

## 광전기 화학 변환을 위한 $TiO_2$ 세라믹 전극의 특성

윤 기 현 · 김 종 선 · 윤 상 옥

연세대학교 요업공학과

(1983년 10월 12일 접수)

### Characteristics of $TiO_2$ Ceramic Electrode for the Photoelectrochemical Conversion

Ki-Hyun Yoon, Jong-Sun Kim and Sang-Ok Yoon

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received Oct. 12, 1983)

#### ABSTRACT

The photocurrent vs. potential characteristics of the  $TiO_2$  ceramic electrodes have been investigated as functions of numerous variables, including sample purity, hydrogen reduction condition and pH of the electrolyte.

The difference in photoresponse between 99.99% and 98.5%  $TiO_2$  electrodes was due to electron trapping effect.

As the hydrogen reducing temperature of  $TiO_2$  electrodes were increased, the photocurrent was also increased to certain conditions and then decreased.

These results can be explained by the behavior of oxygen vacancies.

#### 1. 서 론

반도체 전극을 사용하여 태양에너지를 광전기화학적으로 변환함으로써 어떤 외부전압이 없이도 물을 수소와 산소로 광분해 할 수 있다고 Fujishima와 Honda<sup>1)</sup>에 의해 제시된 이래 이에관한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 광전기화학 변환기구에 대하여는 Butler<sup>2)</sup>를 비롯한 몇몇 연구자들<sup>3~4)</sup>에 의하여 Schottky barrier 모델로서 설명된 바 있으며 이미 말도된 본 연구자<sup>5)</sup>의 논문에서도 간단히 기술하였다.

특히, 가장 중요한 문제인 반도체 전극재료에 관한 연구가 많이 이루어지고 있는데 효율적인 물의 광분해를 위하여 요구되는 물질<sup>6)</sup>은 적절한 띠틈폭(약 1.5 eV <  $E_g$  < 2.5 eV)과 낮은 전자친화력, 그리고 전해질내에서 안정성 등이다.

현재까지 연구되어온 전극재료로는  $TiO_2$ ( $E_g=3.02$  eV)<sup>5,7-9)</sup>,  $SrTiO_3$ ( $E_g=3.21$  eV)<sup>6)</sup>,  $BaTiO_3$ ( $E_g=3.3$  eV)<sup>10)</sup>,  $SnO_2$ ( $E_g=3.5$  eV)<sup>11)</sup>,  $WO_3$ ( $E_g=2.7$  eV),  $\alpha-Fe_2O_3$ ( $E_g=2.2$  eV)<sup>12)</sup>,  $CdS$ ( $E_g=2.4$  eV)<sup>13)</sup>,  $GaP$ ( $E_g=2.25$

eV)<sup>14)</sup> 등으로 띠틈폭이 큰( $E_g > 2.5$  eV) 물질은 전자친화력이 낮고 용액중에서 안정하나, 태양광의 일부분밖에 흡수하지 못한다. 또한, 비교적 적합한 띠틈폭을 갖는 물질중  $\alpha-Fe_2O_3$ 는 전자친화력이 크며,  $CdS$ 나  $GaP$ 는 용액중에서 분해되는 결점이 있다. 이러한 결점들은 보완하기 위한 망안들이<sup>15-16)</sup> 다각도로 모색되고 있으며, 경제적인 면을 고려하여 비교적 제작하기 쉬운 다결정 전극에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구자는 Ti 금속을 불꽃에 산화한  $TiO_2$  다결정 전극의 광전기화학 특성을 연구한 바 있다<sup>6)</sup>.

따라서 본 연구에서는 제작이 간편하고 불순물의 정량적 첨가가 용이한  $TiO_2$  세라믹(rutile) 전극을 사용하여 순도, 환원조건 및 pH 변화에 따른 광전기화학 특성을 논하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 1) 전극제조

전극제조에 사용한  $TiO_2$ (rutile) 분말은 Table 1에서 보는 바와같이 순도 99.99% (일본 고순도 화학연구

Table 1 Impurity analysis (ppm)

TiO <sub>2</sub> (99.99%)		TiO <sub>2</sub> (98.5%)	
Element	Concentration	Element	Concentration
Si	68	Pb	50
Fe	13	Fe	80
		Sulfate	1000

소)와 순도 98.5% (일본 관동화학(주)) 시료를 사용하였으나 전극의 제조과정은 다음과 같다.

