

물분해용 Fe₂O₃ / Na₂Ti₆O₁₃ / FTO 박막 제조 및 특성평가

윤 강 섭¹ · 구 혜 경¹ · 강 우 승^{2,*} · 김 선 재^{1,*}

¹세종대학교 나노신소재공학부

²인하공업전문대학 금속재료학과

(2012년 4월 20일 접수, 2012년 4월 26일 수정, 2012년 4월 26일 채택)

Fabrication and (Photo)Electrochemical Properties of Fe₂O₃ / Na₂Ti₆O₁₃ / FTO Films for Water Splitting Process

Kang-Seop Yun¹, Hye-Kyung Ku¹, Woo-Seung Kang^{2,*}, and Sun-Jae Kim^{1,*}

¹Institute/Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul, 143-747, Korea

²Dept. of Metallurgical & Materials Engin., Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

(Received April 20, 2012; Revised April 26, 2012; Accepted April 26, 2012)

One dimensional(1D) Na₂Ti₆O₁₃ nanorods with 70 nm in diameter was synthesized by a molten salt method. Using the synthesized nanorods, about 750 nm thick Na₂Ti₆O₁₃ film was coated on Fluorine-doped tin oxide(FTO) glass substrate by the Layer-by-layer self-assembly(LBL-SA) method in which a repetitive self-assembling of ions containing an opposite electric charge in an aqueous solution was utilized.

Using the Kubelka-Munk function, the band gap energy of the 1D-Na₂Ti₆O₁₃ nanorods was analyzed to be 3.5 eV. On the other hand, the band gap energy of the Na₂Ti₆O₁₃ film coated on FTO was found to be a reduced value of 2.9 eV, resulting from the nano-scale and high porosity of the film processed by LBL-SA method, which was favorable for the photo absorption capability.

A significant improvement of photocurrent and onset voltage was observed with the Na₂Ti₆O₁₃ film incorporated into the conventional Fe₂O₃ photoelectrode: the photocurrent increased from 0.25 to 0.82 mA/cm², the onset voltage decreased from 0.95 to 0.78 V.

Keywords : molten salt process, Na₂Ti₆O₁₃, optical Band-Gap energy, (Photo)electrochemical properties

1. 서 론

현재 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 석유, 석탄, 천연가스와 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소시 발생하는 각종 공해물질로 인해 새로운 환경문제를 야기시키는 등 많은 문제점을 가지고 있다.

차세대의 이상적인 대체에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것 중의 하나가 수소 에너지이다. 수소를 연료로 사용할 경우에 연소시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고는 이산화탄소와 같은 온실효과를 나타내는 가스의 발생이 없을 뿐만 아니라, SO_x, 분진 등의 대기오염물질의 방출이 없다. 또한, 수소는 지구 지표면의 70 %에 이르는 풍부한 자원인 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에는 다시 물로 재순환이 이루어져 재사용이 가능한 장점을 갖고 있다.

수소에너지의 생산은 크게 석유 및 화학 공정에서 나오는

부산물을 이용하는 방법, 물의 전기분해에 의한 방법, bio-mass를 이용하여 수소를 생산하는 방법, 광화학적 촉매를 이용하는 방법 등으로 크게 구분할 수 있으며, 비교적 고효율의 수소를 생산할 수 있는 방법으로 물의 전기분해에 의한 수소생산이 연구되고 있으나 화석연료 및 원자력을 이용하여 발생된 전기 에너지를 이용하여 수소를 생산하는 방식은 새로운 환경오염물의 유발과 수소의 제조비용이 높다는 문제점이 있다. 또한, 석유 및 화학공정에서 발생하는 부산물인 수소를 활용하는 방법은 자원의 재사용 면에서는 유리하나 추후 수소에너지 시대가 도래하면 공급량이 사용량에 비해 크게 부족할 것으로 전망되고 있다. 이와는 달리 광화학적 촉매를 이용한 수소생산은 무한한 에너지원인 태양광과 지구 지표의 70 %를 차지하는 물을 이용하여 수소를 생산하는 방법으로 직접 전기분해에 의한 물분해에 비해 효율은 낮지만, 전기를 생산하기 위한 별도의 에너지가 필요치 않아 제조비용을 줄일 수 있는 장점을 갖는다.

