

TiO₂ 박막의 광전기 화학반응에 의한 H₂의 제조

정 현 채 · 김 기 선 · 남 승 영 · 선 경 호 · 윤 대 현

경희대학교 부설 태양에너지 연구소

H₂ production by photoelectrochemical reaction of TiO₂ thin film

Jung, Hyun Chai · Kim, Ki Sun · Nam, Sung Young · Sun, Kyung Ho
Yoon, Dai Hyun

KyungHee Univ. Institute of Solar Energy

요 약

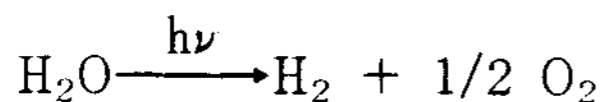
TiO₂ 박막을 물에 담그고 빛을 조사하였을때의 물의 광전기화학적 분해현상을 관찰하였다. TiO₂ 박막은 스프레이법에 의해 SnO₂ 네사글라스를 만들고 이 네사글라스 위에 딥-코팅법을 이용하여 TiO₂ 박막을 코팅하였다. 다양한 두께의 TiO₂ 박막의 I-V 특성을 조사하였고 SEM에 의해 그 표면 상태를 알아 보았다. 필름의 두께가 1.8 μm 일때 광전기 전류가 최대로 나타남을 볼 수 있었다. TiO₂ 박막을 산성 수용액 (pH=1)에 담그고 Xe-램프를 광원으로 하여 광전기 화학반응에 의한 물의 광 분해에 의해 산소및 수소 가스가 발생함을 볼 수 있었다.

ABSTRACT

Photoelectrochemical decomposition of water by the irradiation of light to the TiO₂ thin film soaked in water was observed. The TiO₂ thin film was coated on top of SnO₂ nesa glass by use of spray method and of dip-coating method. The spray technique of SnO₂ nesa film production and dip-coating technique of TiO₂ thin film preparation on top of the SnO₂ nesa film were discribed briefly. TiO₂ film appearance was observed by SEM and I-V characteristic curve were measured for the various thickness of TiO₂ film. The film Thickness 1.8 μm showed the maximum photoelectric current. Xe-lamp was used as light source for the photoelectrochemical reaction of thin film TiO₂ in acidic water(pH=1)

1. 서론

1970년대 말을 전후하여 태양에너지를 광전기화학적 에너지로 전환시키는 광전기화학에 대한 관심이 높아졌다. 그 이유는 몇 차례에 걸친 석유 파동으로 인하여 에너지 대체 문제를 연구하게 되었고 새로운 에너지원을 개발하여 석유에너지 대신 쓰고자 하는 것과 공해 문제에 대해서도 걱정을 하지 않아도 되는 깨끗한 에너지를 찾고자 하는 필요성 때문이었다. 이러한 연구중의 하나로 가시광선을 이용한 유도광 산화환원반응과 산화환원 촉매에 의한 에너지 생성연구^{1,2,3}와 광전기화학적(PEC)시스템을 이용한 태양에너지의 화학적, 전기적에너지로의 직접적인 전환에 대한 연구가 행하여졌다. 반도체 전극/전해질 시스템에 빛을 조사할 때 PEC효과에 의하여 전극 전위 또는 외부회로에 흐르는 전류에 변화가 일어난다. PEC전지는 태양에너지를 화학적 또는 전기적에너지로 전환시키는데 유용하게 이용되고 빛이 조사되는 동안에 에너지를 흡수하는 알짜 전지반응이 일어난다. 태양에너지를 저장하는데 도움을 주는 이러한 화학 반응은 다음 반응에 따라 물을 산소와 수소로 분해시킨다.



PEC시스템에 가장 광범위하게 이용되는 반도체는 n형 TiO₂ 반도체인데 n형 반도체는 물을 산소와 수소가스로 분해시키는데 아주 유용한 광양극이다. 띠틈 에너지가 매우 큰 n형 TiO₂ 반도체에 의한 태양에너지의 이용효율은 극히 작지만 광부식에 안정하므로 많이 이용되고 있다. 광 활성 n-TiO₂ 전극은 여러가지 방법으로 제조되는데, 예를 들면 molecular plating,⁴ plasma-jet spraying^{5,6} 화학 증기 증착,⁷ Ti 금속 조각의 열에 의한 산화⁸ 등이 있다. 본 연구에서는 졸-겔법^{9,10,11}을 이용, 딥-코오팅법에 의해 네사 글라스 기판위에 TiO₂ 필름을 제조하고 물의 광 분해에 대한 TiO₂ 반도체전극의 특성을 고찰하고, TiO₂ 전극에 빛이 조사될때의 표면 상태를 알아 보고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

Titanium Isopropoxide, Antimony trichloride 와 Stannous Chloride는 Aldrich제 특급 시약을, Ethyl Alcohol은 Merk 제 특급시약을, 황산과 염산은 Wako 제 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 물은 2차 증류수를 사용하였다. UV 스펙트럼은 Milton Roy Spectronic 1201 Spectrophotometer를 이용하여 얻었고 표면 상태를 알아보기 위하여 JEOL JSM-840A Scanning Electron Microscop(SEM)를 이용하였다. 기관의 가열과 온도 조절은 Coring 제 Hot Plate(PC 320)과 Lindberg furnace(5122)를 각각 사용하였다. 또한 스프레이 코오팅과 딥-코오팅기기는 실험실에서 제작하여 사용하였다. 스프레이 코오팅을 위한 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

