

침액 코오팅 방법에 의한 TiO_2 박막의
제조와 광전기 화학전극의 응용에 관한 연구

Preparation of TiO_2 Film by the Dip-Coating Method and its Application
to Photoelectrochemical Electrodes

정 현 채 * 안 병 두 *** 김 기 선 **
Hyun Chai Jung Byung Doo Ahn Ki Sun Kim

ABSTRACT

Preparation of TiO_2 Film by the Dip-coating Method and its Application to photo-electrochemical Electrodes.

TiO_2 film of n-type semiconductor has been of great interest as a material for solar energy conversion.

For its practical application, the dip-coating method has been applied to prepare TiO_2 (anatase) film on the nesa glass substrate. Films up to about $1.8\mu m$ in thickness can be obtained by repeating the operation, dipping \rightarrow pulling up \rightarrow drying \rightarrow heating at $500^\circ C$ for 10 minute.

Heating temperature at $500^\circ C$ was adopted to convert TiO_2 gels into TiO_2 crystal-line films. The TiO_2 films showed the maximum photocurrent ($14mA/cm^2$) at the film thickness of about $1.8\mu m$. It was also found that the additional heating at $500^\circ C$ for about 20 minutes improved remarkably the photocurrent of the TiO_2 films.

1. 서 론

출발용액으로서 금속알콕시드 용액을 사용한 금속, 플라스틱, 유리, 세라믹스와 같은 기판의 침액 코오팅은 오늘날 대단한 관심을 모으고 있다. 이 방법에 의해 만들어진 박막은 광학적 1) 촉매적 성질을 변화시키는데 매우 유용하다는

것이 알려져 있다. 금속알콕시드 용액을 이용한 침액 코오팅법은 비교적 낮은 온도에서 매우 큰 표면을 쉽게 코오팅할 수 있다. 침액 코오팅된 산화물 박막의 중요한 특성중의 하나는 가열온도가 적당치 않거나 가열시간이 충분히 길지 않을 때는 박막이 다공성이 된다는 것이다. 이것은 $SnO_2 - Sb_2O_3$, $In_2O_3 - SnO_2$ 박막과 같은 전기 전도성 박막일 경우 문제로 대두되는데, 그 이유는 박막의 전도도가 보다 더 조밀한 박막에서 예상했던 것보다 더 낮기 때문이라고 발표되었다. 2)

* 정회원 : 경희대 화학과

** 정회원 : 경희대 화학과 대학원

*** 정회원 : 화학과 대학원

그러나 촉매로 이용할 때 이 다공성은 오히려 장점이 되는데, 그것은 더 큰 유효표면적을 갖게 되기 때문이다. 이것은 TiO₂ 광촉매 박막에서 볼 수 있는데 광촉매 효과는 빛에 노출되는 반도체 표면에서 물의 분해에 의해 생성되는 수소의 방출 현상이다. TiO₂ 전극은 처음 후지시마와 혼다³⁾에 의해 수소발생전지에 처음으로 사용되었다. 사용한 전극은 티타늄판을 고온 가열시킨 것으로 티타늄판 크기의 제한성 및 광분해 효율과 비용문제로 활발한 연구를 하는데 제약을 받았다. 그래서 졸-겔법에 의한 저온 코오팅에 의해 전극 표면적의 문제와 광분해 효율 문제를 해결하고자 한다.

2. 이 론

2.1 침액 코오팅 박막의 제조

금속 알콕시드 용액을 사용한 침액 코오팅 박막의 제조는 다음과 같은 특징에 의해 결정된다.⁴⁾

첫째, 얇은 박막두께

두께 0.05 μm-0.2 μm인 매우 얇은 박막은 기판의 침적, 끌어올림과 가열로 구성된 한번의 코오팅 과정으로 만들어 진다.

둘째, 묽은 용액사용

기판에 견고하게 부착하는 균일한 코오팅 박막을 만들기 위하여 상대적으로 묽은 용액을 사용한다.

셋째, 낮은 점도에서의 용액사용

1~6 centipoise의 낮은 점도 범위를 갖는 알콕시드 용액에 기판을 침적시킨다. 이 점도 범위는 유리섬유 뽑기에 적합한 10 poise 이상의 점도와 비교하여 매우 낮다.

넷째, 기판에 부착하는 코오팅 박막과 기판사이의 약한 접착에 기인한다.

코오팅 박막의 두께는 금속 알콕시드 용액으로부터 기판의 끌어올림 속도와 용액속에 있는 금속 알콕시드 농도의 적합한 조합을 취함

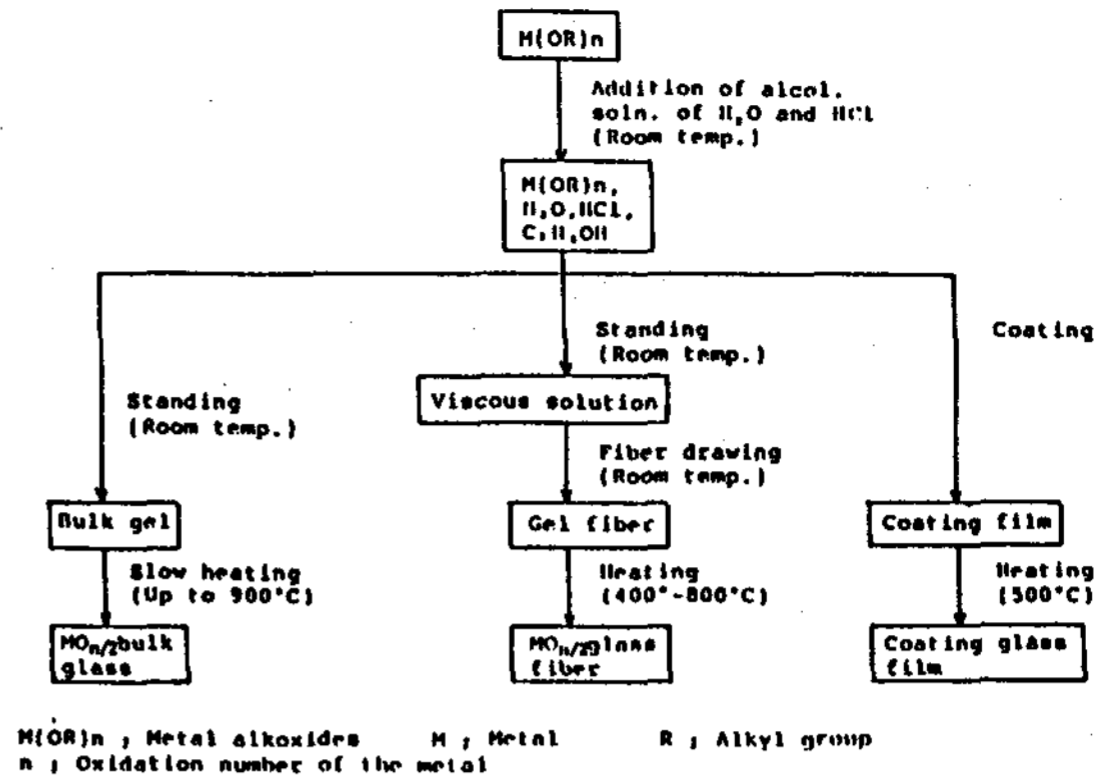


Fig. 1 Block diagram of the formation of shaped glasses from metal alkoxide

으로써 조절할 수 있다. Yang⁵⁾ 등은 침액 코오팅에 의한 Styrene, 톨루엔 용액 등의 코오팅 박막의 제조에서 박막층의 두께 t 와 끌어올림 속도 u 사이에 다음과 같은 관계식을 정립하였다.

$$t = J \xi \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0} \right)^{0.84} \left(\frac{\eta u}{g \rho_s} \right)^{1/2}$$

ξ : ρ_s / ρ_p

t : 박막 두께

J : 흐름 속도

ρ_s : 용매의 밀도

ρ_p : 중합체의 밀도

η : 용액의 점성도

η_s : 용매의 점성도

η_0 : $\eta = \eta_s + \eta_0 C_p^\alpha$

C_p : 중합체의 무게농도

u : 끌어올림 속도

g : 중력 가속도

이때의 끌어올림 속도는 $t \propto u^{2/3}$ 관계로 근사적으로 예측할 수 있다. 침액 코오팅된 산화 티탄박막의 중요한 특징중의 하나는 가열온도가 충분히 높지 않거나 가열시간이 충분하지 않을 때 박막이 다공성이 된다는 것이다. 이 다공성

성질은 더 큰 유효표면적을 가지므로 광촉매 박막에 이용할 수 있다. 이와같은 방법을 이용한 덩어리(판상 및 봉상), 섬유 그리고 코오팅 박막을 제조하는 졸-겔법의 개요는 Fig.1에 나타내었다.