반면, 기존의 물분해용 광촉매의 경우 자외선 하에서는 상대적으로 높은 광흡수율 및 수소 제조 효율을 나타내지만,

* Corresponding author: wkang651@inhac.ac.kr, sjkim1@sejong.ac.kr

태양광의 44 %를 차지하는 가시광영역에서는 효율이 크게 낮아지는 문제점이 있다. 따라서 자외선뿐만 아니라 태양광의 가시광을 효과적으로 활용할 수 있는 고효율 광화학적 촉매의 개발은 수소 생산시 별도의 광원이 필요치 않기 때문에 수소 제조비용을 크게 줄일 수 있어 학술분야의 발전뿐만 아니라 상업적 활용이 가능한 장점이 있다.¹⁾

촉매입자의 광활성을 증가시키기 위해서는 전자·정공의 분리를 증가시켜 광 에너지에 의해 여기된 전자의 재결합을 억제하거나, 가시광 흡수도를 증가시키기 위해 밴드갭 간격을 줄여야 하는 연구가 요구되며, 이를 위해서는 기존의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 형태의 촉매 연구가 반드시 필요하며, 서로 다른 밴드갭 에너지를 갖는 물질들의 band-gap alignment 연구를 통해 광효율을 극대화시킨 촉매입자를 합성하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 향상된 전자전달 특성을 가지며 Ultraviolet(UV) 하에서 높은 광촉매능을 보이는 일차원 나노구조의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 분말²⁾⁻⁴⁾을 Layer-by-layer self-assembly(LBL-SA) 방법을 이용하여 코팅막을 형성하고 전형적인 광흡수물질 Fe_2O_3 를 활용하여 band-gap alignment 연구 및 가시광영역에서도 활용할 수 있는 물분해용 코팅막에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

나노 크기의 1D- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (길이 약 10 μm)를 균질하게 합성하기 위한 시작물질로 Sodium-titanate nano-tube(Na-TiNT, 평균 입자 두께 = ~20 nm)를 이용하였다. 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 36시간 수열합성하여 얻은 나노튜브 형상의 Na-TiNT와 NaCl(녹는점=801 $^{\circ}\text{C}$)을 1:10의 무게 비로 혼합하였다. 혼합체의 온도에 따른 입자형상 변화를 관찰하고자 810~1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 합성 온도에서 2시간 동안 열처리하였다(승온속도 18 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 냉각속도 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

합성 후 입자들 사이에 응고되어 있는 NaCl을 증류수로 여과함과 동시에 남아있는 Na 이온도 세척하여 제거하였다. 여과 및 세척이 끝난 합성체는 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 건조하였다.

균일하고 치밀한 코팅막 형성을 위하여 합성된 1D- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 입자를 250 rpm으로 4 시간 동안 볼밀한 후 표면 처리하였다. 표면처리를 위한 용액으로 0.2 M TBAOH(tetrabutyl ammonium hydroxide, Aldrich)와 0.2 M PDDA(polydiallyl dimethylammonium chloride, Aldrich) 용액을 사용하였다.⁵⁾ 피라나 용액(Piranha solution, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$)으로 OH Radical (OH^{\cdot}) 상태로 표면처리한 FTO glass를 PEI(polyethylenimine, Aldrich) 용액에 20분간 담근 후, 1D- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 분말과 혼합된 TBAOH용액과 PDDA에 20분씩 5번 반복하여 담가 주어 코팅막을 형성하였다.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{FTO}$ glass에 N-type의 Fe_2O_3 를 담지하기 위하여 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하였다. 1 M의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액 속에 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{FTO}$ glass를 담가두는 방법으로 Fe_2O_3 를 담지하였다. 담지공정 후 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 air 분위기에서 열처리하여 최종적으로 표면에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 코팅막을 형성하였다.⁶⁾