TiO<sub>2</sub> 분말을 단동식 유압 press (Carver Lab. Co.)를 사용하여 600Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 14mm, 두께 5mm의 원주형 시편을 성형하여 진조기속에서 24시간 건조한 후 mullite boat 위에 놓고 전기로속에서 상압하에 200°C/hr의 가열속도로 1250°C까지 가열하여 90분동안 유지한 후 서냉하였다. 소성된 시편은 diamond cutter로 1mm 두께로 자른뒤 SiC paper (#800, 1000, 1200)로 습식연마하여 0.25mm가 되도록하여 ethanol과 증류수로써 세척한 후 건조하였다. 이 시편은 수소 환원장치내<sup>17)</sup>에서 환원하였으며 수소량은 manometer를 이용하여 1cc/sec로 일정하게 유지하였다. 수소환원 처리는 700°C부터 1000°C 범위내에서 1시간 동안 행하였다.

환원된 시편은 증류수로 세척하여 건조시킨후 시편의 한쪽면에 Ag cement (일본 동광화학(주))를 도포하고 건조시킨뒤 동전을 부착하였으며 전해전극의 접촉을 막기위하여 빛이 조사될 부분만을 남기고 epoxy bond (Devcon Cor. U. S. A)로 전극을 봉합하였다.

2) 측정

광전기화학전지 (P. E. C cell)<sup>18)</sup>는 3극전지를 사용하였으며 음극은 백금전극으로 백금판(2×2cm)에 백금선을 spot-welding 하여 제작하였으며 기준전극으로는 S. C. E (Beckmann Instrument Inc.)를 사용하였다.

광전기화학 특성을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 제작하여 사용하였다. 광원으로는 150 watt W-Halogen Lamp (Hanimes projector lamp, W. Germany)를 사용하였으며 Lamp 전면에서 적외선 filter로서 길이 9cm의 Water bath<sup>19)</sup>를 설치하여으며 quartz plate를 통해 전극에 조사하였다.

광전류-전압특성은 외부전압조절기로 입력전위를 변화하면서 S. C. E에 대한 TiO<sub>2</sub> 전극의 전위변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 양극과 백금전극간의 전류변화를 측정하였다. 이때 전류는 Digital Amperemeter (Nippon Co., Japan)로 측정하였으며 S. C. E에 대한 전위는 Digital Volt-

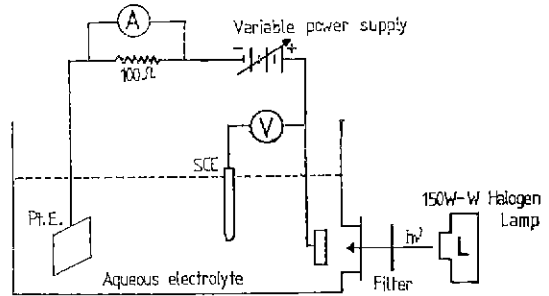


Fig. 1 Experimental equipment for measuring photoelectrochemical properties of the n-type TiO<sub>2</sub> electrode

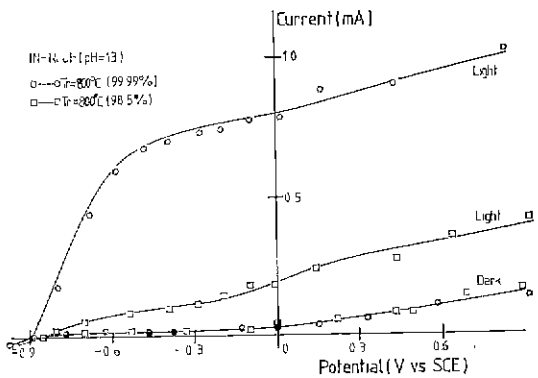
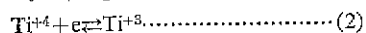
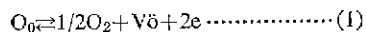


Fig. 2 Current vs. potential curves for n-type TiO<sub>2</sub> electrodes

meter (John Fluke Mfg. Co. Inc.)로서 측정하였으며 사용된 전해질은 1N-NaOH (pH=13)이다. 전해질의 pH 변화는 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N-NaOH를 사용하였으며 이때 pH meter (Beckmann Instrument Inc.)로서 전해질의 pH를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

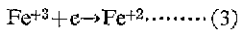
환원처리 온도가 증가함에 따라 시편의 색은 회색에서 암청색으로 빛깔이 전해질을 관측 할 수 있었다. 이것은 시편내에 산소공극을 포함하고 있는 상태의 charge balance를 위해 Ti<sup>+3</sup> 이온들이 격자내에 생성되었음을 의미한다. 이를 결합구조식으로 나타내면



이며, 이렇게 생성된 전자가 주운반자가 되므로 n-형 반도체가 형성되었다고 할수 있으며 Breckenridge<sup>19)</sup>의 보고와도 잘 일치한다.

