

가시광 수소생산용 CdSe/ZnO nanorod 투명전극

김 현 · 양비룡[†]

국립금오공과대학교 신소재공학과

CdSe Sensitized ZnO Nanorods on FTO Glass for Hydrogen Production under Visible Light Irradiation

HYUN KIM, BEE LYONG YANG[†]

Kumoh National Institute of Technology, School of Advanced Materials and System Engineering,
Yangho-dong, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do, 730-701, Korea

Abstract >> The ZnO is able to produce hydrogen from water however it can only absorb ultraviolet region due to its 3.37eV of wide band gap. Therefore efficiency of solar hydrogen production is low. In this work we report investigation results of improved visible light photo-catalytic properties of CdSe quantum dots(QDs) sensitized ZnO nanorod heterostructures. Hydrothermally vertically grown ZnO nanorod arrays on FTO glass were sensitized with CdSe by using SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction) method. Morphology of grown ZnO and CdSe sensitized ZnO nanorods had been investigated by FE-SEM that shows length of 2.0 μ m, diameter of 120~150nm nanorod respectively. Photocatalytic measurements revealed that heterostructured samples show improved photocurrent density under the visible light illumination. Improved visible light performance of the heterostructures is resulting from narrow band gap of the CdSe and its favorable conduction band positions relative to potentials of ZnO band and water redox reaction.

Key words : Hydrothermal method(수열합성법), Photocatalyst(광촉매), ZnO(산화아연), Quantum dot(양자점), Hydrogen(수소)

1. 서 론

수소가 차세대 에너지원으로 각광받는 이유는 자원이 풍부하고 친환경적이기 때문이다. 우주를 이루는 구성원소의 90%가 수소이며 지구상의 97% 이상이 바다로 이루어져 있다. 몇몇 과학자들은 전 인류가 필요로 하는 에너지를 수소를 이용하여 얻을 수 있다고 주장한다. 또한 수소는 기체는 물론, 액체와

고체 등 원하는 형태로 저장할 수 있다. 그러나 수소 에너지 시대에 앞서 아직 풀어야 할 과제가 많다. 일상생활에서 수소를 주 에너지원으로 사용하기 위해서는 효율적인 수소 생산에 관한 연구가 필요하다. 수소를 생산하는 가장 이상적인 방법은 태양에너지를 이용하여 직접 물을 분해하는 것이며 지금까지 광촉매를 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

태양광 수소생산에 요구되는 가장 중요한 재료의 성질은 밴드 에너지 구조에서 전도대가 표준 수소 환원 전극전위(NHE, $E=0V @ 2H^+ + 2e^- = H_2$, pH=0)

[†]Corresponding author : blyang@kumoh.ac.kr

[접수일 : 2013.3.23 수정일 : 2013.4.22 게재확정일 : 2013.4.26]

Copyright © 2013 KHNES

를 기준으로 반도체 재료의 전도대가 수소 환원 전극전위보다 음의 값을 가져야 하는데 그 이유는 에너지를 얻은 전자는 보다 낮은 준위로 내려가 안정한 에너지위치를 차지하기 때문이다. 이와 같은 조건을 만족하는 ZnO(3.37eV)는 넓은 밴드갭 때문에 태양으로부터 복사된 에너지 스펙트럼 중 약 4%에 해당하는 자외선영역의 파장만이 흡수되어 전자와 홀이 생성되기 때문에 전체 효율이 낮다. 따라서 복사에너지 스펙트럼의 약 48%에 해당하는 가시광영역의 파장을 흡수할 수 있도록 밴드갭의 크기가 적으며 광 생성된 전자가 ZnO의 전도대로 전달될 수 있는 에너지구조를 가진 CdSe(1.7eV), CdS(2.4eV), PbS(0.37eV)와 같은 양자점 특성을 보이는 chalcogenide 화합물 이용하여 가시광 특성을 향상시키고자 한다¹⁻¹⁰⁾.