2.2 광전기 화학전지에 사용된 TiO₂ 박막의 성질

반도체 전극의 실용적인 이용으로서 n형 TiO₂ 전극에 빛을 쬐이면 물로부터 산소가 발생되는 것으로부터 광전기 분해에 의해 산소와 수소를 얻을 수 있음을 제시하였다.⁶⁾ TiO₂ 전극의 표면에 TiO₂의 금지대폭에 해당하는 3.2 eV보다 단파장의 광을 조사하면 외부회로를 통하여 전기가 흐르게 된다. 이때 사용하는 대전극을 백금으로 한다면 TiO₂ 전극 표면에서는 산소가 나오며 백금전극에서는 수소가 발생하게 된다. 빛의 조사에 의한 물의 광전해 반응은 다음과 같다.

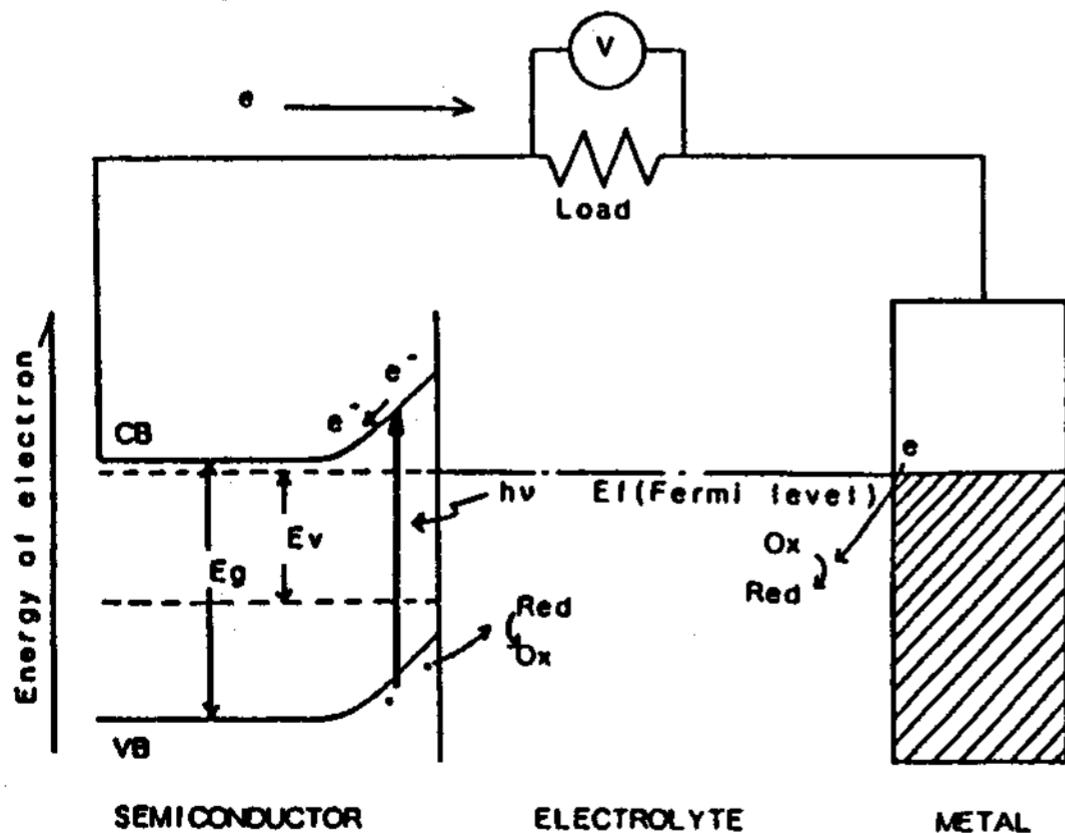
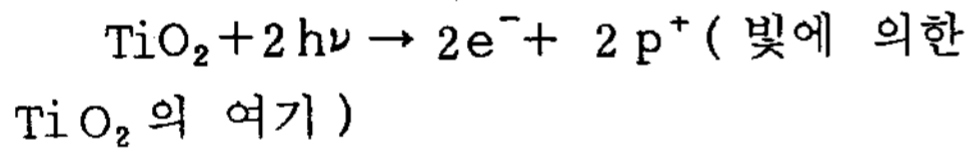
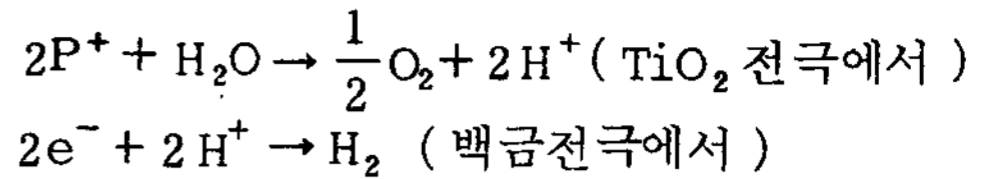
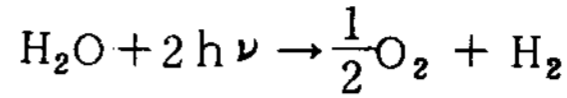


Fig. 2 General view of the cell energetics and redox chemistry for n-type liquid junction cell in the conversion of light to electricity



전반응은



TiO₂ 반도체 광전극과 금속 대전극을 산화-환원계가 있는 전해질 용액에 넣어 반도체 전극-전해질의 접촉면을 이루는 경우를 Fig.2에 나타냈다.^{7,8)}

금지대 폭의 에너지에 해당하는 파장보다 단파장의 빛이 반도체에 흡수되면 전자정공쌍이 생긴다. 반도체 표면에서 생성된 이와같은 쌍은 공간전하층 중의 전장에 의해 분리되어 전도대 중의 전자는 반도체의 Bulk로 이동되어 외부회로를 통하여 대전극까지 이동하여 나간다. 전극 표면의 정공은 산화종 Red와 반응하게 되어, 산화반응이 일어나 산화체 Ox가 된다. 외부회로를 통하여 금속대전극에 도달한 전자는 또다른 화학종 Ox와 반응하여 Red로 된다. 이때 흐르는 전류의 크기는 전극 표면에서의 산화-환원 반응과 전자 수율에 의해 결정되며 전체적인 수율은 광전압과 광전류값에 대한 쪼여준 빛에너지의 비율로 나타나게 된다.⁹⁾

3. 실험 및 방법

3.1 TiO₂ 박막의 제조

TiO₂ 박막은 네사(nesa) 박막이 코오팅된 현미경용 슬라이드 유리 기판을 Ti(i-OC₃H₇)₄, H₂O, C₂H₅OH, HCl 용액에 침적 코오팅하여 제조하였다.

출발 알콕시드용액의 조성성분 비율을 Ti(i-OC₃H₇)₄: H₂O:C₂H₅OH:HCl = 1:1:8:0.08의 몰비로 취하였다. 0.1 mol Titanium isopropoxide와 0.4 mol 무수에탄올을 실온에서 교반시키면서 혼합시켰다. 0.4 mol 무수에탄올, 0.1 mol 물과 0.008 mol 염산을 혼

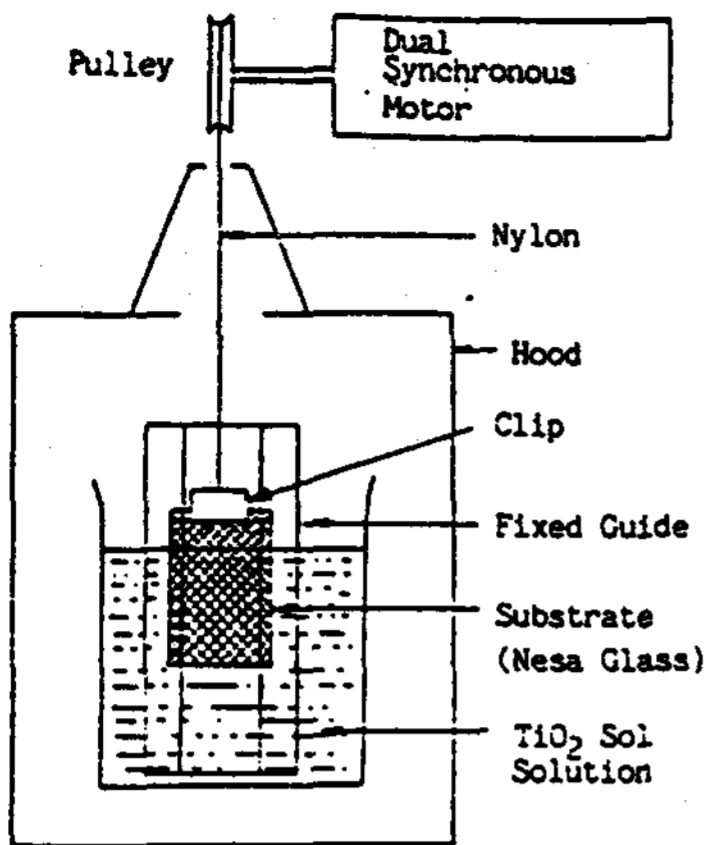
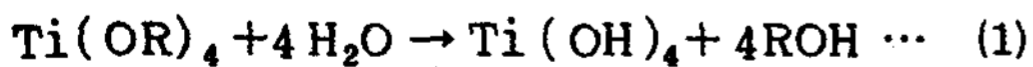