Fig. 2는 순도에 따라 800°C에서 1시간동안 환원시킨 전극의 광전류-전압특성이다. 순도에 관계없이 anodic 전류가 나타나는 전위는 약 -0.9V이며 dark 상태에서도 약간의 전류(0V 전위에서 약 30μA)가 존재하는 것은 전지내의 battery 효과<sup>20)</sup>에 기인한 것이라 할 수 있겠다. 한편, TiO<sub>2</sub> 단결정 전극인 경우<sup>4,7)</sup> anodic 전류가 시작되는 전위는 pH=13에서 -1.0V이며 불꽃 산화한 TiO<sub>2</sub> 다결정 전극인 경우<sup>5)</sup> -0.8V로 보고되었다. 단결정과 다결정에서의 이러한 차이는 결정 배열에서 생기는 disorder 또는 pore 나 grain boundary 등 저항성 인자의 영향이라고 할 수 있다<sup>21)</sup>.

Fig. 2에서 보던 광전류는 공급전위가 증가함에 따라 saturate 되는 경향을 보여주는데 이는 photon에 의해 전극내에 생성되는 전자-정공쌍의 한계성 때문이며, 98.5% 전극의 경우 99.99% 전극에 비해 약 1/3 정도의 적은 광전류를 보여주는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. Grant<sup>22)</sup>의 보고에 의하면 TiO<sub>2</sub> 내의 Si 불순물은 TiO<sub>2</sub>의 절도도를 증가시켜 준다고 하였으며, Julia<sup>8)</sup>는 TiO<sub>2</sub> 내에서 Fe 불순물이 photon에 의해 생성된 전자-정공쌍들에 대하여 trapping 작용을 하는 것으로 보고하였다. 따라서 99.99% 전극인 경우 Si 불순물로 인한 전기전도도의 증가효과가 98.5% 전극에 비하여 적은 양의 Fe 불순물에 의한 trapping 효과를 상쇄하지만 98.5% 전극에서는 다량의 Fe 불순물에 의하여 photon에 의해 생성된 전자-정공쌍들이 trapping 되어 재결합속도가 증가하므로 광전류가 낮아졌다고 할 수 있다. 이러한 Fe 이온에 대한 전자의 trapping 과정은



로써 표시 할 수 있다.

한편, 98.5% 시료에 포함하고 있는 sulfate는 소결시 증발되어질 것이며, Pb 불순물의 영향에 대해서는 아직 보고된 바 없으며 본 실험에서도 고려하지 못하였다.

Fig. 3은 환원처리 온도에 대한 광전류-전압특성을 나타내었다. Fig. 3 a)는 99.99% 전극에 대한 것으로 환원처리 온도가 800°C까지는 증가하다가 더 이상의 환원처리에 대하여서는 다시 감소하는 경향을 보여준다.

반도체 전극내에서 공핍층(depletion layer)의 폭은

$$W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{9N_D} \right)^{1/2} (V - V_{fb})^{1/2} \dots \dots (4)$$

이며,

공핍층(depletion layer)내의 electric field는

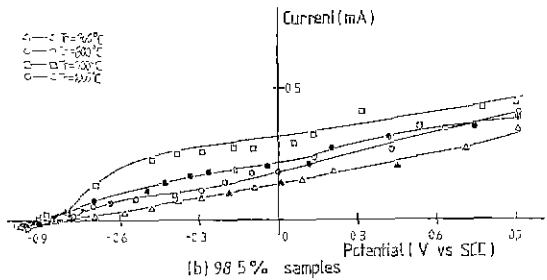
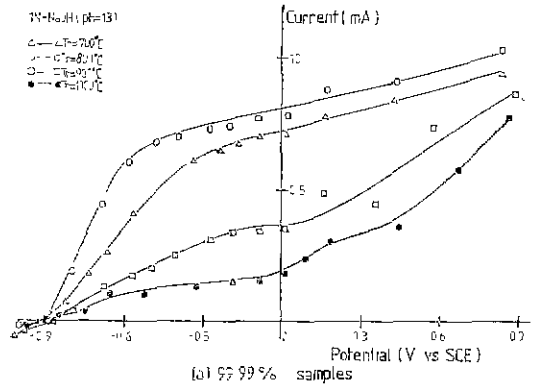


Fig. 3 Current vs. potential curves with varying the hydrogen reduction temperature in 1N-NaOH (pH=13)  
(a) 99.99% samples (b) 98.5% samples

$$F = (V - V_{fb}) / W \dots \dots (5)$$

로 표시 할 수 있다. 여기서,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율( $8.85 \times 10^{-12} F/m$ ),  $N_D$ 는 도너의 농도,  $V$ 는 공급전위며  $V_{fb}$ 는 flat-band 전위를 나타낸다.

