 비교적 저장과 운반이 용이하고 고밀도 에너지를 가지는 무공해 연료라는 점에서 수소 생산에 관한 연구가 관심있게 진행되어 오고 있으며<sup>1)</sup> 그 중 태양광과 물을 이용하는 광전기화학 변환에 의한 방법이 비교적 경제적이라고 할 수 있다.

이에 대한 연구로서 Fujishima 와 Honda 는<sup>2)</sup> 환원한 TiO<sub>2</sub> 단결정 전극을 사용하여 광전기 화학 변환에 의한 물의 광분해 가능성을 제시한 바 있다. 한편 SrTiO<sub>3</sub> 단결정은 띠틈폭이 3.2eV로서 3.0eV 인 TiO<sub>2</sub>보다 넓지만 전자 친화력이 낮기 때문에 TiO<sub>2</sub> 전극보다 광변환 효과가 좋은 것으로 나타나 있다. 그러나 SrTiO<sub>3</sub>는 띠틈폭이 3.2eV 이므로 약 390nm 이하의 짧은 파장 범위의 빛만을 이용할 수 있는데 광변환 영역을 긴 파장 범위까지 넓힌다면 더욱 우수한 광변환 재료로써 이용할 수 있게 된다.

본 실험에서는 비교적 제작이 간편하고 첨가제의 정

량적인 첨가가 용이한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극을 사용하여 그의 광전기 화학 변환 특성과 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가제 영향을 고찰하고자 한다.

#### 2. 실험

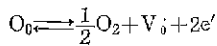
출발 물질로써 사용한 SrTiO<sub>3</sub>는 순도 99.5%의 분말 (Alfa Products, U. S. A.)이며 첨가제로서 순도 99.9%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말 (Rare Earth Metallic Co., Japan), 순도 99.9%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 (일본 고순도 화학 연구소) 그리고 순도 99.9%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말 (Rare Earth Metallic Co., Japan)을 사용하여 각각 0~1.0 mol%의 비율로 첨가하여 혼합하였다. 혼합된 자 조성의 시료를 20,000 psi의 압력으로 iso-static pressing 하여 직경이 14mm, 두께 4mm 되는 시편을 성형하고 1350°C, 4시간 수소 분위기에서 소결하였다. 이렇게 소결된 시편을 diamond saw (LECO corp. 800~900)와 SiC 연마지 (#600, 800, 1000, 1200)를 이용하여 두께 0.2mm로 일정하게 하여 시편의 한면에 silver paste를 사용하여 구리선을

부착하였다.

그리고 전해질 용액과 구리선과의 접촉을 방지하기 위하여 빛이 조사되는 면을 제외한 모든 부분을 전해질 용액에 안정한 epoxy 볼 사용하여 봉합한 뒤 전극으로 사용하였다. 실험에 사용한 장치와 실험 절차는 본 실험실에서 이미 연구 발표한 TiO<sub>2</sub> 다결정 전극에 대한 실험시<sup>5,6,7)</sup> 사용한 것들과 동일한 것으로서 양극으로는 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극을, 음극으로는 백금전극을, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하여 광전류-전압 특성과 광전류-파장 특성을 측정하고 양자 효율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SrTiO<sub>3</sub> 단결정을 수소로 환원하였을 경우, 격자 내의 산소는 홀터 보네준 수소와 결합하여 다음과 같이 산소 공위를 생성하고 전하 보상을 위하여 전자를 발생한다.



그리고 산소 공위에 의하여 시편의 빛깔은 암회색으로 되고 n형 반도체성을 가지게 될 수 있으며<sup>3,9,10)</sup> 수소 분위기에서 소결한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극도 짙은 암회색을 띠었는데 이로써 n형 반도체가 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 1은 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-전압 특성을 나타낸 그림이므로써 양의 전류가 나타나기 시작하는 onset potential 값과 광전류가 saturation 하는 공급전위 영역이 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 전극의 경우와 일치함을 볼 수 있다<sup>3,10,11)</sup>. 그리고 Fig. 2는 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-파장 특성을 나타낸 것으로 공급전위를 기준 전극에 대하여 0.5V로 유지시키면서 광원으로부터의 빛의 파장을 긴 파장에서 짧은 파장으로 변화시키면서 그에 따른 광전류의 변화를 측정하였는데 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장은 약 390nm 이었다. 이 390nm의 파장을 갖는 빛은 약 3.2eV의 에너지를 가지는 빛으로서 SrTiO<sub>3</sub>의 띠간격과 일치함을 볼 수 있으며<sup>12)</sup> 이미 보고된 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 전극의 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장과 일치함을 알 수 있다<sup>3,10,11)</sup>.