합성된 분말의 형상 및 입자 크기 관찰을 위하여 Scanning electron microscopy(SEM, Hitachi S-4700), Transmission electron microscope(TEM, Tecnai 20)으로 분석을 하였고, 결정상 확인을 위해 X-Ray diffraction(XRD, Rigaku D/MAX 2500)와 Raman spectroscopy(Renishaw, invia Raman Microscope)를 사용하였다. 합성된 분말의 밴드갭 에너지 변화는 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 분석하였다. 형성된 코팅막의 광흡수도를 확인하기 위하여 Ultraviolet-visible spectroscopy(UV-Vis, Avantes AvaLight - DHS)를 이용하였고 전기적 특성 분석을 위하여 Pt를 상대전극으로 사용하여 1 M NaOH 전해액 속에서 0~2 V 전압에서의 전류 및 산화/환원 특성을 분석하였다. 광원세기는 Hg-Xe lamp(SAN-EI Electric, Supercure, 200 W)의 입사거리를 조절하여 100 mW/cm^2 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Na-TiNT와 NaCl를 혼합하여 1D- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 를 합성하는 경우 합성온도 변화에 따른 입자의 형상변화를 관찰한 SEM 사진이다. NaCl의 녹는점인 810 $^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 온도에서 합성한 경우 Fig. 1(a)에서 보는 것처럼 평균 70 nm의 두께를 갖는 막대 입자로 합성이 되었다. 합성온도를

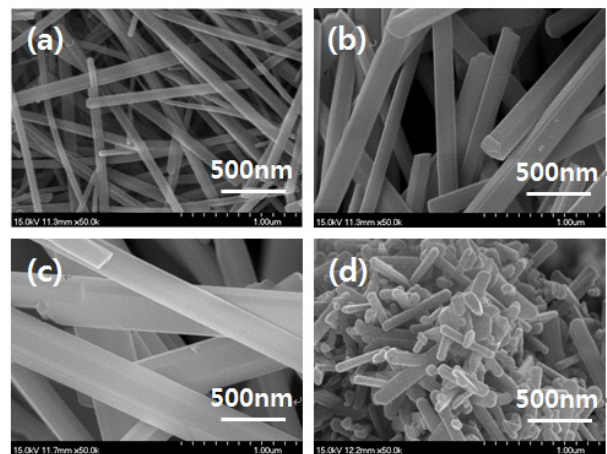


Fig. 1. SEM observation of the morphology of the 1D- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ when synthesized with Na-TiNT and NaCl at the different temperatures of (a) 810 $^{\circ}\text{C}$, (b) 850 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1000 $^{\circ}\text{C}$ and (d) pure Na-TiNT at 810 $^{\circ}\text{C}$ without NaCl.

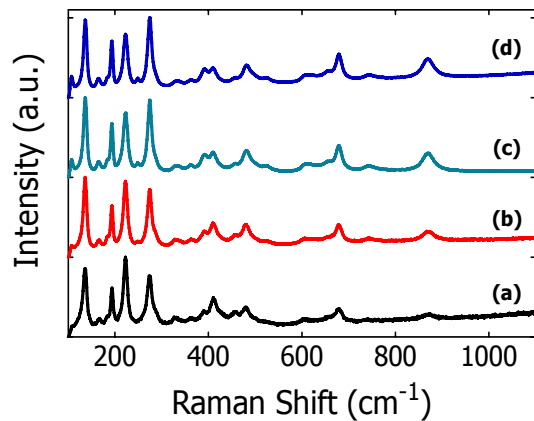
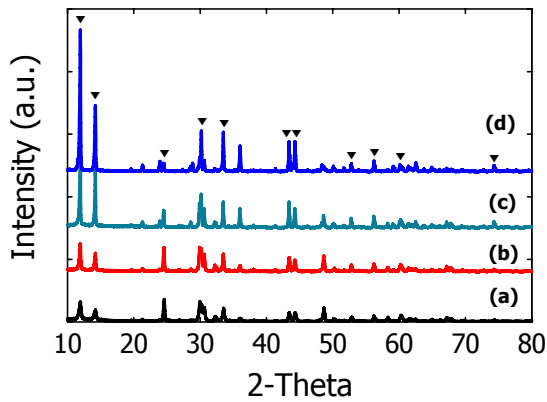