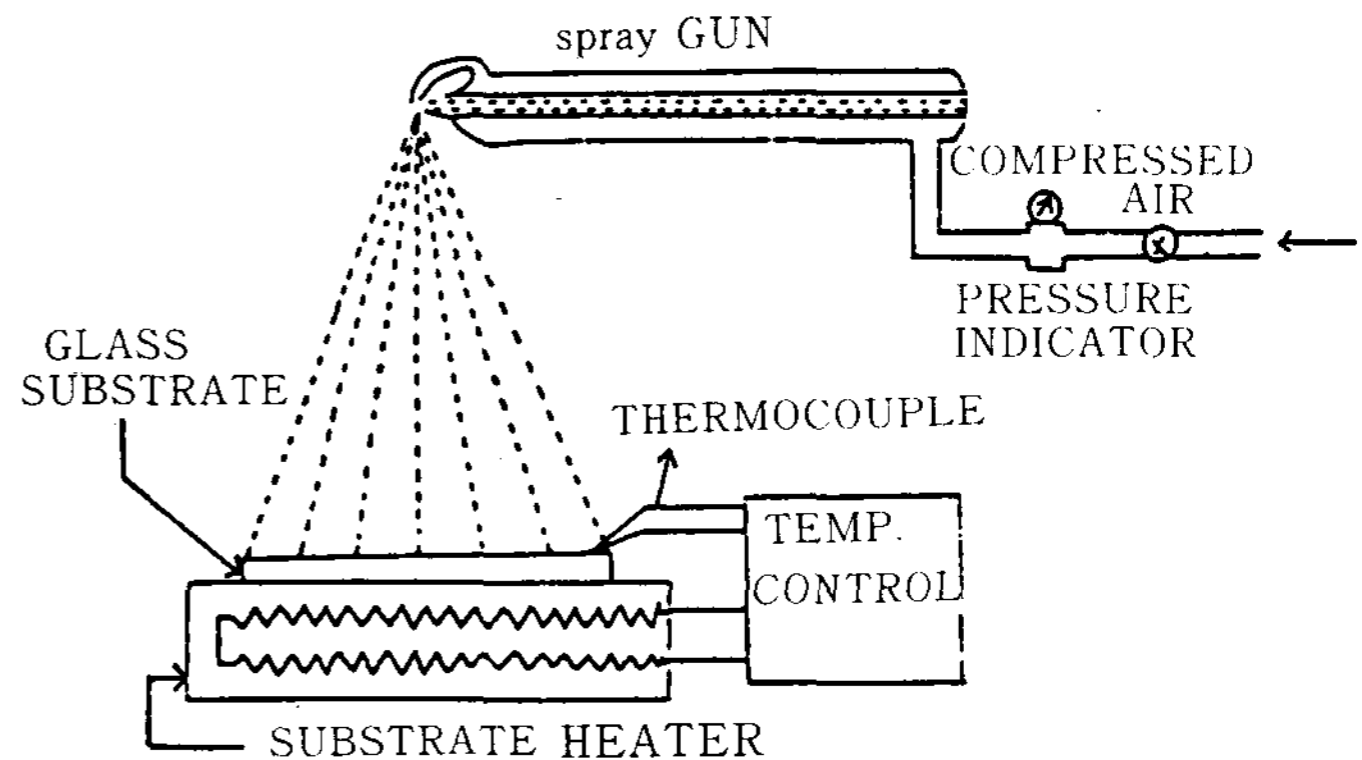


Fig. 1 The schematic diagram for the spray deposition of tin oxide film

2.2 스프레이법을 이용한 Antimony 도핑된 또는 도핑되지 않은 SnO₂ 네사필름의 제조

SnO₂ 필름은 Hot Plate 위에 슬라이드 글라스를 올려놓고 500°C로 가열하여 Stannic Chloride 알콕시드 용액²을 스프레이기로 분사하여 제조하였다. 이때 Stannic Chloride 알콕시드용액은 0.7 M SnCl₄ · 5H₂O, 10 M Ethyl Alcohol과 0.02 M HCl 그리고 여러농도의

SbCl₃ 의 조성으로 만들었다. 이 용액의 pH는 ~0.4 정도이다.

2.3 딥-코팅법을 이용한 TiO₂ 전극의 제조

TiO₂ 졸 용액은 먼저 Ti(OC₃H₇)₄와 C₂H₅OH 를 교반하면서 혼합하고 C₂H₅OH와 HCl, H₂O를 혼합한 후 충분히 교반시켜 이 용액을 뷰렛에 넣고 먼저 만들어진 용액에 천천히 떨어뜨린다. 두 용액이 완전히 혼합되면 가수분해를 위하여 실온에서 몇 분간 방치한다. 이렇게 만들어진 TiO₂ 졸 용액에 슬라이드 글라스나 네사글라스를 약 2분간 침적시킨 후 일정한 속도 (0.2mm/sec)로 끌어 올리고 500°C에서 약 10분간 가열한다. 이런 과정을 반복하면 원하는 두께의 TiO₂ 겔 필름¹³⁾을 얻을 수 있다. 본 실험에서는 부가 가열시간 (AH)를 10-30분 까지로 하여 얻어진 TiO₂ 전극을 0.1 N H₂SO₄ 용액에 담그고 Potentiostat와 세 전극 시스템에서 1Kw Xenon램프를 TiO₂ 전극에 조사하여 전극의 특성을 조사하였다. (Fig. 2) 여기에서 TiO₂는 광전극, Pt 전극 (50×25 mm²)과 SCE를 대 전극과 비교전극으로 각각 사용하였다.

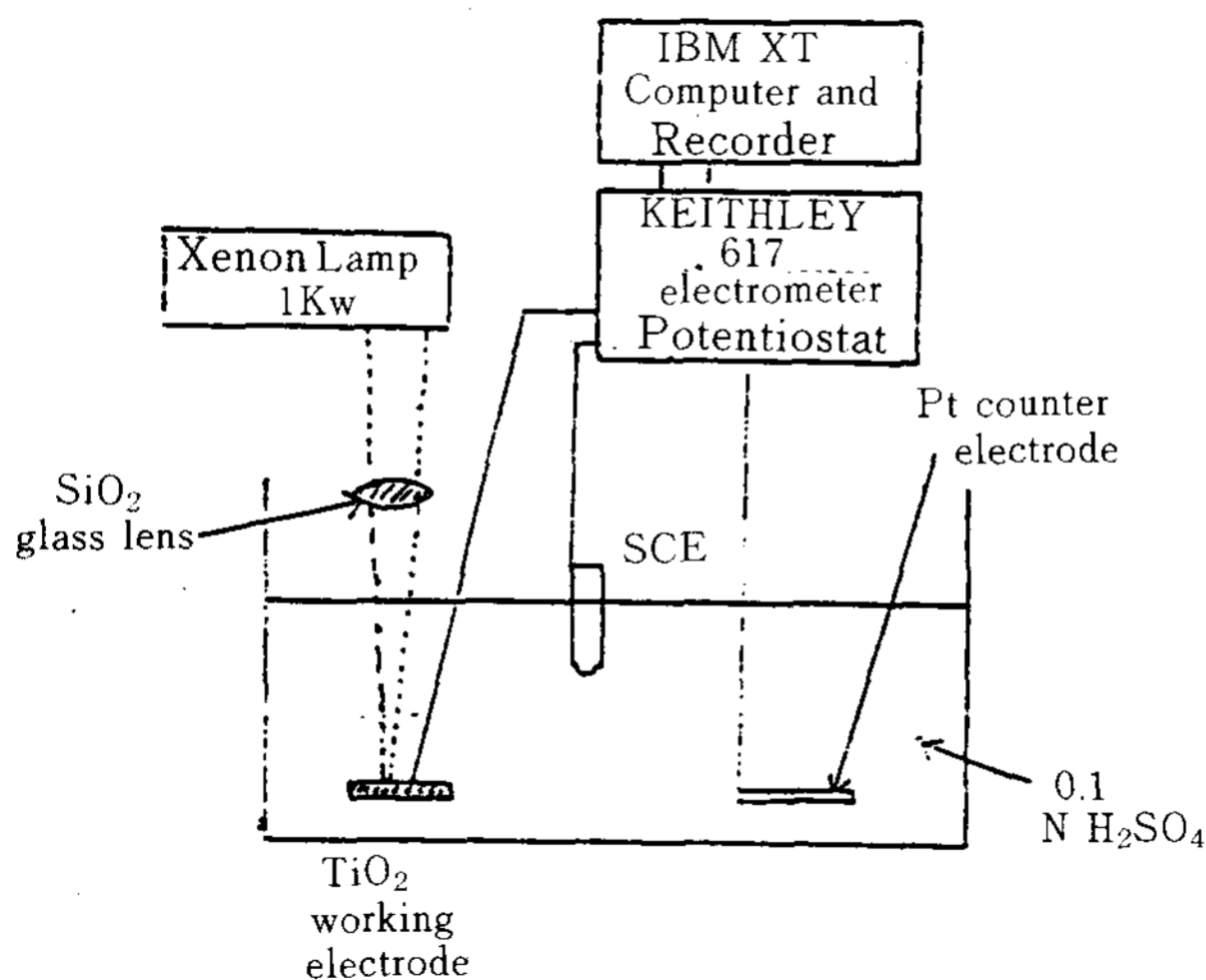


Fig. 2 Schmeatic diagram for measuring photoelectrical current

3. 결과 및 고찰

3.1 Antimony 도핑된 또는 도핑되지 않은 SnO₂ 필름

도핑되지 않은, SbCl₃ 농도가 0.2, 0.5, 1.0 mol%로 도핑된 Tin Chloride 용액의 uv 흡광도를 파장범위 410-300nm에서 측정된 것을 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보면 SbCl₃ 농도가 0.5 mol% 일때 SbCl₃ 용액의 흡광도가 최대로 나타난다. 도핑되지 않은 SnO₂ 필름의 uv 흡광도를 390, 440, 500°C 등 가열 온도를 달리하여 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었는데 500°C에서 제조한 SnO₂ 필름의 흡광도가 최대로 나