Fig. 3 Representation of the dip-coating apparatus

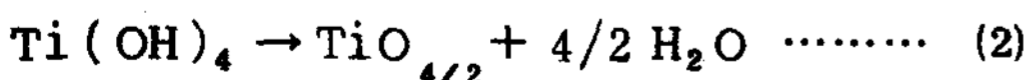
합시켜 만든 용액을 0°C에서 앞서 만든 용액에 뷰렛으로 서서히 적하시키면서 교반하여 혼합된 용액을 실온에서 약 7분간 가수분해 시켰다. 이렇게 하여 만들어진 졸 용액에 네사 유리 기판을 약 2분간 침적시켜 방치시킨 후 1초에 약 0.15 mm의 일정한 속도로 끌어올렸다. 이때의 실험장치를 Fig.3에 나타냈다.

박막 두께가 약 1.8 μm 되도록 한 후 500°C에서 약 30분간 가열하여 박막을 견고하게 하였다. 이때에 만들어진 박막은 anatase 구조가 되며, 500°C보다 높은 온도로 가열하면 rutile 구조 10)가 되며 기판이 녹는 현상이 일어나게 된다. Titanium isopropoxide로부터 TiO₂로의 완전한 중합반응에서 가수분해반응 (1), 중합반응 (2), 알짜반응식 (3)은 다음과 같다.

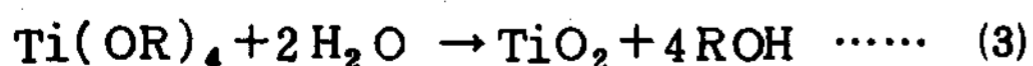
(가수분해반응)



(축중합반응)



(알짜반응식)



3.2 네사박막의 제조

네사박막은 유리기판과 TiO₂ 박막사이에 코

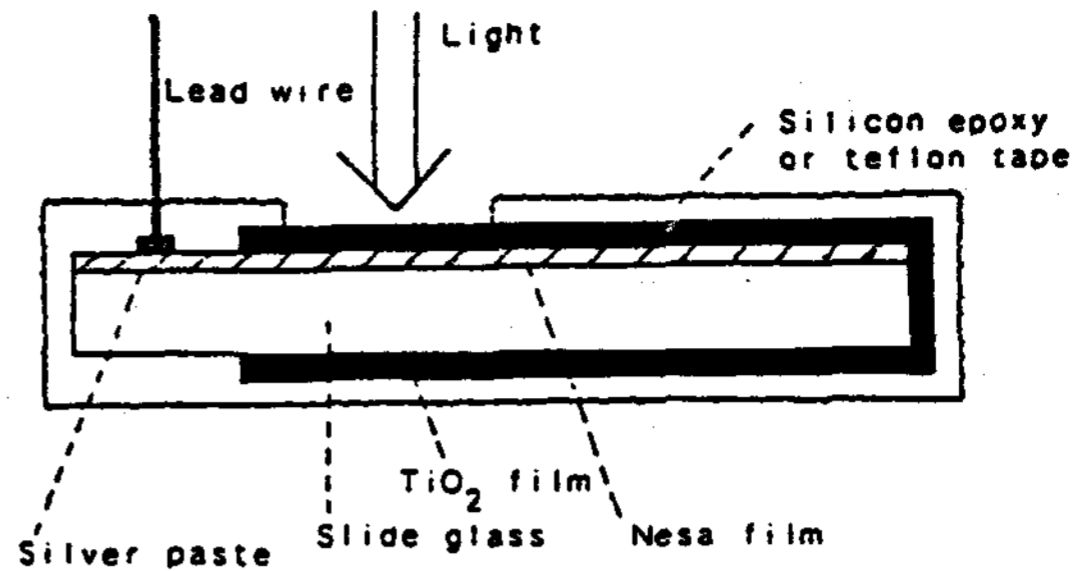


Fig. 4 Cross-sectional view of the TiO₂ film coated on the nesa glass substrate

오팅시켜 전기전도체의 역할을 하는 박막이다. 11) 0.7 mol SnO₂ 와 1 mol % Sb₂O₃를 알코올에 녹여 분산용액을 만들었다. 유리기판을 400 - 500°C로 가열하고 이 용액을 유리기판 위에 스프레이시켜 Sb₂O₃로 도핑된 SnO₂ 네사 박막을 만들었다. 이때의 두께는 1 μm로 하였다. 네사 필름 위에 코오팅된 TiO₂ 전극의 단면도는 Fig.4에 나타냈다.

3.3 TiO₂ 박막 전극의 광전류 측정

TiO₂ 박막의 광전기 화학적 성질을 측정하기 위해서 0.05 mol H₂SO₄ 용액에서 실험을 진행하였다. 75×25 mm 크기의 TiO₂ 광전극과 40×20 mm의 Pt대전극을 전해질 용액에 담그고 실험하였다. 500 W 크세논 전구로 전해질에 들어있는 TiO₂ 전극에 조사하여 이때에 발생하는 전기적 성질을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

침액 코오팅법에 의해 TiO₂ 박막을 만드는 실험에서 실험실의 환경조건이 상당히 중요하다. TiO₂ 졸 용액을 합성할 때 실험온도가 30°C 이상이면 졸용액이 겔상태로 아주 빨리 진행하기 때문에 낮은 온도에서 실험을 진행시켰다. TiO₂ 졸 용액은 약 10시간 동안 2~3 Centipoise의 낮은 점도를 나타내므로 10시간 이내에 실험을 완결시켰다. TiO₂ 졸 용액의 시간