광전류의 증가현상은 환원처리 온도가 증가함에 따라 (1)식과 (2)식에서 볼 수 있듯이 도너의 농도가 많아지므로 (4)식과 (5)식에 의하여 공핍층(depletion layer)의 폭이 감소하고 electric field가 증가하게 된다 따라서 photon에 의해 생성된 전자-정공쌍은 이러한 증가된 electric field에 의하여 효과적으로 분리되어 이동함에 따라 광전류가 증가한다고 할 수 있다. 한편, 900°C 이상의 온도에서 광전류의 감소현상은 환원처리에 의해 생성된 산소공위가 많아짐에 따라 산소공위가 trap이나 recombination 중심으로 작용함으로 생성된 전자-정공쌍의 재결합속도가 증가하기 때문으로 생각되며 이 결과는 Subbrao의 결과<sup>8)</sup>와도 잘 일치한다. Fig. 3 b)는 98.5% 전극의 특성으로 역시 환원처리 온도가 증가함에 따라 광전류는 환원온도 900°C까지는 증가하다 다시 감소하는 경향을 보여준다. 99.99% 전

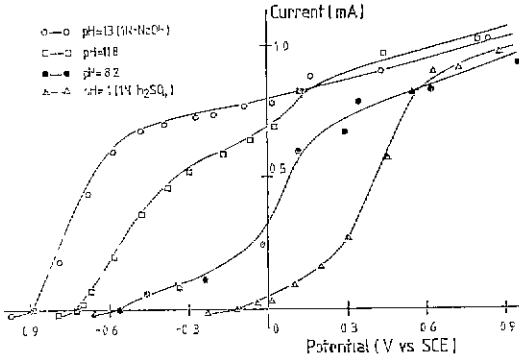


Fig. 4 Effect of pH on current vs. potential curve for 99.99% sample reduced at 800°C

극에 비하여 더 높은 온도인 900°C에서 최대치를 나타내는 이유는 적절한 광전류—전압특성을 위하여 적절한 도너농도가 필요함<sup>9,23)</sup> 98.5%인 경우는 Fe 등의 불순물의 trapping 작용에 의해 carrier 농도가 감소하므로 더 높은 환원온도가 필요하다고 할 수 있다.

Fig. 4는 99.99% 전극에 대하여 전해질 용액이 pH=13(1N-NaOH)에서 pH=1(1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)로 변화함에 따른 광전류—전압특성을 나타낸 것이다. pH가 감소함에 따라 anodic 전류가 나타나는 전위가 양의 전위로 이동함을 볼 수 있으며 이를 Fig. 5에 도식하였다.

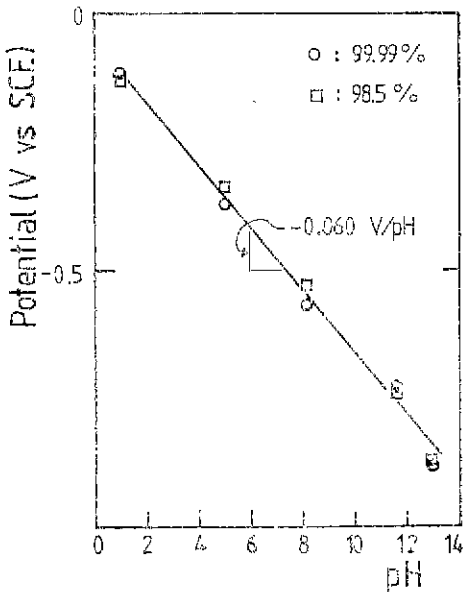


Fig. 5 Variation of the onset potential relative to a S.C.E. with pH

Fig. 5에서 보던 anodic 전류가 나타나는 onset 전위가 pH당 69mV씩 음의 전위로 이동되고 있다. 이론적으로 25°C에서 pH 변화에 따른 전위이동<sup>24)</sup>은

$V = \text{const.} - 0.059\text{pH} \dots \dots (6)$ 로 표시되며 pH당 59 mV씩 낮아진다. 이는 본 실험의 결과와 거의 일치하며 분꽃 산화한  $TiO_2$  전극의 특성<sup>25)</sup>과도 잘 일치함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