양자점이란 3차원 포텐셜 우물에 갇힌 전자와 같이 에너지 구조가 불연속 에너지 준위로 구성되어 있어 벌크와는 다른 특성을 보인다. 대표적으로 multiple exciton generation(MEG)와 같이 한 개의 광자에 의해 전자-홀이 두 개씩 생성되는 특징이 있다. 중요한 점은 위와 같은 quantum confinement effect는 그 재료의 exciton bohr radius보다 크기가 적을 때 발생한다. 또한, 나노크기의 재료는 기존의 벌크상태의 재료와 비교하였을 때 비표면적이 크기 때문에 태양광 수소생산을 위한 전기화학적 계면반응에서는 효율향상을 위해 중요하다. 특히 1차원 나노구조는 전하 캐리어의 전달이 효율적인 장점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 생산단가가 낮고 대 면적 전극 생산이 수월한 ZnO를 수열합성법을 이용하여 1차원 나노로드 투명전극 제작공정 및 특성을 확보하고자 하였다¹¹⁾.

2. 실험 방법

2.1 ZnO nanorod 전극 제작

전극 제작은 두 단계 공정으로 다음과 같이 진행된다. 1단계, 기판으로 사용된 투명전극 FTO glass는

표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 DI water, 2-propanol, acetone을 1:1:1부피비로 제조한 혼합용액에서 15동안 초음파 세척하였다. 세척된 기판은 70°C 오븐에서 충분히 건조시켜 주었다. ZnO seed layer은 dip coating으로 생성하였다. 사용된 용액은 다음과 같다. 40mM Zinc acetate를 absolute ethanol와 함께 교반하여 상온에서 10s동안 용액에 담지한 다음 70°C 오븐에서 충분히 건조시켜 주었다. 건조된 시편은 전기로를 이용하여 350°C에서 30분 동안 결정핵 생성을 위하여 어닐링 하였다.

2단계, 어닐링된 시편의 표면의 먼지와 같은 불순물은 질소 블로잉으로 제거하였다. ZnO nanorod 용액은 다음과 같이 제조하였다. Zinc nitrate와 hexamethylenediamine(HMT)을 동일한 몰비로 DI water와 함께 교반하여 주었다. 투명한 용액이 되었을 때 교반을 끝내고 미리 세척 및 건조시켜 둔 유리병에 어닐링된 시편과 용액을 담아 오븐을 이용하여 95°C에서 3시간동안 유지하였다. 3시간이 지난 뒤 오븐의 전원을 내리고 시편이 든 유리병을 꺼내어 수돗물을 이용하여 식혀주었다. 충분히 식힌 유리병에서 시편을 꺼내어 DI water와 Ethanol을 이용하여 전극표면에 묻어 있는 유기물을 세척하여 주었다. 세척 후 70°C 오븐에서 충분히 건조시켜 주었다.

2.2 CdSe/ZnO nanorod 전극 제작

CdSe/ZnO 전극 제작은 수열합성법으로 제작한 ZnO를 이용하여 SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction)공정을 이용하여 다음과 같이 제작하였다.(Fig. 1 참조) 세척 및 건조된 4개의 비이커를 준비하여 1번 비이커는 ethanol에 30mM Cd(NO₃)₂를 넣고 2번 비이커에는 ethanol만 넣고 3번 비이커에는 ethanol에 30mM SeO₂ 넣어 질소 가스를 지속적으로 주입하면서 5분간 교반한 뒤 60mM NaBH₄를 넣고 교반하여 준다. 처음에 색상이 짙은 붉은색이었다가 점차 투명한 핑크색이 되었다. 4번 비이커는 3번과 동일하게 준비하였다. 1~4번 순서대로 수열합성으로 제작한 ZnO 시편을 각 비이커에 30s동안 담

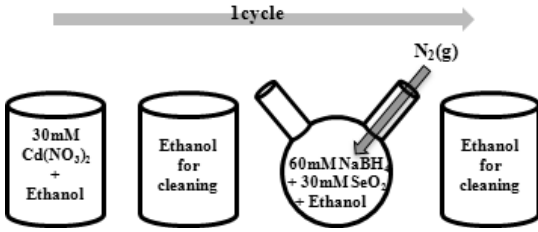


Fig. 1 Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) process

지를 반복하였다. 다음 비이커에 담지하기 전에 핫플레이트를 이용하여 80°C에서 충분히 건조시킨 다음 진행하였다. 3번 비이커는 담지동안에서 지속적으로 질소 가스를 주입하였다¹²⁻¹⁴.