Fig. 2. XRD Patterns and Raman spectra for powders obtained after heat-treatment with Na-TiNT and NaCl at (a) 810 °C, (b) 850 °C, (c) 950 °C, and (d) 1000 °C for 2 hrs in air.

점차 높임에 따라 막대형상의 두께도 점차적으로 두꺼워졌다. 1000 °C에서 합성한 Fig. 1(c)의 경우 200 nm 이상의 두께를 갖는 막대입자로 변화됨이 관찰되었다. 이때, 원료물질의 녹는점 보다 낮은 온도에서 합성하거나 NaCl이 존재하지 않는 상태에서 Na-TiNT만을 810 °C에서 열처리한 경우 Fig. 1(d)와 같이 응집이 심한 짧은 막대입자 형태로 형성됨이 관찰되어, 응집이 되지 않은 상태의 막대입자로 성장하기 위해서는 합성온도 및 용융염 존재가 중요한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Na-TiNT와 NaCl을 혼합하여 합성 온도를 다르게 하여 얻은 $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 XRD와 Raman spectroscopy 분석 결과이다. $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 Raman shift는 276, 396, 750 cm^{-1} 등에서 나타나며 이러한 주요 피크들은 합성 온도가 높아질수록 점차 강해지는 것을 확인하였다. XRD 분석 결과 역시 고온으로 갈수록 11°, 14°의 메인피크의 강도가 점차 증가하였으며 NaCl의 녹는점 근처인 810 °C에서 합성된 분말 역시 $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 결정구조로 성장함을 확인하였다.⁷⁾ 높은 온도 합성일 경우 결정성이 더 강해지지만 낮은 온도 합성에서도 $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 합성이 가능함을 확인

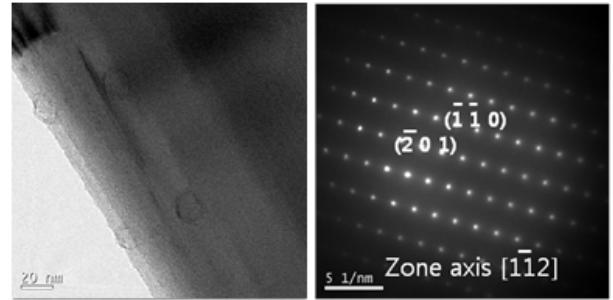


Fig. 3. TEM observation and analysis of 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ synthesized at 810 °C by mixing Na-TiNT and NaCl.

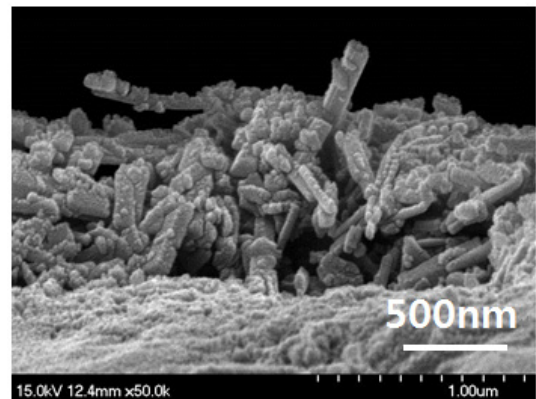


Fig. 4. SEM images for $Na_2Ti_6O_{13}$ film cross-section.

할 수 있었다.