순수한 SrTiO<sub>3</sub>에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였을 경우, 이온의 크기에 따라 다음과 같은 결합 구조식이 성립함을 알 수 있다<sup>8)</sup>.

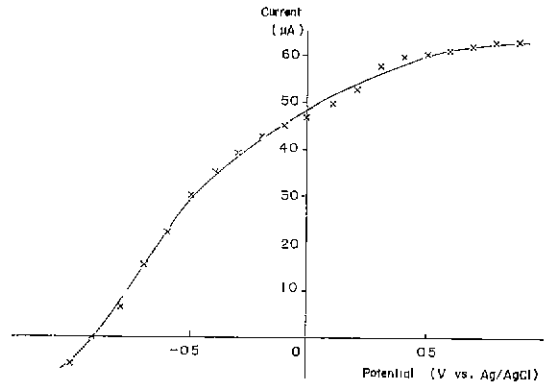
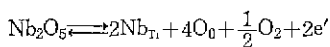


Fig. 1. I-V curve for undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrode

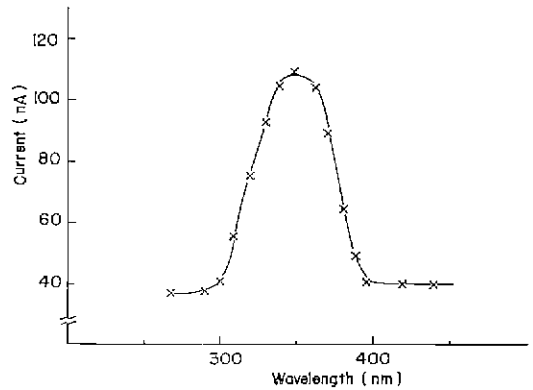
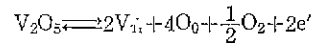
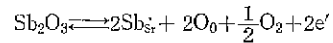


Fig. 2. I-λ curve for undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrode



따라서 시편의 전기 전도도가 커져서 광전류는 증가할 것으로 예상하고 실험하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-전압 특성을 나타낸 것인데 첨가제의 양이 증가함에 따라 광전류는 감소한 것을 볼 수 있다. Butler에 의하면<sup>13)</sup> 총 전류치는

$$J = q\phi_0 \left\{ 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + L_p} \right\} \quad \dots\dots(1)$$

로 나타낼 수 있으며, 공핍층의 폭은

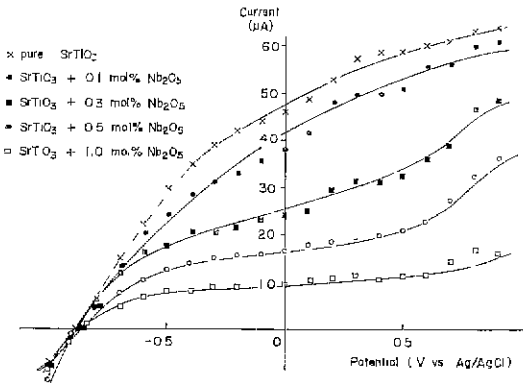


Fig. 3. I-V curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

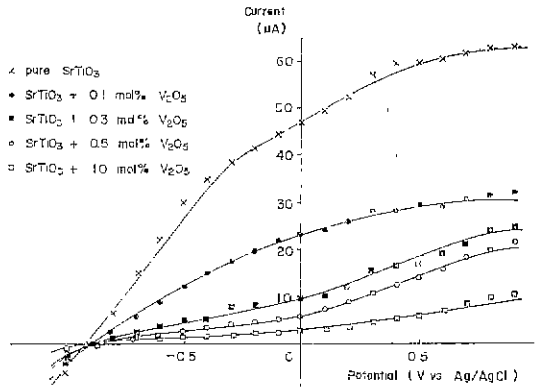


Fig. 5. I-V curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

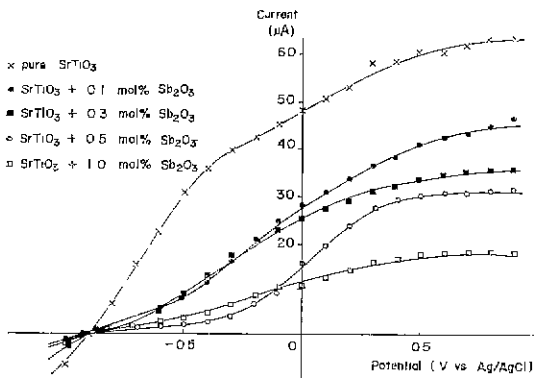


Fig. 4. I-V curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$W = \left( \frac{2\epsilon_0\epsilon}{qN_d} \right)^{\frac{1}{2}} (V - V_{fb})^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(2)$$