3. 분석 방법

3.1 미세구조 분석

수열합성 ZnO nanorod 전극은 FE-SEM(6500F, JEOL)을 이용하여 단면과 표면을 분석하였다. 분석하기 전에 ion sputter를 이용하여 백금을 코팅하여 주었다. CdSe/ZnO nanorod 전극도 같은 방식으로 진행하였다. CdSe/ZnO 전극의 경우 백금 코팅시간을 줄여주었다. 제작된 전극의 상을 분석하기 위해 XRD (SWXD, Rigaku)를 이용하여 Cu 타겟으로 2θ(20~70°)모드에서 분당 4°의 속도로 분석하였다.

3.2 광분해특성 분석

Three electrodes system(AMT VERSASTAT3)을 이용하여 시편의 광전류밀도를 측정하였다. 측정용 전해질은 CdSe의 광산화를 억제하기 위해 수용성 0.1M Na₂S를 사용하였으며 counter electrode로 백금 와이어를 연결하고 reference electrode로 Ag/AgCl을 연결하였다. 전체적으로 pyrex 재질이며 광원이 조사되는 부분은 quartz로 제작된 반응용기에 nafion membrane을 사용하였다. 측정은 cyclic voltammetry 모드에서 scan rate는 10mV/s, 빛 세기는 Thermopile detector(Newport)로 측정(100mW/cm²), 전압은 -1.0V

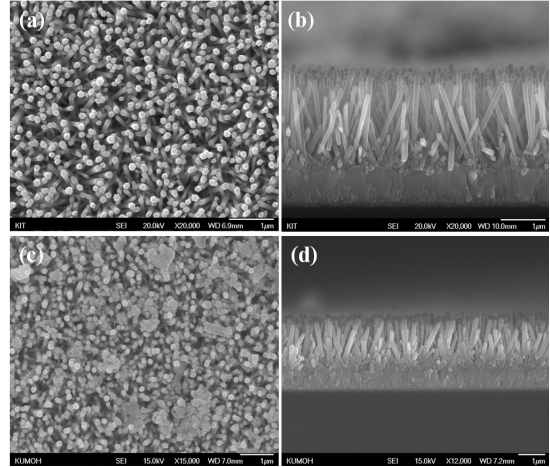


Fig. 2 FE-SEM images of CdSe quantum dot sensitized ZnO NRs. (a) and (b) surface and cross-sectional images of ZnO NRs (c) and (d) surface and cross-sectional images of ZnO NRs sensitized with CdSe after annealing at 300°C

~1.0V범위에서 3cycle 측정하였다. 광전류밀도 측정에 사용된 동일한 전극과 전해질을 이용하여 chronoamperometry모드에서 monochromator(Newport)를 측정하였다. 백색광 조사아래 100mW/cm²조건으로 설정한 다음 300nm~700nm의 스펙트럼에서 20nm 간격으로 Thermopile detector로 단색광의 세기를 측정 한 후 0.5V의 전압을 걸어준 다음 광전류밀도를 분석하고 IPCE(Incident Photon to Current Efficiency, %) 특성을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

수열합성법을 이용하여 FTO glass 투명전극에 성장시킨 ZnO nanorod의 FE-SEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다.

(a)와 (b)는 각각 표면과 단면 이미지이며 nanorod의 직경이 120~150nm, 길이가 2.0µm인 것을 알 수 있다. 성장한 nanorod의 형상이 육각 기둥형태로 성장된 것을 볼 수 있는데 이러한 결정성장은 상온에서 ZnO의 격자구조(wurtzite)와 일치된다.

ZnO nanorod 성장 시 seed layer을 사용하였는데 그 이유는 seed layer없이 동일한 조건으로 수열합성 하

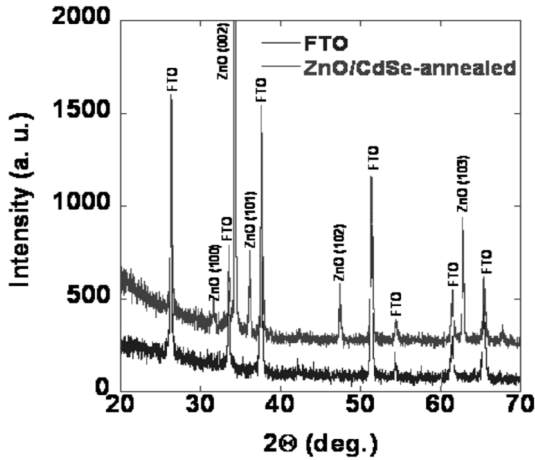


Fig. 3 XRD patterns of CdSe sensitized ZnO NRs after annealing (JCPDS card no. 01-071-3830) and FTO glass