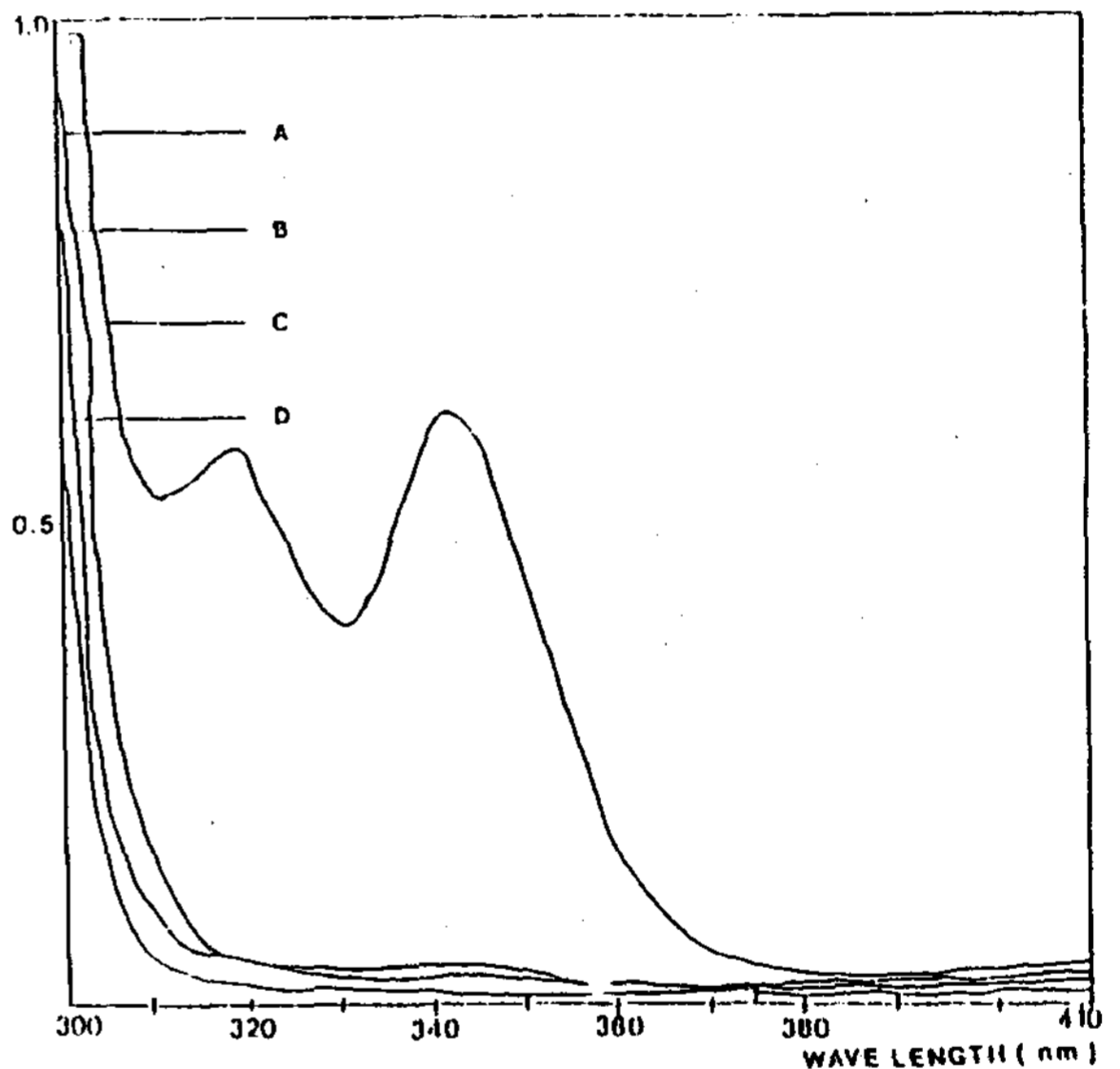


Fig. 3 The uv absorbance of tin chloride solution

A. 0 mol% SbCl₃, B. 0.2 mol% SbCl₃
C. 0.5mol SbCl₃ D. 1.0 mol% SbCl₃

타남을 볼 수 있다. 또한 SbCl₃의 농도를 달리하여 도핑된 SnO₂ 필름의 uv 흡광도를 Fig. 5에 나타내었다. Antimony 도핑된 SnO₂ 필름의 uv 흡광도는 SbCl₃ 농도가 0.5 mol%일때 최대로 나타난다. Antimony 농도가 0.5 mol% 이하일때는 uv 흡광도가 증가하나 0.5 mol% 이상이 되면 Antimony 농도가 증가할수록 uv 흡

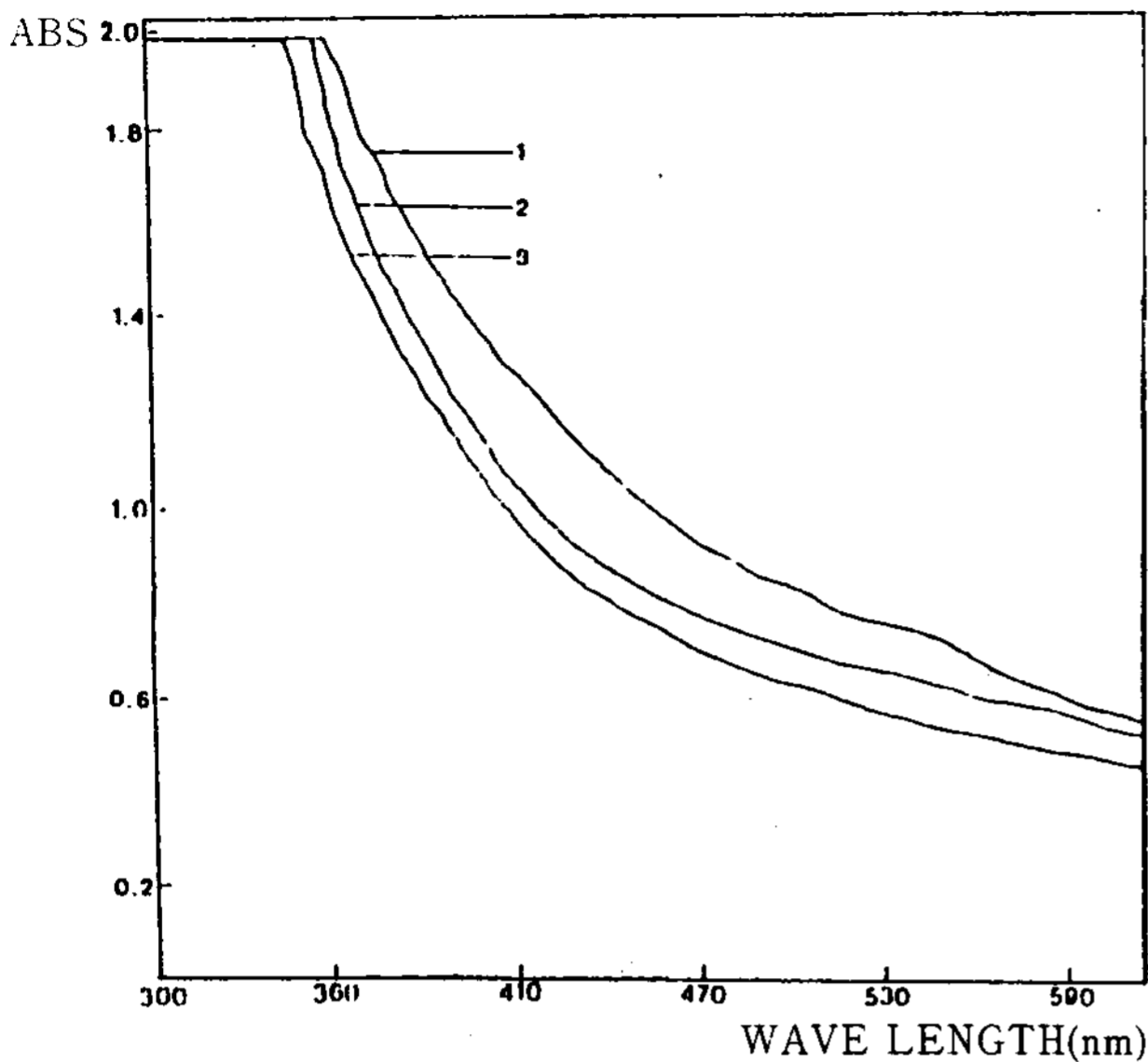


Fig. 4 The uv absorbance of undoped tin oxide film with temperature. 1: 510°C, 2: 400°C, 3: 390°C