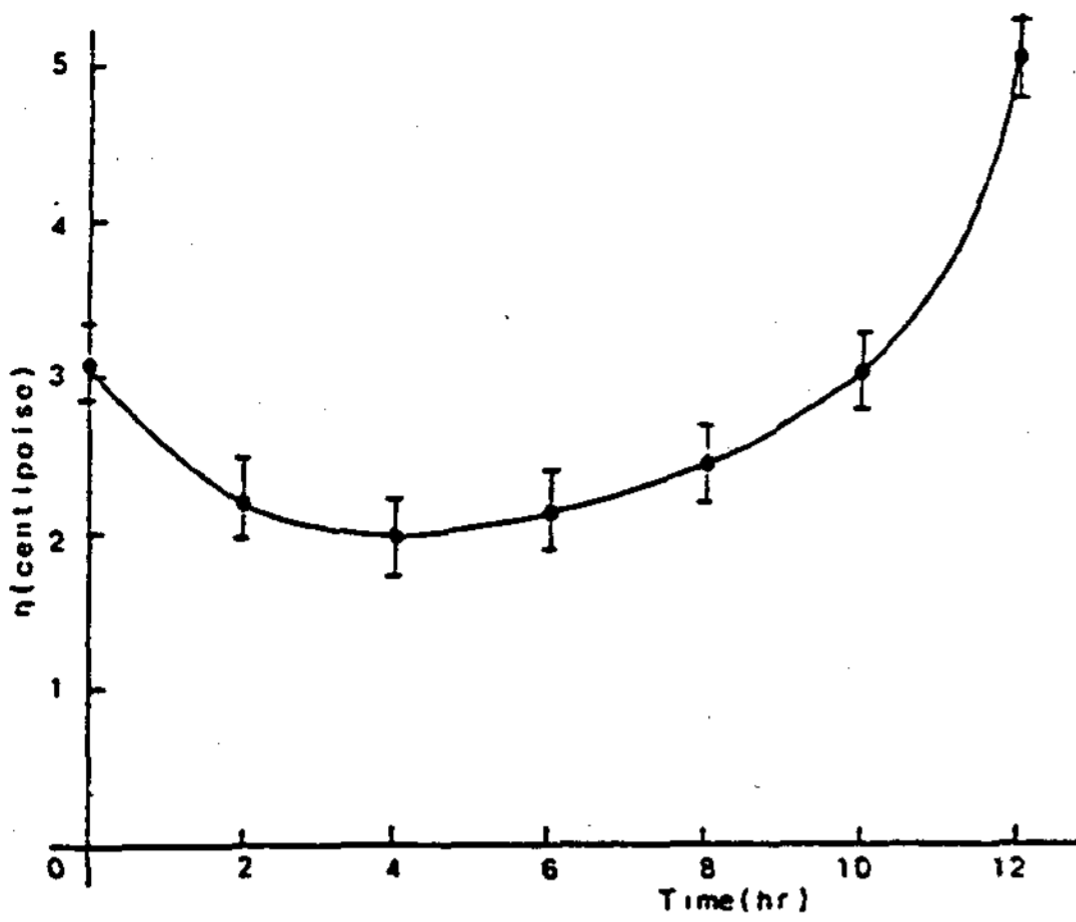


Fig. 5 Variation of the viscosity of $Ti(i-OC_3H_7)_4$ solution at $20^\circ C$

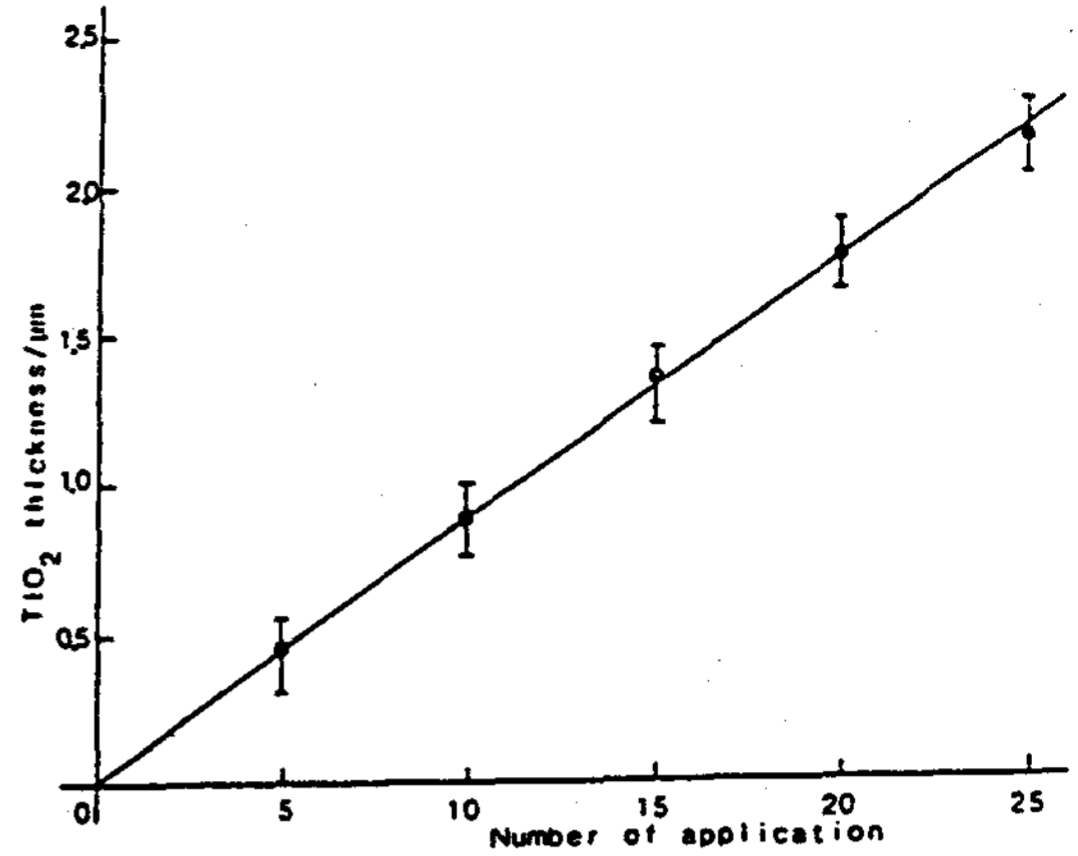


Fig. 6 Film thickness versus number of applications for TiO_2 films in the dip-coating technique

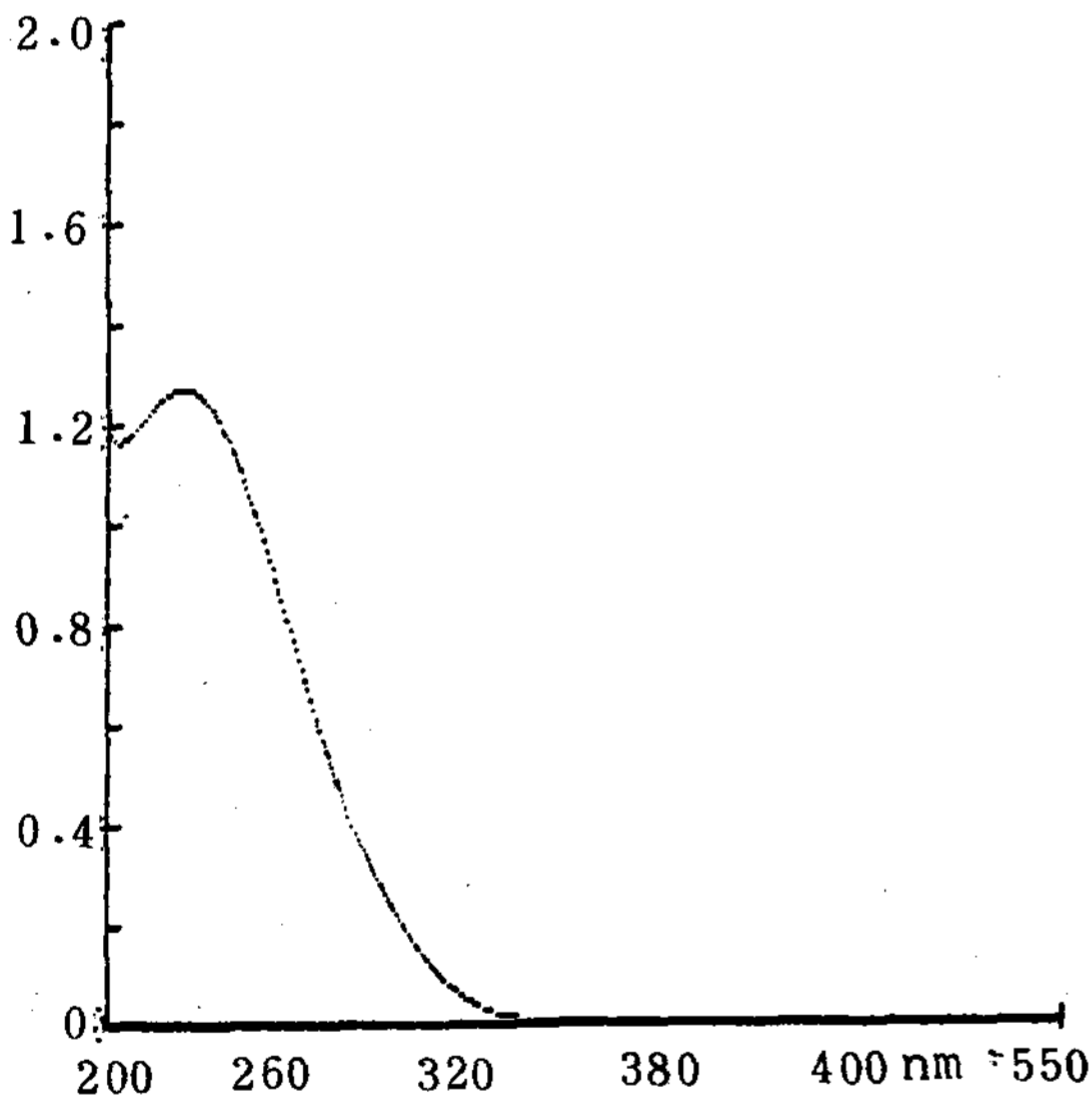


Fig. 7 UV absorption spectra of $Ti(i-OC_3H_7)_4-H_2O-C_2H_5OH-HCl$ in C_2H_5OH solution

에 대한 점도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 이 용액은 합성후 약 4시간 동안은 가수분해 반응에 의해 점도가 감소하고 그 이후로는 축중합 반응에 의해 점성도가 증가함을 예측할 수 있다. 본 실험에서는 2~3 centipoise의 점성도에서 실험하였기 때문에 박막의 두께를 일정하게 증가시킬 수 있었다. 높은 점도에서는