였을 때 투명전극에 수직으로 성장하지 못하고 랜덤하게 누워있거나 nanoflower 형태의 ZnO를 얻었기 때문이다. 또한 유리병에 놓여진 투명전극의 위치와 형태에 따라 성장과정에 차이를 보인다. Fig. (c)와 (d)는 각각 SILAR 공정으로 제작된 CdSe/ZnO 전극의 표면과 단면을 보여준다. (a)와 (c)를 비교해보면 표면에 나노입자들이 확산에 의해 결합되어 cluster를 이루고 있는 것을 확인 할 수 있다. (d)에서 성장된 nanorod의 길이가 CdSe 흡착 후 감소된 것처럼 보일 수 있는데 이는 배율이 낮은 이미지기 때문이며 실제 길이는 2.0 μ m로 동일하다. (b)와 (d)를 비교해보면 CdSe가 흡착된 nanorod의 벽면이 얇은 film으로 둘러싸인 것으로 보인다. 이러한 확산에 의한 cluster와 film은 CdSe 흡착 후 300 $^{\circ}$ C에서 어닐링 동안 Ostwald ripening 현상이 일어났기 때문에 (c)와 (d)같은 미세구조를 보이는 것으로 판단된다.

제작된 전극의 결정학적 분석은 Fig. 3의 XRD 분석결과를 통해 알 수 있다. 기판으로 사용된 FTO에 대한 결과를 아래부분에 두고 제작된 전극의 결과와 비교해보면 일치하지 않는 피크를 확인 할 수 있다. JCPDS card no. 01-071-3830 표준 ZnO와 비교해보면 32 $^{\circ}$ (100), 34.5 $^{\circ}$ (002), 36 $^{\circ}$ (101), 48 $^{\circ}$ (102), 63 $^{\circ}$ (103)에서 ZnO 피크가 일치 되었다. 그 중 nanorod는 (002)

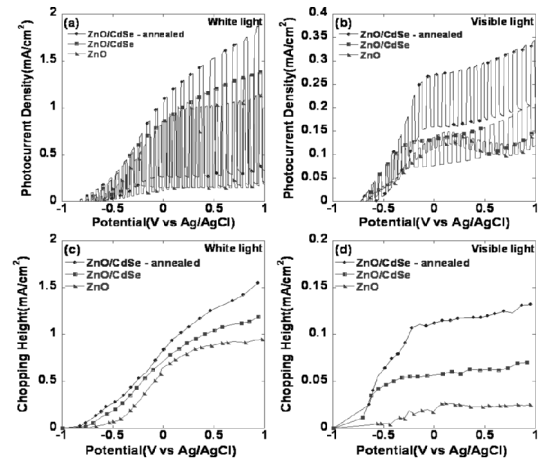


Fig. 4 Photocurrent density of ZnO NR and CdSe/ZnO NR arrays exposure area 1cm² in 0.1 M Na₂S electrolyte solution pH 12.17 under AM1.5 G illumination of power density 100mW/cm² at applied potential range 1.0 to +1.0V

면에서 가장 높은 세기의 피크가 측정되었으며 이 면에서의 결정성장이 다른 결정면에 비해 주로 이루어 졌으며 다른 결정면에 비해 결정성이 좋기 때문이다. 반가폭이 좁은 것으로 보아 반가폭의 크기와 결정립의 크기가 반비례하는 scherrer equation에 의해 결정립의 크기가 큰 ZnO가 성장된 것을 알 수 있다. 하지만, CdSe의 피크는 분석되지 못하였다. 그 이유는 생성된 입자의 양이 적을 뿐만 아니라 두께가 얇아 x-ray와 상호작용 하지 못하였기 때문으로 판단된다.