로 주어진다. 여기서  $\phi_0$ 는 광량,  $L_p$ 는 경공 확산 길이,  $V_{fb}$ 는 flat-band 전위,  $N_d$ 는 donor 농도이다. 식 (1)과 (2)에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양의 증가에 따라 donor 농도가 증가하여 공핍층의 폭이 감소하고, 층전류치가 감소하였다. SnO<sub>2</sub>를 첨가한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>전극에 대한 Kennedy 등의 실험<sup>14)</sup>에서도 같은 결과를 볼 수 있다. Fig. 5는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-전압 특성을 나타낸 것으로서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 광전류는 감소하는 경향을 보이며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 비하여 광전류의 감소폭이 더 큰 것을 볼 수 있다. Hartein은<sup>15)</sup> 띠간격

내의 energy level은 recombination center로 작용하고 따라서 전자-정공 쌍의 재결합을 일으킨다고 보고하였으며, Matsumoto 등은<sup>16)</sup> TiO<sub>2</sub>에 Co를 첨가하였을 경우 d 띠도의 상호반응에 기인하여 intermediate level이 형성된다고 보고하였다. 그리고 Monnier 등은<sup>17)</sup> TiO<sub>2</sub>에 Ni, Cr, Zn를 첨가하여 생성된 intermediate level이 recombination center로 작용하여 광전류가 감소한다고 보고하였다. SrTiO<sub>3</sub>에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 Ti와 V의 3d 띠도간의 상호 반응에 기인하여 intermediate level이 형성된다. 따라서 첨가제에 의한 공핍층의 감소에 intermediate level이 recombination center로 작용하여 광전류의 감소폭이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 비하여 큰 것으로 생각된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-파장 특성을 나타낸 것으로서 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장은 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우에 비하여 변화를 볼 수가 없었다. 이는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 SrTiO<sub>3</sub>의 띠간격에 영향을 주지 않았음을 의미하는데 Ti는 3d 띠도가 비어있고, Nb는 4d 띠도가 비어 있으므로<sup>18)</sup> d 띠도간의 상호반응이 일어나기 어렵고 Sb의 원자 구조에서는 d 띠도가 비어있지 않으므로<sup>18)</sup> d 띠도의 상호 반응이 일어나지 못하여 intermediate level을 형성하지 못한 때문으로 생각된다. Fig. 8은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 광전류-파장 특성을 나타낸 것으로서 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장이 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우인 390nm에 비하여 긴 파장인 약 500nm까지 이동할 것을 볼 수 있