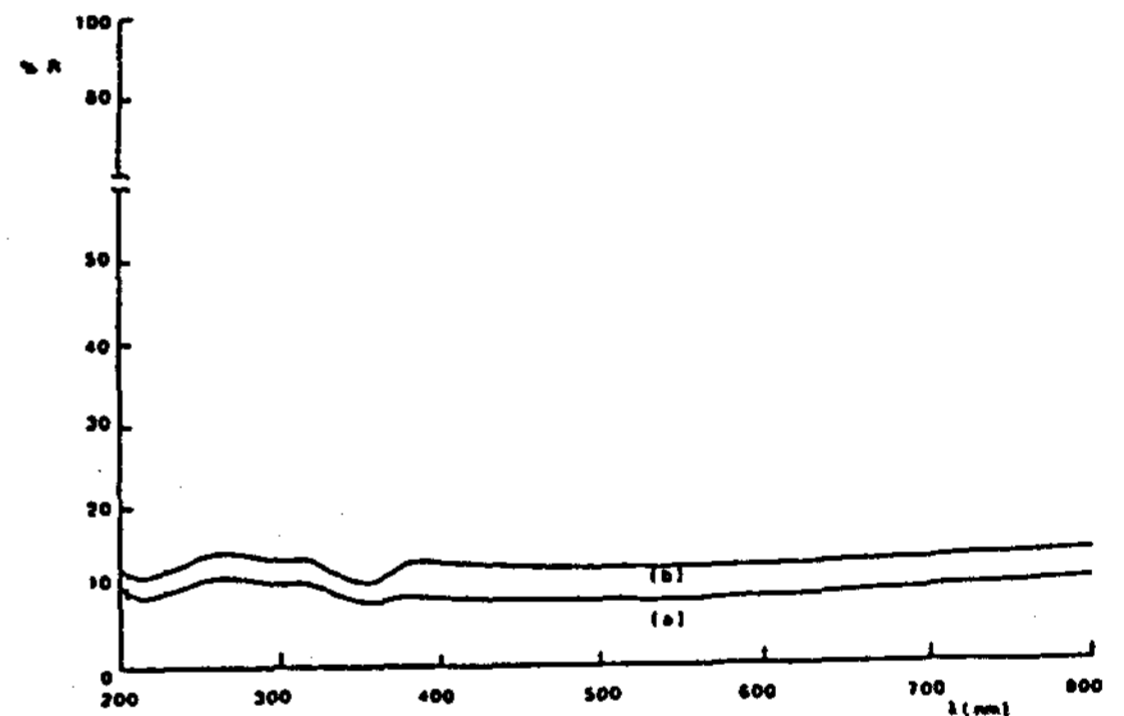
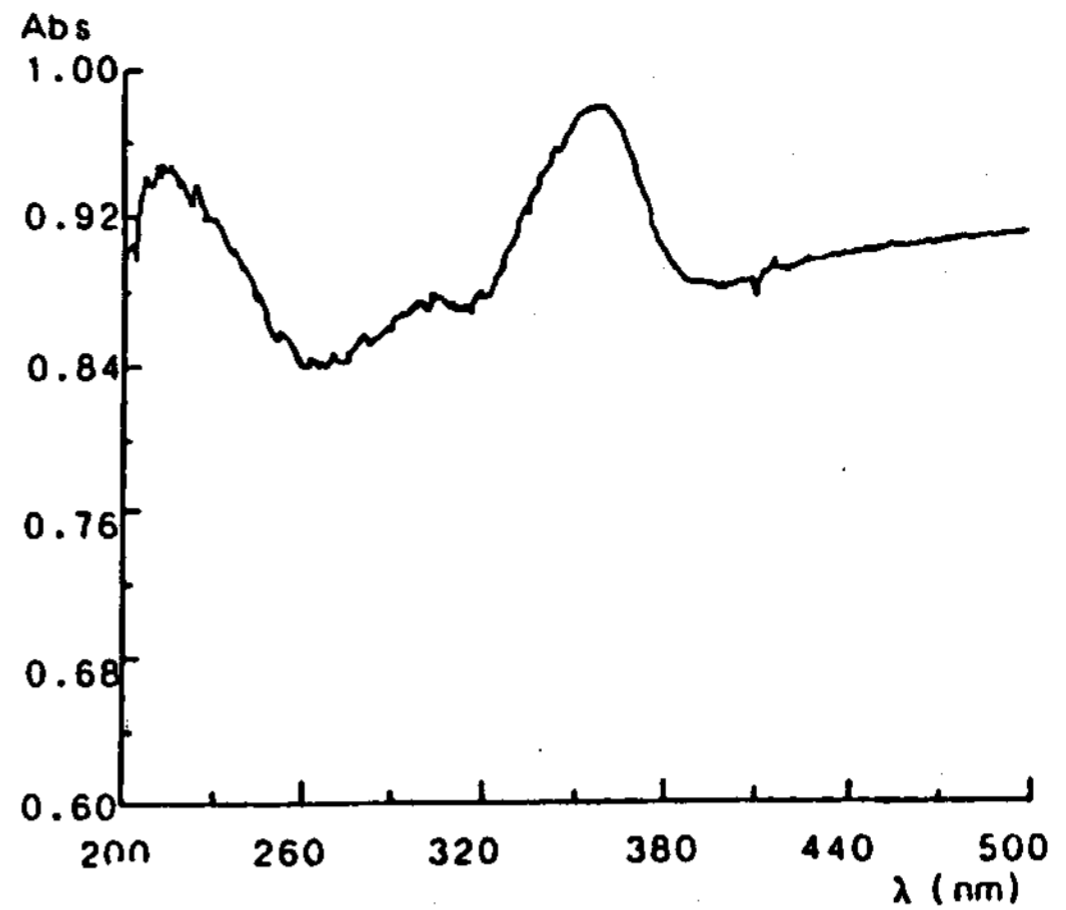
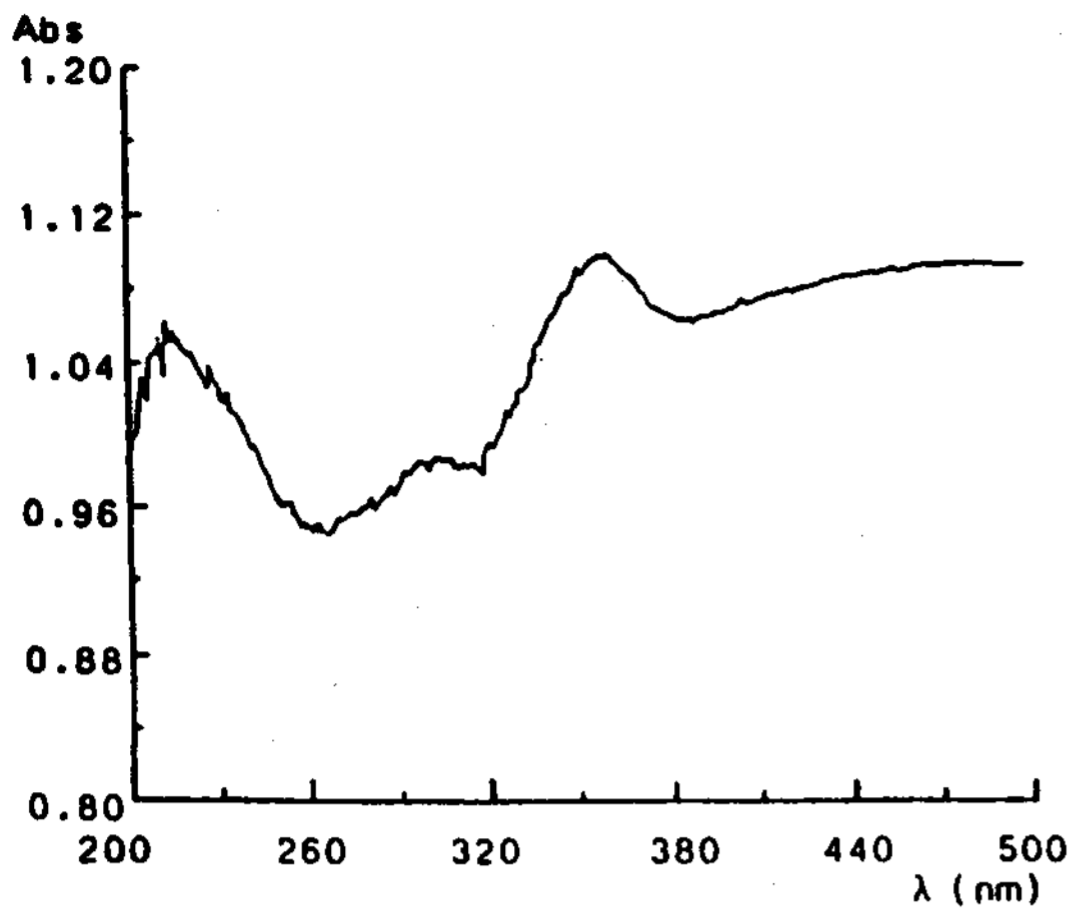