광도는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Antimony 농도가 증가할수록 N(Carrier Concentration)과 U(Mobility)¹⁴⁾는 증가하고 필름의 표면은 매끈하게 된다. 스프레이법에 의해 제조된 SnO₂ 필름은 Antimony 농도가 0.5 mol%, 가열 시간이 500°C일때 uv 흡광도가 최대로 나타

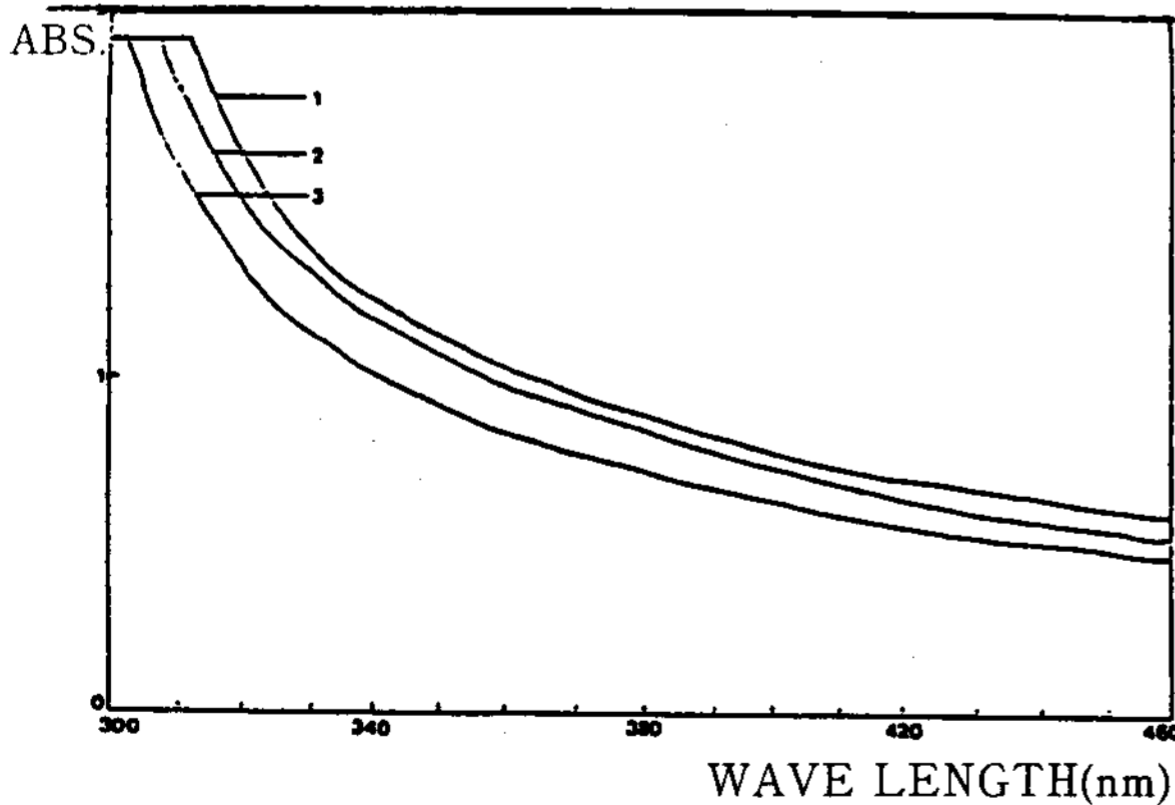


Fig. 5 The uv absorbance of doped tin oxide film with SbCl₃ concentrations. 1: 0.5 mol%, 2: 0.2 mol%, 3: 1.0 mol% SbCl₃

나고 이때의 저항값도 아주 작게 된다. (3-4Ω/cm) 이렇게 제조된 SnO₂ 필름은 띠 폭 에너지가 약 3.5eV로서 이 자체의 필름으로서도 물의 광 분해에 많이 이용되나^{11,15)} 본 실험에서는 단지 네사 글라스를 만들기 위해서만이 사용되었다.

3.2 딥-코오팅법에 의한 TiO₂ 전극의 제조와 효과

딥-코오팅법에서, 기판에 일정한 코오팅 필름을 응착시키기 위해서는 코오팅 용액이 아주 묽어야 하는것이 중요하다. 두께가 매우 얇은 약 0.1μm 정도의 필름은 세 단계 즉, 침적, 끌어올림, 가열의 과정을 거쳐 제조할 수 있다. 이 세 과정을 반복하면 두꺼운 두께의 필름을 제조할 수 있다. 필름 두께의 측정은 다이아몬드 스타이러스 (Talystep)로서 측정하여 원하는 두께의 코오팅 필름을 얻었다. 또한 성공적인 코오팅은 약 2-4 centipoise 정도의 낮은 점도에서 가능하다. 만약 6 centipoise 이상의 점도가 되면 결과적인 필름은 균일이 생기거나 기판으로부터 필름이 분리되는 현상이 일어나기도 한다. 네사 글라스나 슬라이드 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 필름의 uv 흡광도를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 보면 슬라이드 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 필름보다 네사 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 필름의 흡광도가 더 큼을 알 수 있는데 이것은 슬라이드 글라스는 대부분의 빛

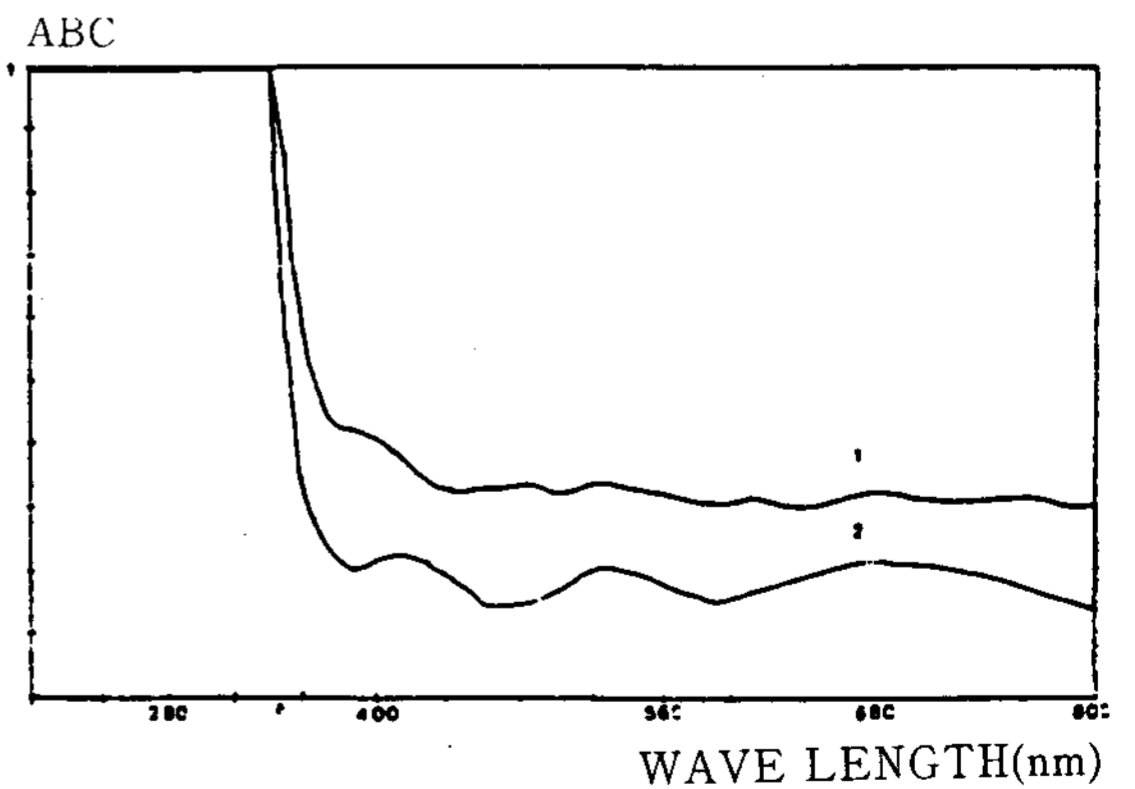


Fig. 6 UV absorbances of TiO₂ films coated on the nesa glass and the slide glass (1 : nesa glass, 2 : slide glass)

을 투과시키나 네사 글라스는 어느 정도의 빛을 흡수하기 때문이라 여겨진다. 네사 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 겔 필름은 500°C에서 가열하면 anatase 구조에서 rutile 구조로 전이가 일어나는데 이러한 현상을 TGA나 DSC로 확인하여 Fig. 7과 8에 나타내었다. DSC곡선에서 100-200°C사이에서 흡열 peak가 나타나는데 이것은 이 온도에서 탈수화 현상이 일어남을 알 수 있고 300°C 근처에서 발열 peak가 나타나는데 이것은 이 온도에서 유기 물질의 연소가 일어남을 알 수 있다. 이러한 peak의 위치나 세기는 겔 필름을 만드는 과정에 상당히 의존한다.