Fig. 3은 Na-TiNT를 이용하여 합성한 막대입자 형태의 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 분말의 TEM 분석 결과를 보여준다. 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 는 0.77 nm의 평행한 줄무늬로 구성된 막대형태가 관찰되었다. 이렇게 합성된 입자들의 diffraction pattern 관찰 결과 $[1\bar{1}2]$ 의 zone axis를 갖는 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 810 °C에서 합성한 $Na_2Ti_6O_{13}$ 를 FTO glass에 LBL-SA 코팅방법을 이용하여 형성한 평균 750 nm의 두께를 갖는 무바인더 코팅막의 단면을 보여주고 있다. Fig. 5는 $Na_2Ti_6O_{13}$ powder 및 코팅막의 Raman spectroscopy 분석 결과이다. Powder 형태의 $Na_2Ti_6O_{13}$ 는 불밀 후에도 같은 결정구조를 나타냄을 확인할 수 있었고, 코팅막 형성 후에도 같은 결정구조를 나타냄으로써 결정구조 변화 없이 $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 코팅막이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ powder 및 형성된 코팅막에 대한 밴드갭 에너지 값의 변화를 나타낸 것이다. powder 형태의 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 경우 3.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖지만 LBL-SA 방법으로 제조된 코팅막에서는 다공성막이면서 작은 입자들로 치밀하게 구성된 코팅막 형성으로 인한 광흡수를 증가로 밴

드롭 에너지가 2.9 ~ 3 eV로 감소되는 현상이 관측되었다.⁸⁾

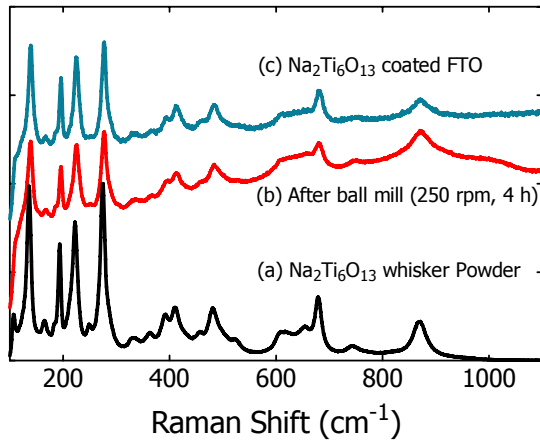


Fig. 5. Raman spectra for the (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powders, (b) ball milled $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder (250 rpm, 4 hrs), and (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ coated film.

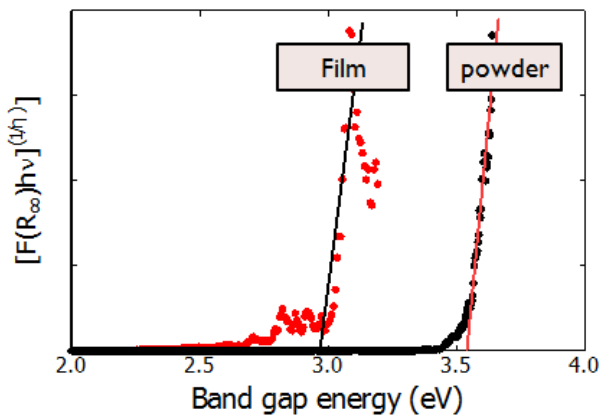


Fig. 6. Optical absorbance for the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ coated film.

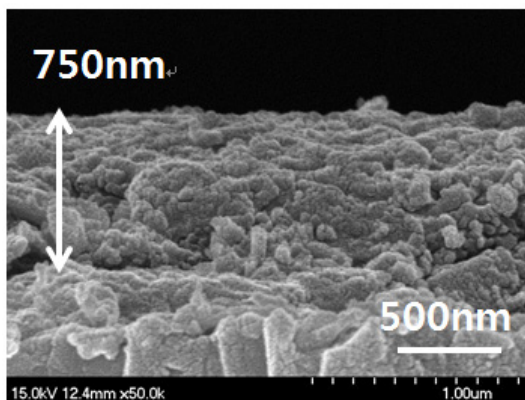


Fig. 7. SEM images of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ film cross-section.