Fig. 8 Optical reflectance spectra of the TiO_2 films:
(a) coated on nesa glass substrate
(b) coated on slide glass substrate

박막에 균열같은 흠이 보이거나 기판에서 박막이 분리되는 등의 결함을 나타내었다. 코오팅 과정의 반복횟수에 대한 박막의 두께 변화를 Fig.6에 나타내었다. 졸 용액에서 기판을 0.15 mm/sec 의 속도로 끌어올릴 때, 한번의 코오팅 과정에 약 $0.08 \sim 0.09 \mu\text{m}$ 로 박막 두께가 증가한다. TiO_2 졸 용액의 자외-가시선 스펙트럼 (Fig.7) 및 산화티탄 코오팅 전극의 반사율 스펙트럼과 흡수 스펙트럼을 Fig.8과 Fig.9에



(a) coated on nesa glass substrate

(b) coated on slide glass substrate

Fig. 9 Optical absorption spectra of the TiO₂ films

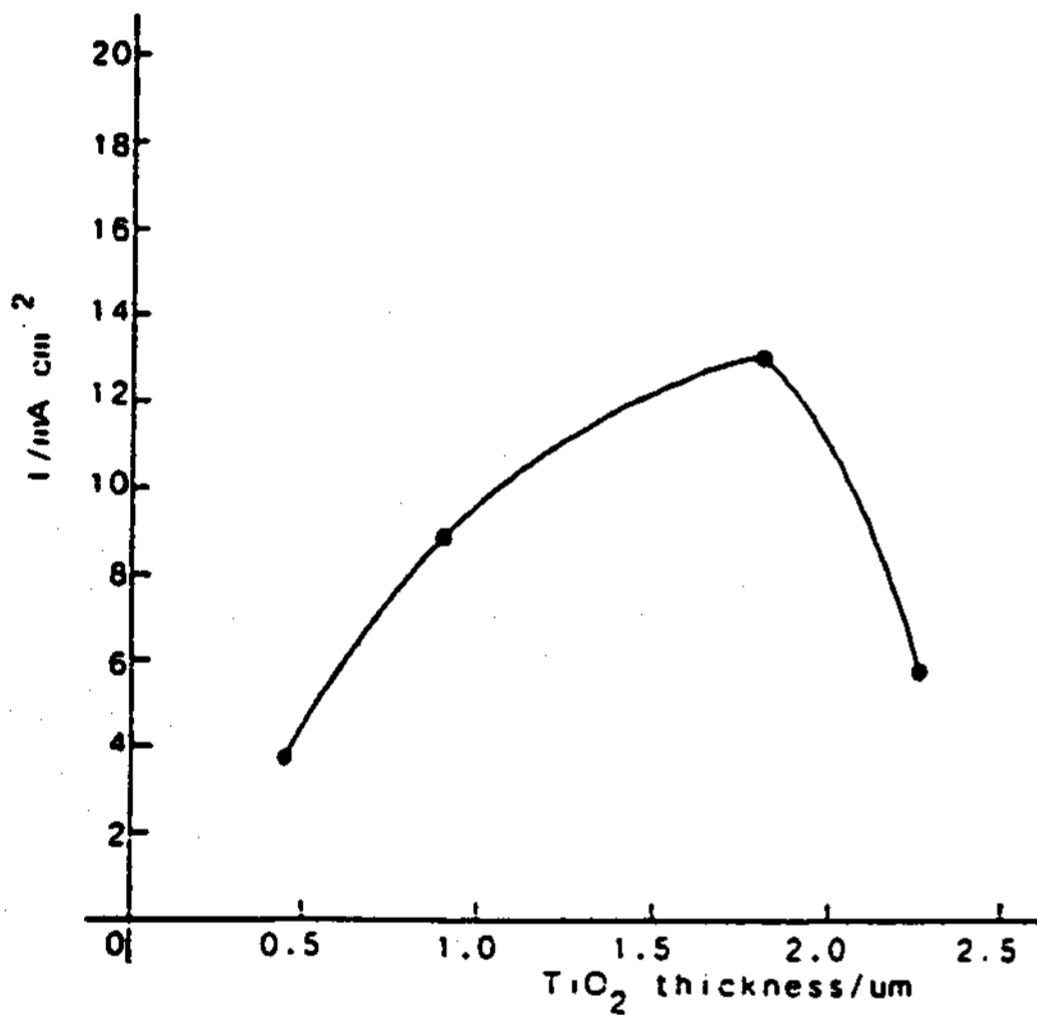


Fig. 10 Variations of photocurrent with the TiO₂ film thickness at the bias potential of 1.5V

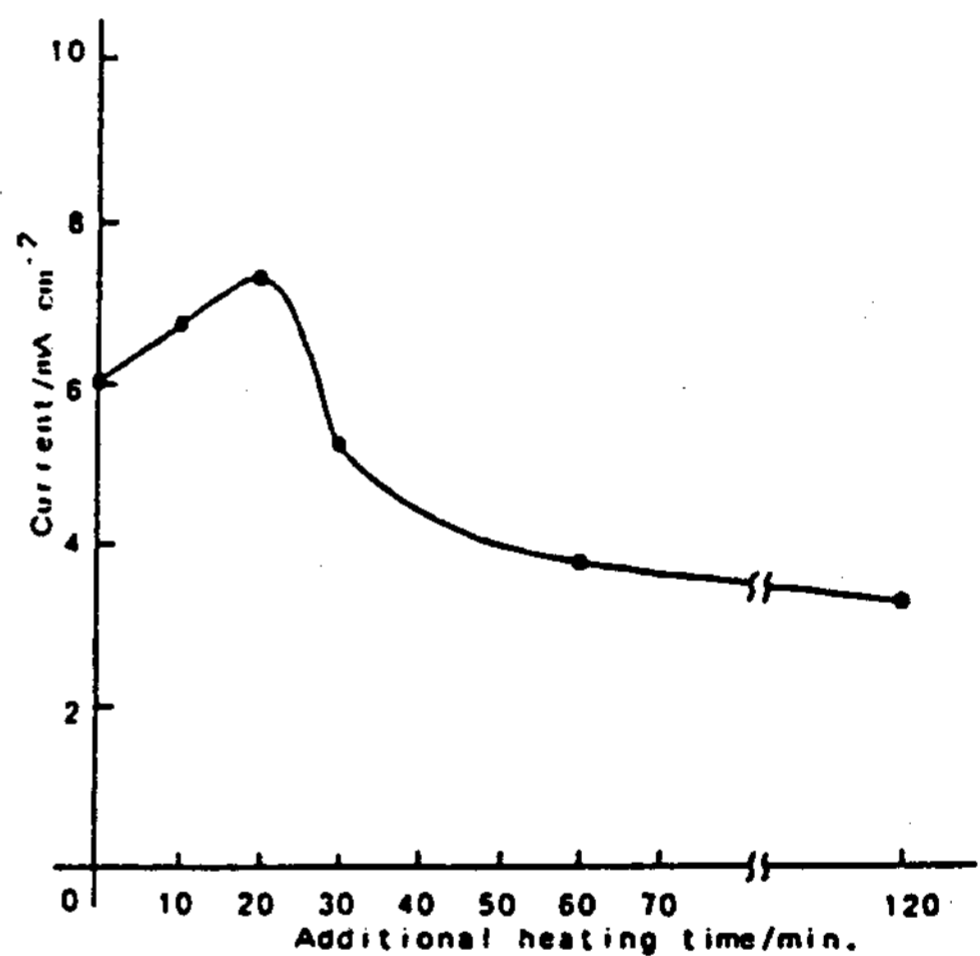


Fig. 11 Variations of photocurrent of TiO₂ film electrode with additional heating time at the bias potential of 1.0V

나타내었다. 네사박막이 코팅된 TiO₂ 박막 전극이 현미경용 유리기판에 코팅된 전극보다 흡수도가 큼을 알 수 있었다. 금지대 폭이 3.2 eV(387 nm)인 TiO₂ n형 반도체전극의 흡수 스펙트럼에서 광전기 발생에 필요한 단파장 영역에서 흡수율이 최대값을 나타내었다. 200~800 nm사이의 스펙트럼 영역에서 흡수도가 컸으며 특히 TiO₂ 금지대 폭인 387nm보다 단파장의 흡

수도가 크므로 단파장의 빛을 조사하면 금지대 폭에너지 보다 큰 광에너지를 흡수할 수 있음을 보였다. 370~390nm의 흡수끝은 TiO₂의 금지대폭에 해당한다. TiO₂ 박막 두께변화에 대한 광전류 변화의 결과를 Fig.10 2) 12)에 실었다. 박막 두께가 약 1.8 μm가 되었을때 최대 전류가 발생하였으며, 박막 두께가 더 증가함에 따라서 광전류는 감소하였다. 부가 가열