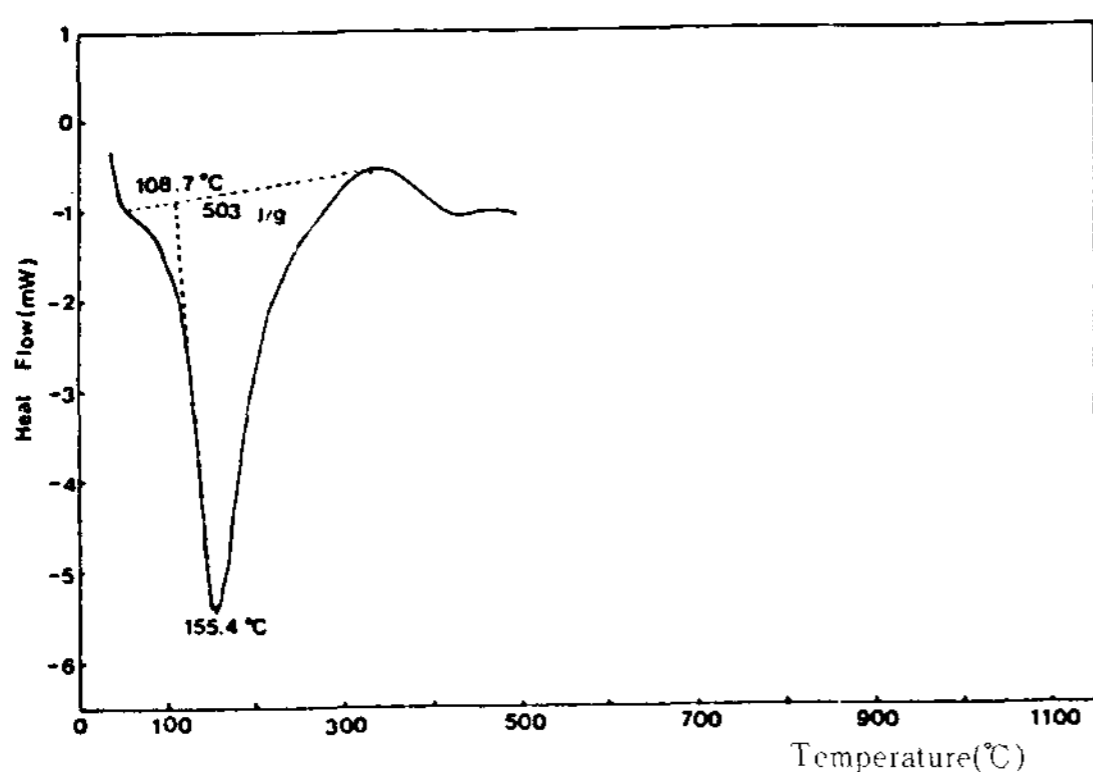


Fig. 7 The DSC curve of TiO₂ gel powder.

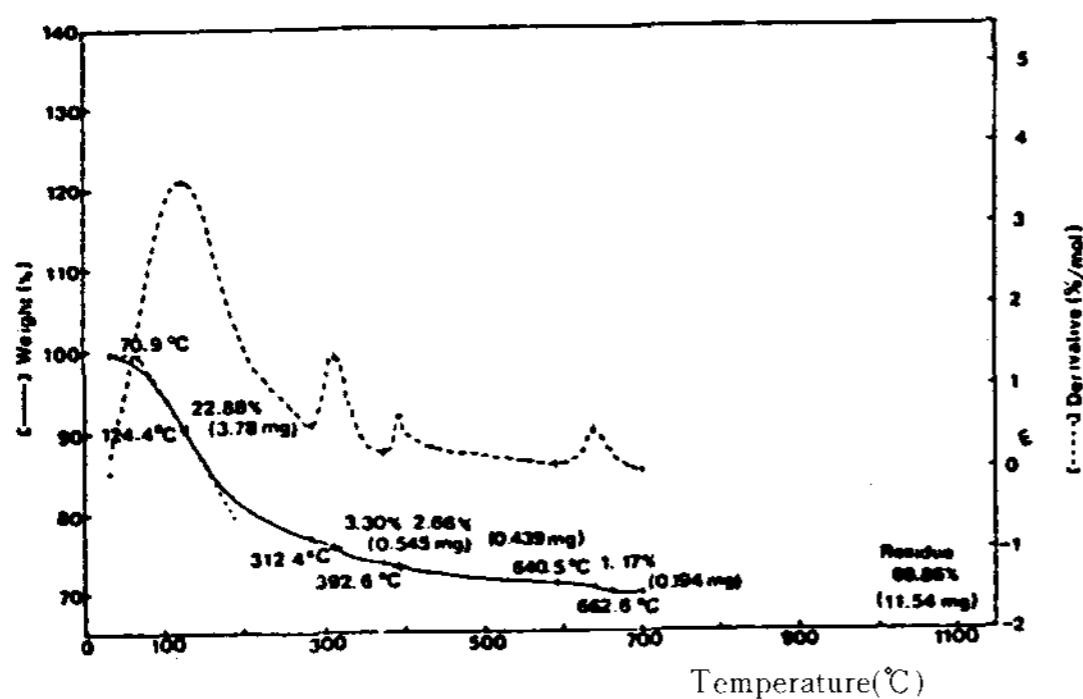


Fig. 8 The TGA curve of TiO₂ powder

TGA곡선에서는 DSC곡선의 흡열 peak, 발열 peak에 상응하는 온도 구간에서 질량감소가 나

타남을 볼 수 있는데 이것은 물이나 유기 물질들의 큰 부분이 300°C 이하에서 제거되므로 이들의 peak가 나타나는 것이다. XRD 분석으로부터 anatase 결정의 형성은 약 450°C 부근에서 생성되기 시작하는 것을 볼 수 있는데 이것은 anatase 결정의 생성으로 인해 450°C 근처에서 발열 peak가 나타나는 것으로부터 알 수 있다. Fig. 9는 500°C에서 슬라이드 글라스와 네사 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 전극의 표면을 Scanning Electron Micrographs(SEM)을 나타낸 것이다. 두 전극을 비교해 보면 슬라이드 글라스 위에 코오팅된 것보다 네사 글라스 위에 코오팅된 TiO₂ 필름이 더 다공성임을 알 수 있는데 이