환원된  $TiO_2$  세라믹 전극에 대하여 순도, 환원조건 및 pH 변화에 따른 광전류—전압특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) anodic 전류는 pH=13 인 용액에서 순도에 관계없이 -0.9V에서 발생하였다.
- (2) 순도에 따라 광전류는 큰 차이가 나타났으며 이는 시르층에 포함된 Fe 등의 불순물의 trapping 작용 때문이라 할 수 있다.
- (3) 환원처리 온도에 따라 99.99%인 경우 800°C, 98.5%인 경우는 900°C까지 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이는데 이는 산소공위의 작용 때문이라 할 수 있다.
- (4) pH의 변화에 따라 전위는 -60mV/pH씩 이동하였다.

#### ※감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단 및 산학협동재단의 연구비로 이루어진 것으로 두 제단에 깊은 감사사를 드립니다.

#### 5. 참고 문헌

- 1) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**(7), 37-38 (1972)
- 2) M. A. Butler, "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode  $WO_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **48**(5), 1914-1920 (1977)
- 3) R. H. Wilson, "A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes", *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4292-4297 (1977)
- 4) A. J. Nozik, "Photoelectrochemistry: Application to solar energy conversion", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 189-222 (1978)
- 5) K. H. Yoon and S. O. Yoon, "Photoelectrochemical conversion by polycrystalline  $TiO_2$  electrodes", *J. Kor. Cer. Soc.*, **20**(1), 31-36 (1983)
- 6) M. S. Wrighton, et al., "Strontium titanate pho-

- toelectrodes efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(10), 2774-2779 (1976)
- 7) 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), 5102-5104 (1976)
  - 8) J. F. Juliao, F. Decker and M. Abramovich, "Photoelectrolysis of water with natural mineral  $\text{TiO}_2$  rutile electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127**(10), 2264-2268 (1980)
  - 9) S. N. Subbarao, et al., "Comparison of the photoelectric properties of the system  $\text{TiO}_{2-x}$  with system  $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ ", *Mat. Res. Bull.*, **13**(12), 1461-1467 (1978)
  - 10) J. H. Kennedy and K. W. Frese, Jr., "Photo-oxidation of water at barium titanate electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **123**(11), 1683-1686 (1976)
  - 11) M. S. Wrighton, et al., "Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxide electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(1), 44-47 (1976).
  - 12) R. K. Quinn, R. D. Nasby and R. J. Baughman, "Photoassisted electrolysis of water using single crystal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anodes", *Mat. Res. Bull.*, **11**(8), 1011-1017 (1976).
  - 13) C. C. Tsou and J. R. Cleveland, "Polycrystalline thin-film CdS liquid junction photovoltaic cell", *J. Appl. Phys.*, **51**(1), 455-458 (1980).
  - 14) M. A. Butler and D. S. Ginley, "Surface treatment induced sub-band gap photoresponse of CaP photoelectrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **138**(3), 712-714 (1981).
  - 15) P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes XI", *J. Electrochem. Soc.*, **124**(2), 225-229 (1977).
  - 16) Y. Matsumoto, et al., "Photoelectrochemical properties of polycrystalline  $\text{TiO}_2$  doped with 3d transition metals", *J. Electrochem. Soc.* **128**(5), 1040-1044 (1981).
  - 17) K. H. Yoon, et al., "Electrical property of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics(1)", *Yonsei Engineering Reports*, **12**(2), 219-222 (1980).
  - 18) W. W. Dunn, Y. Aidawa, and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes XXXV", *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1), 222-224 (1981).
  - 19) R. G. Breckenridge and W. R. Hosler, "Electrical properties of titanium dioxide semiconductor", *Phys. Rev.*, **91**(4), 793-802 (1953).
  - 20) T. S. Tayadevaiah, "Semiconductor-electrolyte interface devices for solar energy conversion", *Appl. Phys. Lett.*, **25**(7), 399-340 (1974).
  - 21) L. A. Harris and R. H. Wilson, "Semiconductors for photoelectrolysis", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **8**, 99-134 (1978).
  - 22) F. A. Grant, "Properties of rutile (Titanium dioxide)", *Rev. Mod. Phys.*, 646-676 (1959).
  - 23) F. P. Koflyberg, "Photoelectrolysis of water on semiconducting oxide electrodes", *J. Can. Ceram. Soc.*, **48**, 3-6 (1979).
  - 24) T. Watanabe, et al., "PH dependence of spectral sensitization at semiconductor electrodes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(1), 8-11 (1976).