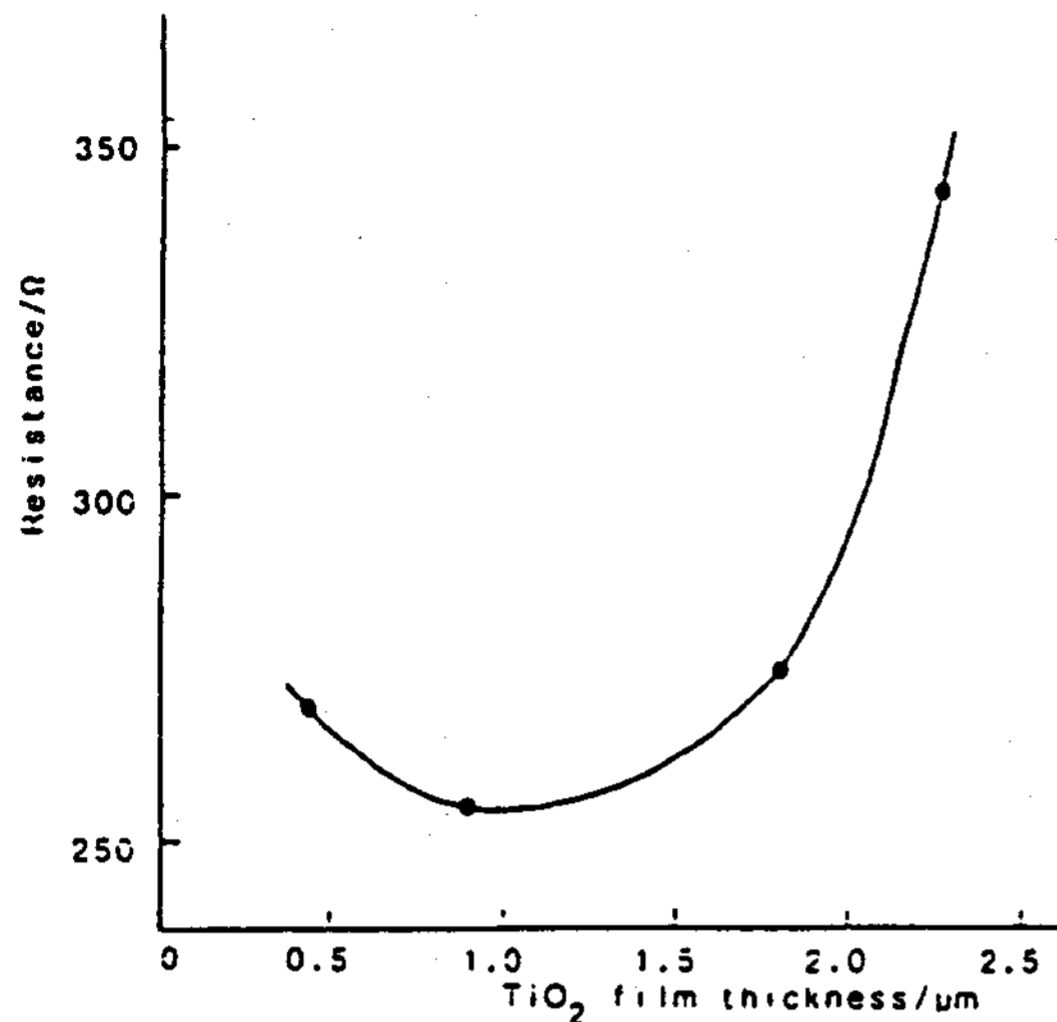


Fig. 12 Variations of resistance of TiO_2 film electrode with the film thickness

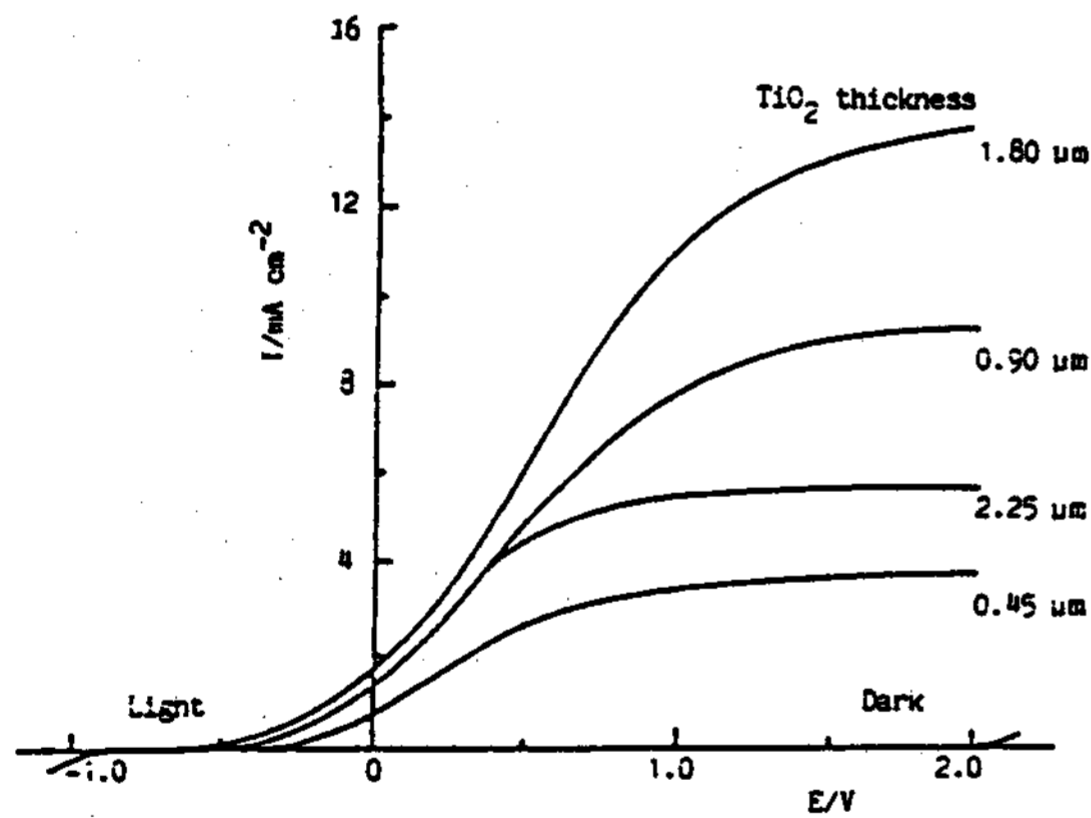


Fig. 14 Photocurrent-Potential curves of TiO_2 coating films for a number of different thicknesses prepared by the sol-gel method

시간에 대한 TiO_2 박막 전극의 광전류 변화 결과를 Fig. 11(12) 13)에 나타내었다. 부가 가열 시간을 20분으로 하였을 때 최대 광전류가 흘렀으며, 20분 이상으로 하였을 때 광전류가 감소하였다. TiO_2 박막 두께에 따른 저항의 변화를 Fig. 12(12)에 나타내었다. 두께가 $1.8 \mu\text{m}$