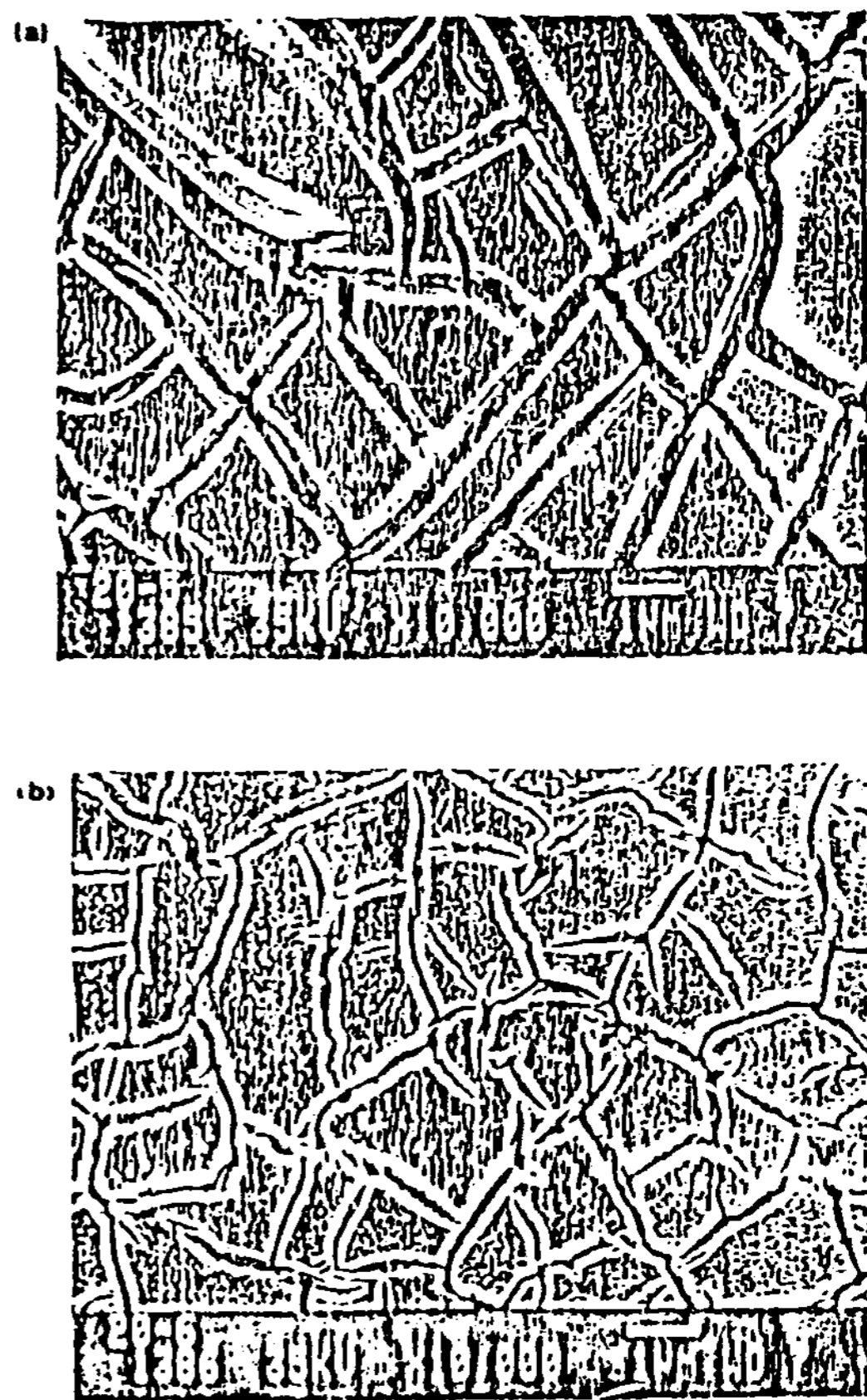


Fig. 9 SEMs of TiO₂ films coated on the slide glass and the nesa glass. (a; slide glass, b; nesa glass)

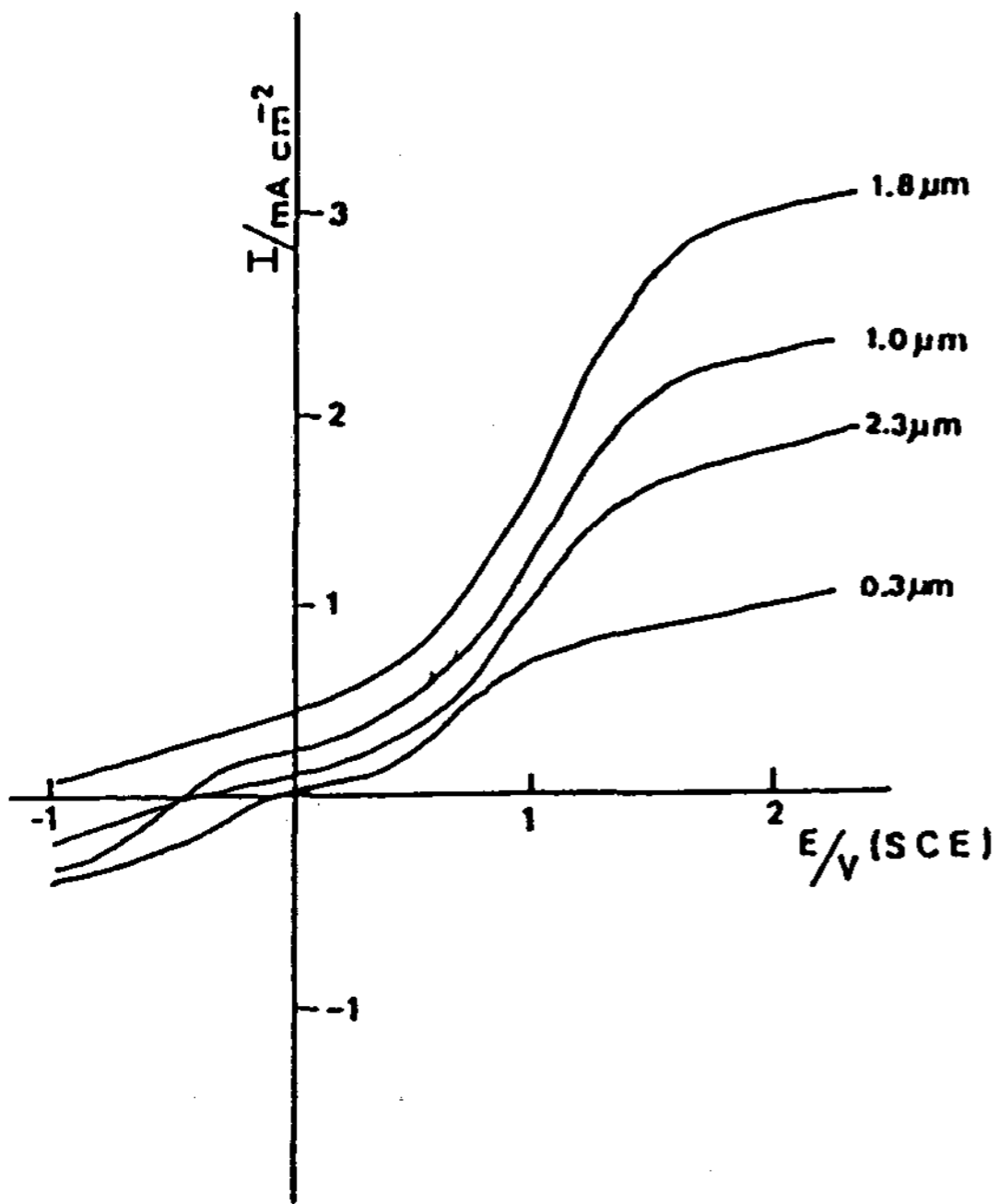


Fig. 10 Photocurrent-potential curves of TiO₂ film electrode for a number of different thicknesses

Table 1. Photocurrent-potential Data of TiO₂ film electrodes for a number of different thicknesses

$\mu\text{m} \backslash \text{V mA}$	0.3	1.0	1.8	2.3
-1.0	-0.425	-0.392	-0.070	-0.327
-0.8	-0.291	0.237	0.127	-0.327
-0.6	-0.189	0.905	0.213	-0.091
-0.4	-0.106	1.255	0.254	-0.023
-0.2	-0.011	0.287	0.391	0.042
0.0	0.000	0.246	0.463	0.126
0.2	0.118	0.317	0.517	0.248
0.4	0.219	0.395	0.602	0.391
0.6	0.290	0.523	0.819	0.569
0.8	0.493	0.691	1.212	0.851
1.0	0.716	0.925	1.504	1.260
1.2	0.754	1.378	1.828	1.285
1.4	0.823	1.960	2.516	1.577
1.6	0.912	2.213	2.816	1.563
1.8	0.980	2.341	3.183	1.563
2.0	1.020	2.477	3.231	1.568

다공성은 촉매적 응용에서 좀 더 유리한데 이것은 표면 상태에 더 큰 효과를 줄 수 있기 때문이다.