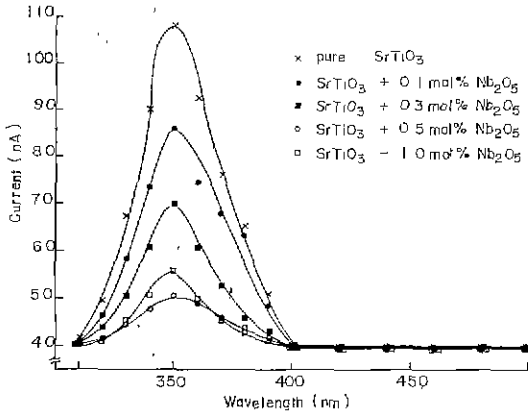


Fig. 6. I-λ curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

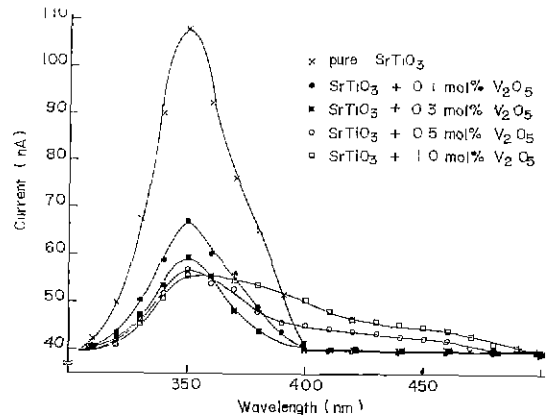


Fig. 8. I-λ curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

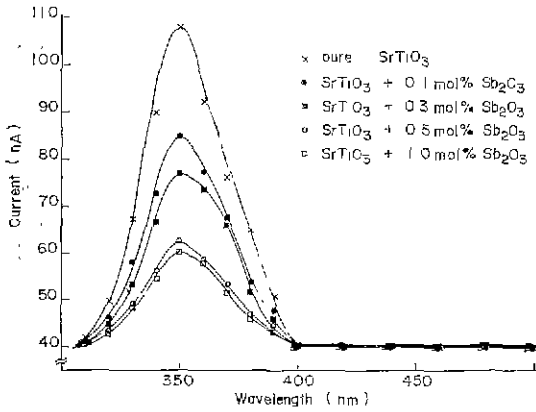


Fig. 7. I-λ curves for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

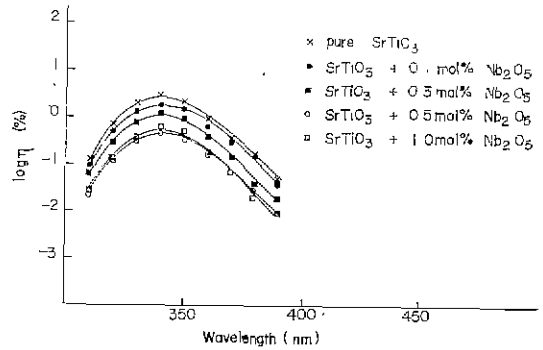


Fig. 9. Quantum efficiencies for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

다. Matsumoto 등은<sup>16)</sup> TiO<sub>2</sub>에 Co를 첨가하여 *d* 밴드의 상호반응에 기인한 intermediate level에 의하여 광응답이 긴 파장으로 이동하여 나타남을 보고하였으며, Monnier 등도<sup>17)</sup> TiO<sub>2</sub>에 Ni 등을 첨가한 경우 광응답이 나타내기 시작하는 파장 영역은 긴 파장으로 확대됨을 보고하였고, Matsumura 등은<sup>18)</sup> SrTiO<sub>3</sub>에 Cr 등을 첨가한 전극에 의한 실험에서 같은 결과를 보았다. SrTiO<sub>3</sub>에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 V의 3*d* 밴드가 Ti의 3*d* 밴드와 상호 반응하여 형성한 intermediate level을 통하여 전자가 여기되므로 보다 낮은 에너지를 갖는 긴 파장 영역으로 확대되어서 광응답이 나타남 것으로 생각된다.

그리고 양자 효율은 전극에 조사되는 광자의 수에 대하여 회로에 흐르는 전자의 수로서 정의되며

$$\eta = \frac{J_e/e}{W_\lambda/h\nu}$$

로써 나타낼 수 있다. 여기서 *J<sub>e</sub>*는 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>) *W<sub>λ</sub>*는 입사광의 에너지(W/cm<sup>2</sup>), *h*는 Planck 상수(6.63×10<sup>-34</sup>J·s), *ν*는 *c<sub>0</sub>/λ*로 정의되고, *c<sub>0</sub>*는 진공에서의 빛의 속도(3.0×10<sup>10</sup>cm/s)이다. 이 식으로부터 계산한 양자 효율을 Fig. 9, Fig. 10 그리고 Fig. 11에 나타내었다. 여기에서 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우 340nm 정도의 파장에서 약 3.5% (*V<sub>app</sub>*=0.5V vs. Ag/AgCl)의 효율을 보이며 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우

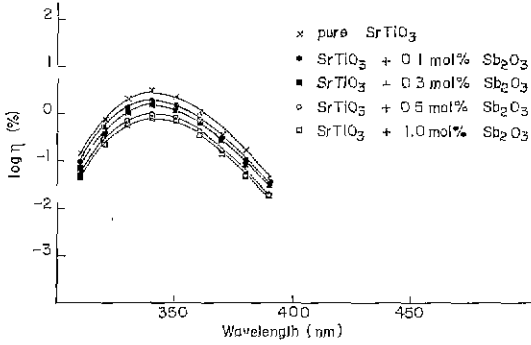


Fig. 10. Quantum efficiencies for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