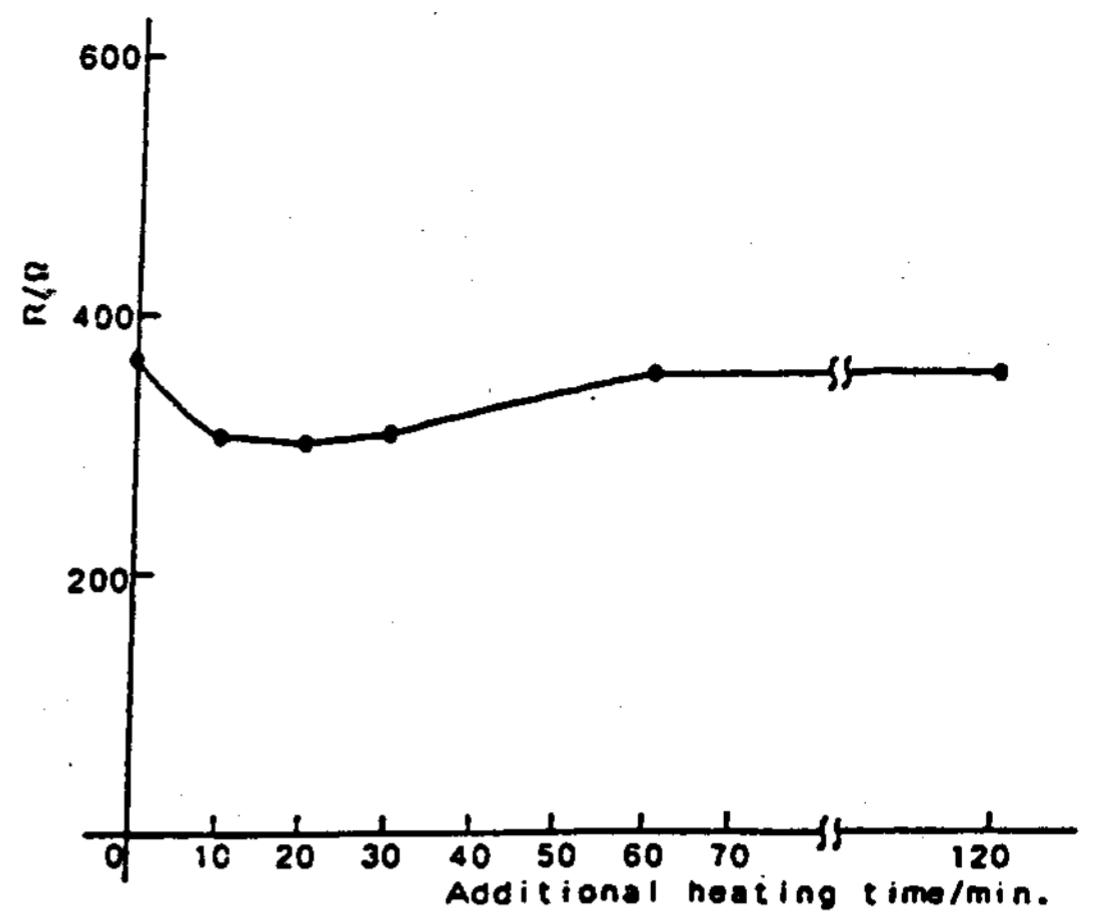


Fig. 13 Variations of resistance of the TiO_2 film electrode with the additional heating time

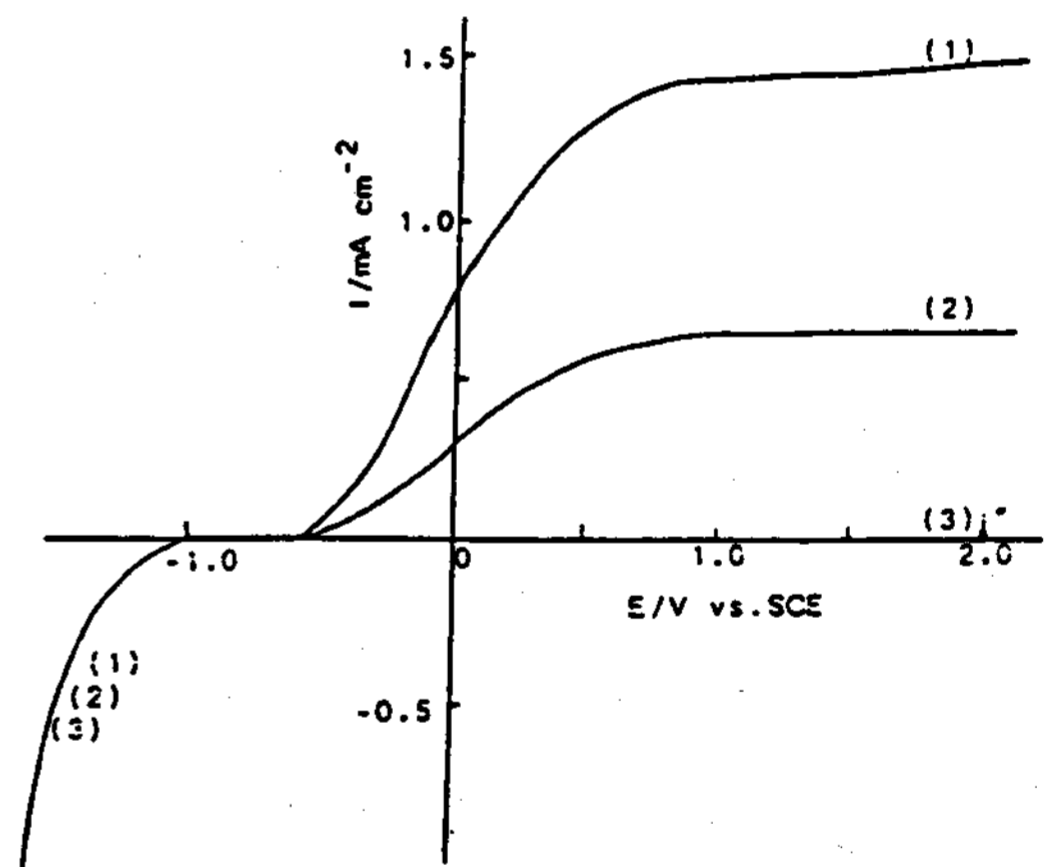


Fig. 15 Current-voltage curves for TiO_2 (rutile) n-type semiconductor. A single crystal wafer of n-type TiO_2 was used after treatment at 700°C and at $10^{-4} - 10^{-5}$ torr for roughly 4h to increase the conductivity of the crystal.

1. Relative intensity of irradiation, 100%
2. Relative intensity, 50%
3. Without irradiation

까지는 저항이 감소하였으나 1.8 μm 이상의 두께에서는 현저하게 저항이 증가하였다. 부가 가열시간에 대한 TiO₂ 박막 전극의 저항 변화를 Fig.13에 나타내었다. 부가 가열시간이 20분 일때 최저 저항이었으며, 이것은 부가 가열시간이 20분 일때 최대 광전류가 흐르는 것과 일치하는 결과를 보였다. 0.05 moldm⁻³ 황산용액에서 측정된 TiO₂ 박막 전극에 대한 광전류-전압곡선을 Fig.14에 나타내었다. 최대 광전류는 2.0 V에서 약 15 mA 정도로 이것은 단결정 및 다결정의 TiO₂ 전극으로 부터 얻어지는 광전류보다 높았다. 광전 효과를 비교하기 위해서 단결정 산화 티탄전극을 사용한 광전류 전압곡선을 Fig.15에 나타내었다.

5. 결 론

이상과 같은 실험결과 및 고찰로 부터 침액 코오팅법에 의한 TiO₂ 박막제조와, 전극의 광화학적 특성을 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TiO₂ 졸 용액 제조시 온도가 30°C 이상이 되면 겔상태로 변하므로 그 이하에서 실험이 가능하다.
- 2) TiO₂ 졸 용액 제조시 성분이 되는 용액을 빠르게 혼합시키면 겔 상태로 갑자기 변하거나 불투명한 졸 용액이 되므로 한방울씩 적하시켜야 투명한 졸 용액을 얻을 수 있다.
- 3) TiO₂ 겔 박막을 500°C에서 가열하면 anatase 구조가 되며 그 이상에서는 rutile 구조가 되고 기판이 녹게 된다.
- 4) TiO₂ n형 반도체의 금지대 폭보다 큰 광 에너지를 조사하여야 광전류가 발생하는데 이 금지대 폭보다 단파장인 361nm에서 최대 흡수율을 나타내었다.

5) TiO₂ 박막 두께가 1.8 μm 일 때 최대 광전류 14 mA/cm²의 전류가 발생하고 최저 저항을 보이므로 효율적인 두께는 1.8 μm이다.

6) 부가 가열시간이 20분인 TiO₂ 박막 전극이 최대 광전류가 발생하고 저항이 최저이다.

REFERENCES

1. S.P. Mukherjee and W.H. Lowdermilk, J. Non-Crystal Solids, 48, 177 (1982).
2. S. Sakka, Transactions of the Indian Ceramic Society, Vol.46 (1) Jan.-Feb. (1987).
3. A. Fujishima and K. Honda, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 44, 1148 (1971).
4. S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan, 61, 376 (1983).
5. C. Yang, J. Josefowicz and L. Alexandru, Thin Solid Films, 74, 117 (1980).
6. A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972)
7. M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 101, 303 (1979).
8. J. Bardeen, Physical Review, 71, 717, 727 (1947).
9. K. Rajeshwar, P. Singh and J. Dubow, Electrochimica Acta, 23, 1117 (1978).
10. T. Yoko, K. Kamia and A. Yuasa, Res. Rep. Fac. Mie Univ., 12, 41 (1987)
11. T. Yoko, K. Kamia and A. Yuasa, The Chem. Soc. Japan, 11, 1946 (1987).
12. T. Yokoo, K. Kamiya and S. Sakka, Denki Kagaku, 54, 284 (1986)
13. J.J. Kelly R. Memming, J. Electrochem. Soc., 129, 730 (1982)