Fig. 7은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 담지된 코팅막의 표면 및 단면 관찰을 위한 SEM 분석 결과이다. 다공성의 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 코팅막 사이로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 스며드는 형태로 담지된 것을 확인할 수 있었고 Fig. 4와 비교해 볼 때 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 담지 전, 후 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 코팅막의 두께 변화는 없는 것으로 확인되었다.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 담지 후 코팅막의 결정구조 분석을 위한 Raman spectroscopy 결과를 Fig. 8에 나타내었다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 담지 후 224, 292 cm^{-1} 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Raman 특성피크가 관찰되었으며⁹⁾ 동시에 139, 192 cm^{-1} 에서 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 특성피크가 관찰됨에 따라⁷⁾ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 코팅막에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 담지된 것을 확인하였다.

Fig. 9의 전류-전압특성 분석결과 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 의 코팅막에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 담지한 경우, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 막이 없는 경우와 비교해 볼 때 훨씬 높은 광전류(at 1.23 V vs. RHE)가 측정되었다(0.25 \rightarrow 0.82 mA/cm^2). $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ 의 경우 0.95

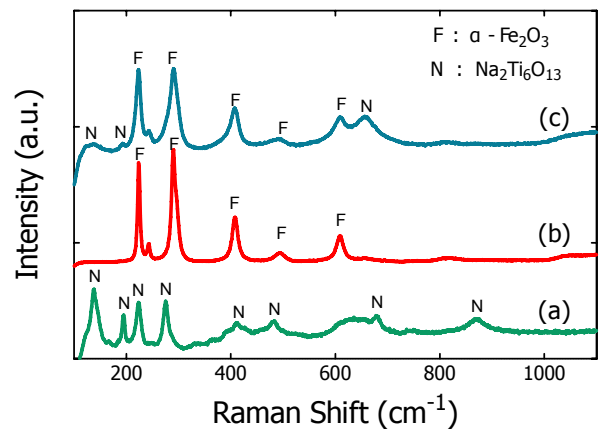


Fig. 8. Raman spectra for (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder, (b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ powder (500 $^\circ\text{C}$, 10 min), and (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ film.

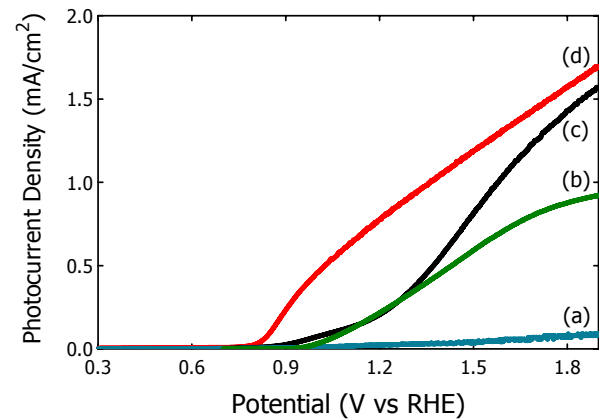


Fig. 9. I-V curves for the films ; (a) FTO glass, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} / \text{FTO}$, and (d) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} / \text{FTO}$ under UV light condition.

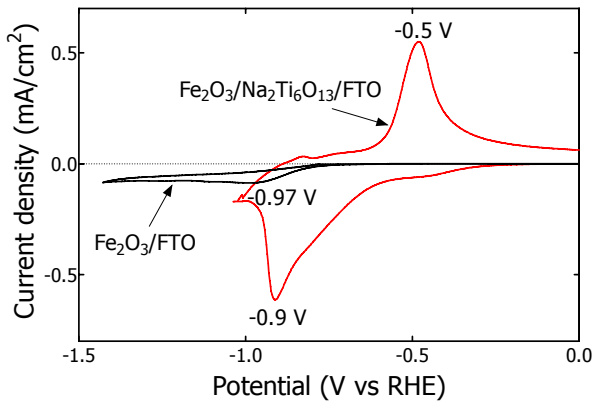


Fig. 10. Cyclic voltammograms of $Fe_2O_3/Na_2Ti_6O_{13}/FTO$ and Fe_2O_3/FTO films under UV light.