3.3 TiO₂ 필름의 광전기화학적 거동

빛이 조사될때와 조사되지 않을때 10mV/sec의 속도로 측정된 여러 다른 두께의 TiO₂ 필름 전극의 I-V 곡선을 Table 1과 Fig. 10에 나타내었다. 빛이 조사될때의 PEC전류는 -1.0 ~ 2.0V에서 측정하였는데 약 1.8V에서 포화가 일어난다. 여기에서 TiO₂와 Pt 전극에서 각각 산소와 수소가스가 발생한다. TiO₂ 필름의 두께에 따른, bias 전위가 0.6, 1.2, 그리고 1.8 V(SCE)에 따른 PEC전류들은 Fig. 11에 보였다. 필름의 두께나 1.8 μm 이하일때는 필름의 두께가 증가할 수록 어떠한 bias 전위에서도 PEC 전류가 증가하나 1.8 μm 이상이 되면 두께가 증가할 수록 PEC전류가 감소되는 것을 알 수 있다.

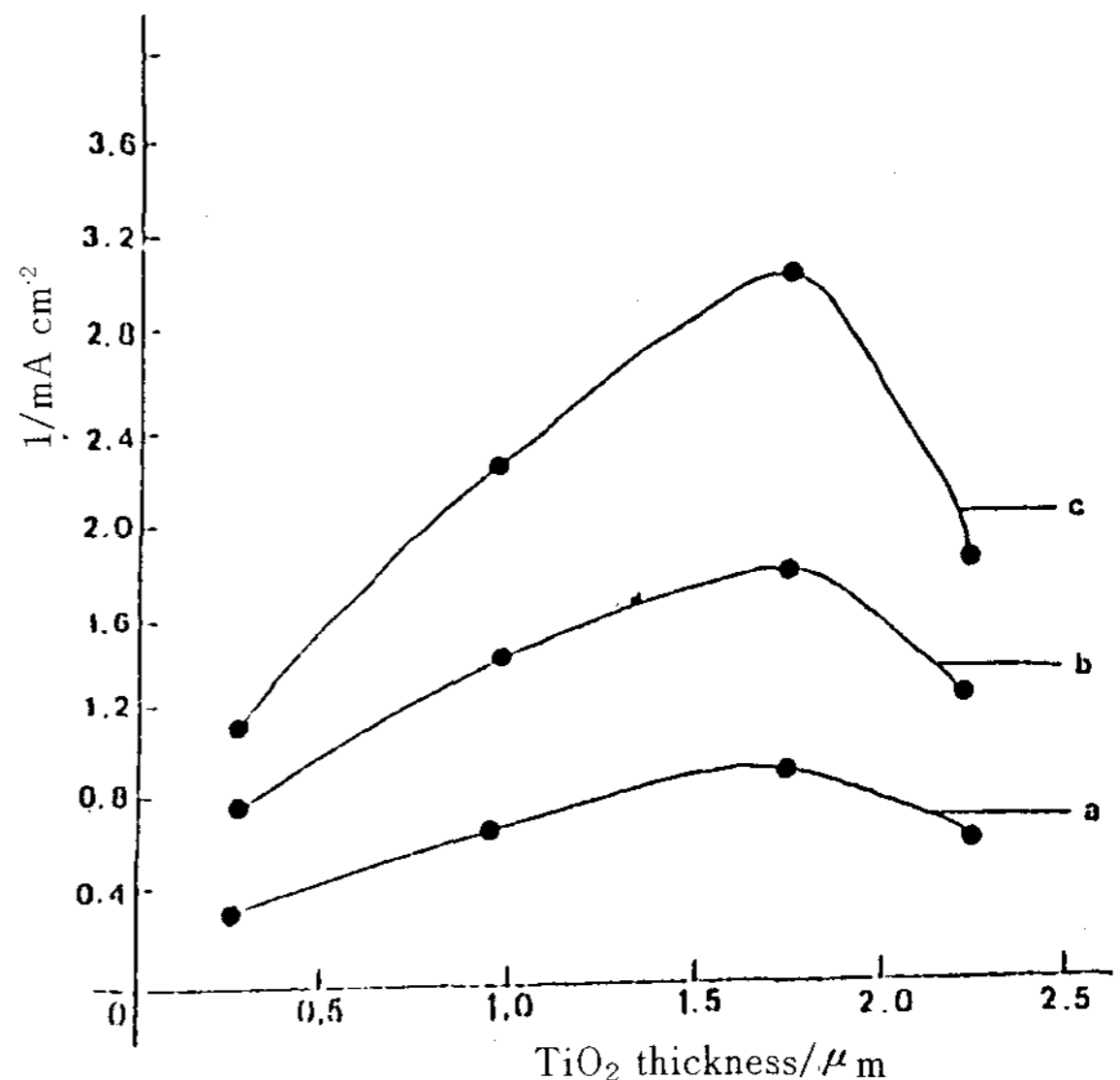
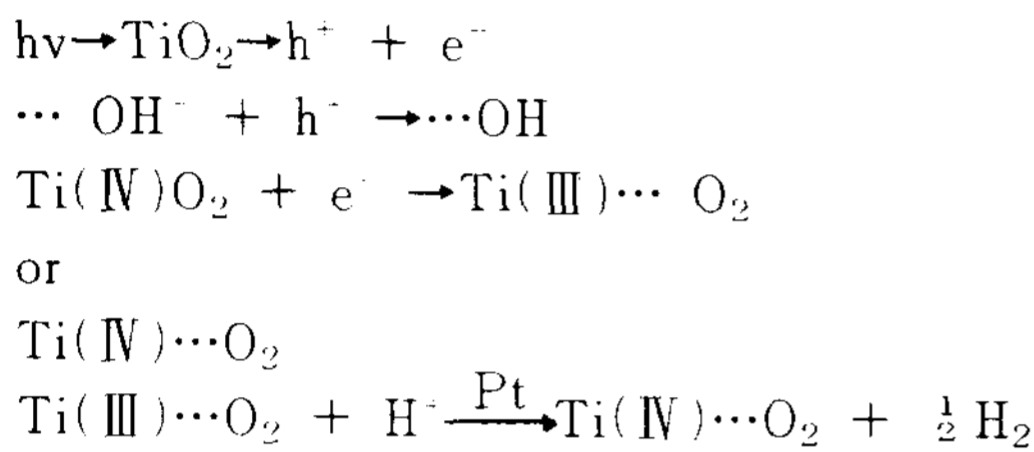


Fig. 11 Variations of photocurrent with the TiO₂ film thickness at the bias potential (a; 0.6 b;1.2 c;1.8V)

3.4 TiO₂ 전극에 빛이 조사될때의 물의 광 분해 반응

만들어진 TiO₂ 전극에서 Ti는 Ti(IV)로 존재하나 빛이 조사되면 Ti(IV)에서 Ti(III)로의 전이가 일어나며 물의 광 분해 반응이 진행된다. 빛이 TiO₂ 전극에 조사되면 전자-홀의 쌍이 형성되고 TiO₂ 전극에서는 산화 반응이, Pt 전극에서는 환원 반응이 일어나게 된다. 이때 산화 환원 반응에 대한 연구에¹⁶⁾ 의하면 수산화 반응기와 Ti(III)의 생성으로부터,



의 반응이 일어난다. TiO₂ 전극에 빛이 조사될 때의 처음 1~2시간동안은 물의 광 분해가 잘 일어나나 시간이 지나면 물의 광 분해가 차츰 감소됨을 볼 수 있다. 또한 PEC 전류도 차츰 감소됨을 볼 수 있다. (Fig. 12) 이것은 TiO₂ 전극의 표면에서 처음에는 Ti(IV)→Ti(III)으로의 전이가 활발히 일어나지만 시간이 경과하면서 표면에 Ti(III)만이 존재하게 되어 더 이상 위와 같은 사이클이 형성되지 않기 때문이다. 이 문제를 해결하기 위해서는 전극의 표면에 그 어떤 처리가 필요함을 알 수 있다.