제작된 전극의 광분해 특성은 광전류밀도(Fig. 4)와 IPCE(Fig. 5)를 측정하여 비교하였다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 백색광과 필터를 이용하여 자외선을 차단한 가시광 조사 아래 측정된 광전류 밀도 측정 결과이다. (a)의 0.5V에서 ZnO(0.87mA/cm²) < CdSe/ZnO(1.03mA/cm²) < CdSe/ZnO-annealed(1.26mA/cm²) 순으로 증가되었다. CdSe 흡착과정에서 생성된 결합을 어닐링을 통해 결합밀도를 감소시킴으로써 향상된 전류를 얻을 수 있었다. (b)의 0.5V에서의 전류밀도도 증가되었다. 한가지 특이한 점은 밴드갭이 3.37eV인 ZnO에서 가시광 조사 아래 전류가 측정된 것을 볼 수 있는데 이는 수열합성과 후처리과정에서

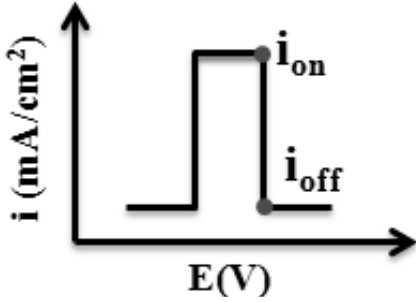


Fig. 5 Scheme of chopping height: $\Delta i_{ph} = \text{photo current density}(i_{on}) - \text{dark current density}(i_{off})$

불순물들이 격자내에 침입하여 밴드갭 내에 불순물 에너지 준위를 형성하였기 때문인 것으로 판단된다. 순수한 광반응 특성만을 측정하기 위해 광소스의 on/off 방식 즉 chopping 방식으로 광전류 특성을 측정하였다.(Fig. 3(a)와 (b) 참조)

전압이 증가할수록 전류값이 0에서 시작하지 않는 dark current가 측정 되었다. 광원을 조사하지 않아도 흐르는 전류 값이다. 따라서 각각 백색광과 가시광 조사 아래 측정된 (a)와 (b)의 chopping height(Fig. 5 참조)를 식 (1)과 같이 계산함으로써 순수한 광반응만에 의한 전류값을 얻을 수 있다.

$$\Delta i_{ph} = i_{on} - i_{off} \quad (1)$$

식(1) 결과를 Fig. 6의 (c)와 (d)에서 보여준다.

Fig. 5는 제작된 전극의 단색광에 대한 광분해 특성, IPCE(Incident Photon to Current Efficiency, %) 결과이며 식(2)¹⁵⁾와 같이 계산된다.

$$IPCE(\%) = \left(\frac{1240 \times i(mA/cm^2)}{\lambda(nm) \times I(mW/cm^2)} \right) \times 100 \quad (2)$$

식(2)에서 i는 광전류밀도, λ는 조사된 단색광의 파장, I는 λ의 세기를 나타낸다. Fig. 4에서 ZnO가 수열합성과 후처리 과정에서 불순물 침입에 의해 가시광 조사 아래 전류가 측정되었으며 IPCE(%)결과에서도 같은 경향을 보이며 700nm에서 3~5%정도의

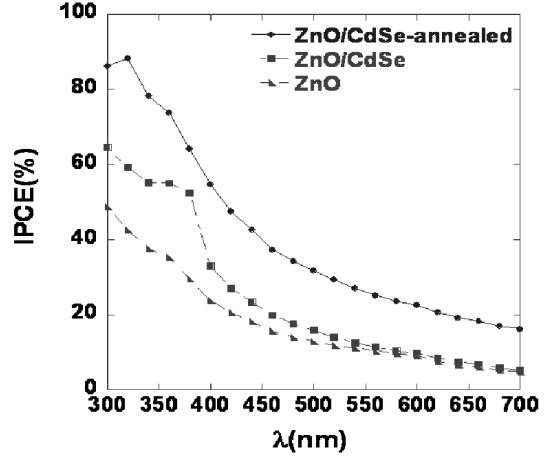


Fig. 6 Incident photon to current efficiency of the bare ZnO, CdSe/ZnO and CdSe/ZnO-annealed samples

효율을 보인다. CdSe를 흡착시킨 전극에서 ZnO보다 가시광 스펙트럼 영역(400~500nm)에서 효율이 2~5% 증가되었다. 서로 다른 격자상수를 가진 두 ZnO와 CdSe 계면은 변형장이 걸리고 전위와 같은 결정학적 결함이 생겨 Fig. 4에서와 같이 어닐링을 통한 결함 감소로 증가된 전류값으로 반영되었다고 추정된다. 이와 같은 원리로 IPCE(%)에서도 어닐링된 시편은 가시광 스펙트럼 영역에서 20~30%의 효율을 얻었다.