V에서 photocurrent가 발생하였으며(Fig. 9(b)), $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 코팅막에 $\alpha-Fe_2O_3$ 를 담지한 후에는 0.78 V에서 photocurrent가 나타나기 시작함을 확인함으로써(Fig. 9(d)) photocurrent 증가 및 onset voltage 감소에 $Na_2Ti_6O_{13}$ 코팅막이 긍정적인 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 FTO에 $Na_2Ti_6O_{13}$ 와 Fe_2O_3 를 순차적으로 코팅한 경우와 Fe_2O_3 만 담지코팅한 박막을 cyclic voltametry 분석을 통하여 산화·환원 특성을 확인한 결과이다. Fe_2O_3 만으로 구성된 경우는 -0.97 V 부근에서만 아주 미약한 환원피크가 관찰되었으나 $Na_2Ti_6O_{13}$ 와 Fe_2O_3 로 이루어진 박막인 경우 -0.5 V와 -0.9 V에서 강한 산화환원 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Molten salt 상태에서 나노튜브 형상의 Na-TiNT를 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 막대 입자로 성장시켜, 810 °C의 비교적 낮은 합성 온도에서 70 nm의 두께 및 3.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 막대형상의 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 를 합성하였다. 합성된 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 막대 입자의 경우 [1 -1 2]의 zone axis를 갖는 0.77 nm의 평행한 줄무늬로 구성된 형태임을 확인하였다. 3.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 나노막대 입자로 형성

된 코팅막은 다공성의 작은 입자들로 치밀하게 구성된 미세 구조로 인한 광흡수율 증가로 밴드갭 에너지는 약 3 eV로 감소되었다. 이로써 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 나노막대 입자로 구성된 박막의 광에너지 소재로의 이용 가능성을 확인하였다.

$Na_2Ti_6O_{13}$ 의 코팅막에 $\alpha-Fe_2O_3$ 를 담지한 경우, $\alpha-Fe_2O_3$ 막으로만 구성된 경우보다 훨씬 높은 광전류(at 1.23 V vs. RHE)가 측정되었으며 ($0.25 \rightarrow 0.82$ mA/cm²), 광전류가 발생하기 시작하는 onset voltage도 0.95 V에서 0.78 V로 감소하여 효율성 높은 (광)전기화학전극 개발에 있어서 $Na_2Ti_6O_{13}$ 코팅막의 긍정적인 영향성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2011-0026477).

참 고 문 헌

1. X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **110**, 6503 (2010).
2. S. H. Kang, S. H. Choi, M. S. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim, T. Hyeon, and Y. E. Sung, *Adv. Mater.*, **20**, 54 (2008).
3. S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, and Y. Inoue, *Chem. Phys.*, **1**, 179 (1999).
4. L. Zhen, C. Y. Xu, W. S. Wang, C. S. Lao, and Q. Kuang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4149 (2002).
5. H. J. Oh, K. J. Noh, H. K. Ku, K. S. Park, S. C. Jung, W. J. Lee, and S. J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7210 (2011).
6. H. S. Zhou, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **19**, 539 (2000).
7. E. Morgado Jr, B. Marinkovic, P. Jardim, M. Abreu, and F. Rizzo, *J. Solid State Chem.*, **182**, 172 (2009).
8. H. K. Ku, H. J. Oh, K. J. Noh, S. C. Jung, K. S. Park, W. J. Lee, and S. J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7269 (2011).
9. C. Baratto, P. P. Lottici, D. Bersani, and G. Antoniolli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 667 (1998).