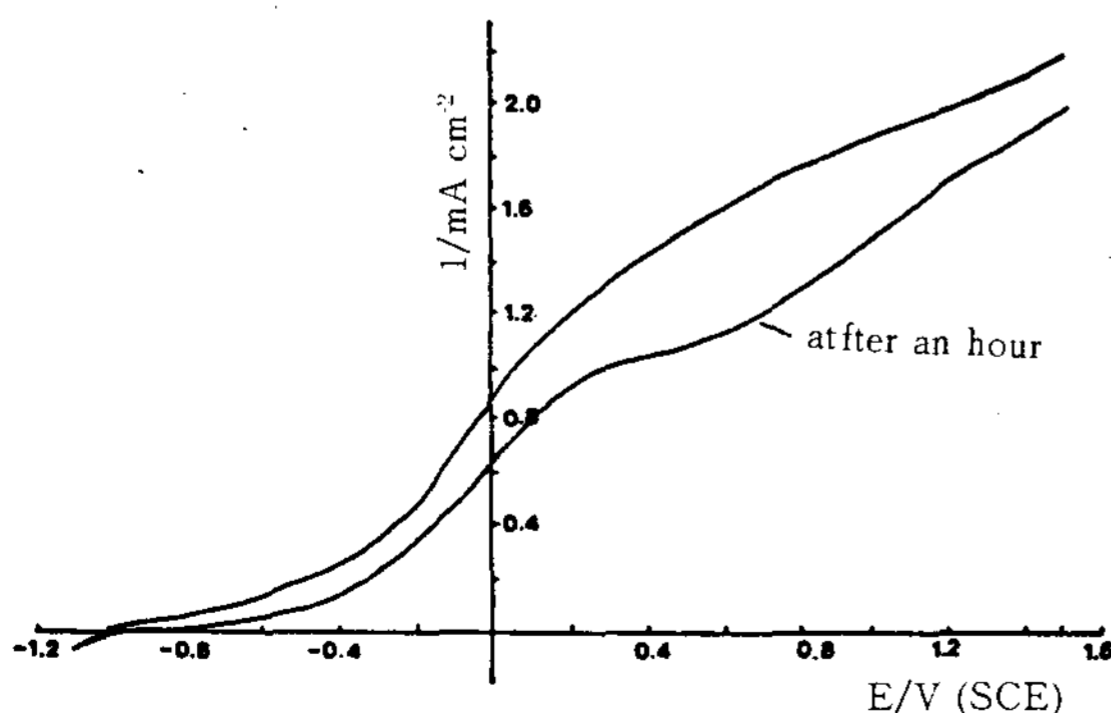


Fig. 12 Photocurrent potential curves of TiO₂ film electrode for a time

4. 결론

SnO₂ 필름의 제조시 이용되는 스프레이법은 큰 표면적을 가진 기관등에 코오팅이 용이하며 경제적으로도 유리하고 최적 온도 조건이 500°C임을 알 수 있었다. 또한 0.5 mol% SbCl₃의 농도일때 uv 흡광도가 최대로 나타남을 알 수 있었고 더 큰 농도에서는 흡광도가 감소함을 알 수 있었다. TiO₂ 전극은 필름의 두께가 1.8 μm 일때 PEC전류가 bias전위 1.8V (vs.SCE)에서 3.2mA/cm²으로 최대로 나타난다. 또한 텅-코오팅으로 TiO₂ 전극의 제조시 6 centipoise이하의 점도에서 500°C로 10분간의 가열조건이 최적 조건으로 나타났다. 물의 광 분해 반응은 처음에 몇 시간 동안은 잘 일어나나 시간이 경과할 수록 차츰 감소하게 된다. 이 문제의 해결은 앞으로 계속적인 연구가 필요하며 문제 해결을 위해 연구가 계속 진행중이므로 차후에 그 결과를 발표하고자 한다.

저자들은 본 연구의 일부가 1989년도 산학협동재단 연구비로 이루어졌음에 감사드립니다.

참고 문헌

1. N.Sutin and C. Creutz, Pure and Appl. Chem., 52, 2717(1980)
2. D.G. Whitten, ACC. Chem. RES., 13, 83(1980)
3. M. Gratzel, ibid 14, 376(1981)
4. A. Fugishima and K. Kohaykawa, J.Electrochem. SOC., 12, 1487(1975)
5. N.Getoff, S. Solar and M. Gohn, Sonnen Energienutzung Naturwiss 67,7(1980)
6. R. Wang and C.H. Henager, J.Electrochem. SOC., 126,83(1979)
7. K.L.Hardee and A.J. Bard, ibid., 122,739(1975)
8. K.J.Hartig, G.Grabner and N.Getoff, Ber. Bunsenges Phy. Chem., 89,831(1985)
9. S.Sakka, Ceramic Bulletin, 64,11(1985)
10. S.Sakka, Transactions of the Indian Ceramic SOC., 45,1(1987)

11. S.Sakka, K.Kamiya, K.Makita and Y.Yamamoto, J.of Non-Crystalline Solids, 63, 223(1984)
12. A.J. Bard, J. Photochem., 10, 50(1989)
13. Toshinobu Yoko, Kanichi Kamiya and Sumio Sakka, DENKI KANGAKU (in japan) 54, 284(1986)
14. E. Shanti, V. Dutta, A.Banerjee and K.L Chopra, J. Appl. Phy., 51,, 6243(1980)
15. Wendell Spence, J. Appl. Phy., 38, 3767(1967)
16. A.J. Bard, J. Phys. Chem., 86, 172(1982)

Photoresponse of the pure CdSe films are more sensitive at lower temperature, while the impurity-doped films show the opposite trend.

H₂ production by photoelectrochemical reaction of TiO₂ thin film

Jung, Hyun Chai · Kim, Ki Sun · Nam, Sung Young · Sun, Kyung Ho · Yoon, Dai Hyun

KyungHee Univ. Institute of Solar Energy

ABSTRACT

Photoelectrochemical decomposition of water by the irradiation of light to the TiO₂ thin film soaked in water was observed. The TiO₂ thin film was coated on top of SnO₂ nesa glass by use of spray method and of dip-coating method. The spray technique of SnO₂ nesa film production and dip-coating technique of TiO₂ thin film preparation on top of the SnO₂ nesa film were discribed briefly. TiO₂ film appearance was observed by SEM and I - V characteristic curve were measured for the various thickness of TiO₂ film. The film Thickness 1.8 μm showed the maximum photoelectric current. Xe-lamp was used as light source for the photoelectrochemical reaction of thin film TiO₂ in acidic water(pH=1)

Application of Sun Control Devices and Energy Conservation(Theory and Practice)

Hyun-Joo Han · Yil-Sik Cho* · In-Choon Song

Chungnam Nat'l University

Korea Institute of Energy and Resources*

ABSTRACT

In the present analysis, a number of sun control devices are examined for their performance in promoting the interior visual environment. Two exemplary cases are introduced for their excellence in harnessing the concept of daylighting and passive concepts. Of these, the Johnson Controls branch office building in Salt Lake City manifests the effectiveness of light shelves and clerestory windows in implementing these concepts. Distinct optical characteristics are found for overhangs, light shelves, louvers, and blinds as they interfere with the path of sunlight. Substantial amount of energy could be saved if the fundamentals of these devices are truly understood in their application to residential and commercial buildings. Sustained efforts should be made in this regard by the builders, architects, energy consultants, and educators who make contributions in energy management.