Fig. 4와 Fig. 6에서 인가된 전압이 0.5V일 때, 가시광 조사아래 광전류밀도는 5배 증가하였으나 IPCE 결과는 2배 증가되었다. 그 이유는 광전류밀도 측정은 400~700nm까지의 가시광 스펙트럼을 동시에 조사한 경우이며 IPCE는 단색광만을 조사하였기 때문에 광전류밀도 측정에서 빛의 세기가 더 크기 때문이다.

5. 결론

수열합성법을 이용하여 투명전극 위에 길이가 2.0 μm, 직경이 120~150nm인 ZnO nanorod를 FTO 기판 위에 수직으로 성장시켰다. 성장된 ZnO의 가시광 특성을 밴드갭 크기가 작은 반도체(CdSe)를 흡착시켜 heterostructure 복합나노구조 전극을 제작하여 향상시켰다. 가시광 조사 아래 광전류 밀도값이 ZnO 0.5V

에서 $0.022\text{mA}/\text{cm}^2$, CdSe/ZnO- annealed에서 $0.12\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 5배 이상 증가하였다. IPCE(%) 결과에서도 가시광 스펙트럼에서의 효율이 20~30%로 2배 이상 증가하였다.

후 기

본 연구는 금오공과대학교의 교내학술연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, Vol. 238, 1972, pp. 37-38.
2. A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, 2009, pp. 253-278.
3. R. M. N. Yerga, M. C. A. Galvan, F. Balle, J. A. V. Mano and J. L. G. Fierro, "Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible Light Irradiation", *Chem. Sus. Chem.*, Vol. 2, 2009, pp. 471-485.
4. T. K. Lee, "Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production", *Journal of the Korean Hydrogen Energy Society*, Vol. 12, 2001, pp. 21-27.
5. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides", *Science*, Vol. 293, 2001, pp. 269-271.
6. S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja, "Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ Nanotubes as a Photoanode and Pt/ TiO_2 Nanotubes as a Cathode", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, 2007, pp. 8677-8685.
7. X. F. Gao, W. T. Sun, G. Ai, L. M. Peng, "Photoelectric Performance of TiO_2 Nanotube Array Photoelectrodes Cosensitized with CdS/CdSe Quantum Dots," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, 2010, pp. 153104.
8. D. R. Baker and P. V. Kamat, "Photosensitization of TiO_2 Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, 2009, pp. 805-811.
9. L. Qi, J. Yu and M. Jaroniec, "Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H_2 Production Activity of CdS Sensitized Pt/ TiO_2 Nanosheets with Exposed (001) Facets", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, 2011, pp. 8915-8923.
10. Y. Xie, G. Ali, S. H. Yoo, S. O. Cho, "Sonication Assisted Synthesis of CdS Quantum Dot Sensitized TiO_2 Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Activity", *Appl. Mat. & Interf.*, Vol. 2, 2010, pp. 2910-2914.
11. J. NOZIK, "Nanostructured and Photo electrochemical Systems for Solar Photon Conversion", Imperial College Press, Chapter 3, 2008, pp. 147-207.
12. H. J. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin, "Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process", *Nano Lett.*, Vol. 9, 2009, pp. 4221-4227.
13. A. Janotti and C. G. Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 72, 2009, p. 99.
14. N. Chouhan, C. L. Yeh, S. F. Hu, J. H. Huang, C. W. Tsai, R. S. Liu, W. S. Chang and K. H. Chene, "Array of CdSe QD-Sensitized ZnO Nanorods Serves as Photoanode for Water Splitting", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, 2010, pp. 1430-1433.
15. C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, "Light, Water, Hydrogen", Springer, Chapter 5, 2008, p. 351.