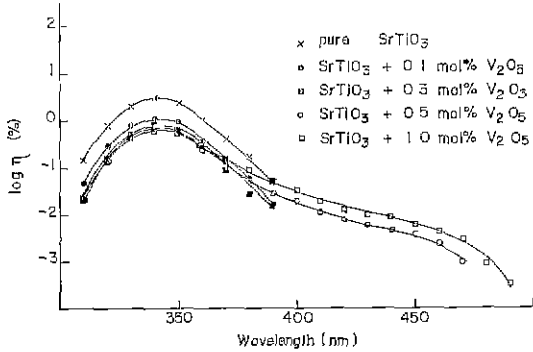


Fig. 11. Quantum efficiencies for SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

는 태양광 중에서 복사량이 많은 가시광 영역의 빛도 효과적으로 이용할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우, 양의 전류가 나타나기 시작하는 onset potential 값과 광전류가 saturation 되는 공급 전위 영역, 그리고 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장이 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 전극의 경우와 일치하였으며, 양자 효율은 340nm 부근에서 약 3.5% ( $V_{app}=0.5V$  vs. Ag/AgCl)이었다.

첨가제를 가한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우는,

1. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우, 광전류는 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우에 비하여 감소하는 경향을 보였으며, 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장은 약 390nm 이었다.

2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우, 광전류는 순수한 경우에 비

하여 감소하는 경향을 보였으나, 광응답이 나타나기 시작하는 빛의 파장은 순수한 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 전극의 경우에 비하여 긴 파장인 약 500nm 까지 이동하였다.

#### REFERENCE

- 1) G. G. Libowitz, "Hydrides for energy storage", Norway Pergamon Press, pp.1(1977)
- 2) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrodes", Nature, 238, 37(1972)
- 3) J. G. Marvroides, et al., "Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO<sub>3</sub> anodes", Appl. Phys. Lett., 28(5) 241(1976)
- 4) M. A. Butler and D. S. Ginley, "Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities", J. Electrochem. Soc., 125(2) 22(1978)
- 5) K. H. Yoon and S. O. Yoon, "Photoeffects in polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes". Jpn. J. Appl. Phys., 23(8) 113(1984)
- 6) K. H. Yoon, et al., "Characteristics of TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes for the photoelectrochemical conversion", J. Kor. Ceram. Soc., 20(4) 356(1983)
- 7) K. H. Yoon and D. H. Kang, "Effects of thickness and dopants on the photoelectrochemical conversion in the polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes", J. Kor. Ceram. Soc., 21(3) 266(1984)
- 8) N. H. Chan, et al., "Nonstoichiometry in SrTiO<sub>3</sub>", J. Electrochem. Soc., 128(8) 1762(1981).
- 9) L. C. Walters and R. E. Grace, "Formation of point defects in strontium titanate", J. Phys. Chem., 28, 239(1967)
- 10) M. S. Wrighton, et al., "Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted photoelectrolysis of water at zero applied potential", J. Am. Chem. Soc., 98;10 2774(1976)
- 11) T. Watanabe, et al., "Photoelectrochemical reaction at SrTiO<sub>3</sub> single crystal electrodes", Bull. Chem. Soc. Jpn., 49(2) 355(1976)
- 12) J. M. Bolts and M. S. Wrighton, "Correlation of photocurrent-voltage curves with flatband potential for stable photoelectrodes for the photoelectrolysis of water", J. Phys. Chem., 80(24) 2641(1976)
- 13) M. A. Butler, "Photoelectrolysis and physical pro-

- erties of the semiconducting electrode  $WO_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **48**(5) 1914(1977)
- 14) J.H.Kennedy, et al., "Photoactivity of polycrystalline  $\alpha-Fe_2O_3$  electrodes doped with group IV A elements", *J. Electrochem. Soc.*, **128**(31) 2371(1981)
- 15) H.U.Hartlein, "The semiconductor/electrolyte interface; potentials, charges and carriers", *Electrochim. Acta.*, **13**, 1255(1968).
- 16) Y.Matsumoto, et al., "Visible light response of polycrystalline  $TiO_2$  electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127**(10) 2148(1980)
- 17) A. Monnier and J. Augustinski, "Photoelectrolysis of water; Photoresponses of Ni, Cr. and Zn-doped polycrystalline  $TiO_2$  electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127**(7) 1576(1980)
- 18) R.C.Evans, "An introduction to crystal chemistry", Cambridge Univ. Press, 2nd ed., pp.21 (1964).
- 19) M.Matsumura, et al., "Photoelectrolysis of water under visible light with doped  $SrTiO$  electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **130**(2) 326(1983).