

최근 물 분해 광음전극 연구동향 (1) – p-type Silicon

중앙대학교 화학신소재공학부

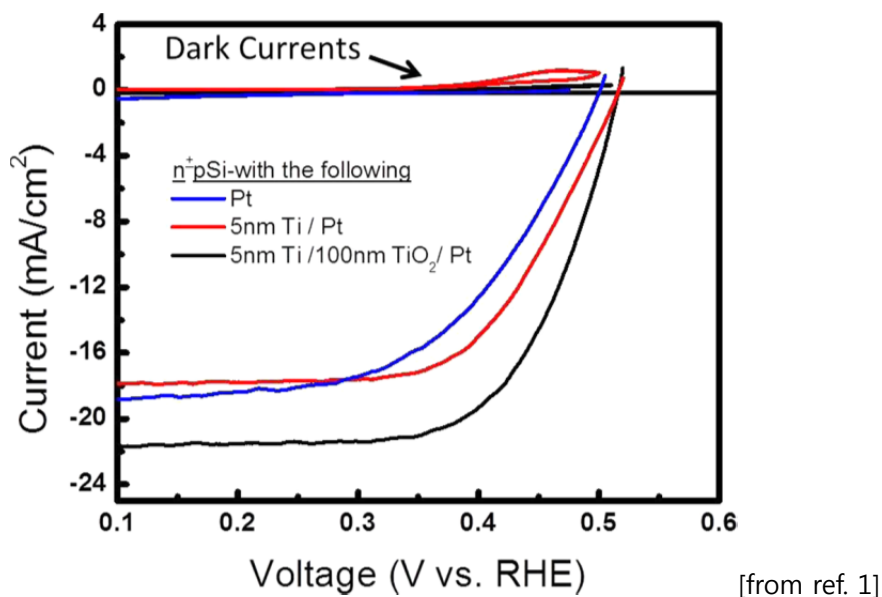
권기창, 김수영

화석연료의 꾸준한 사용증가로 고갈되어 가는 에너지자원을 대체하기 위한 새로운 에너지원의 개발이 중요하게 인식되고 있다. 특히 무한한 에너지원으로 평가되고 있는 태양에너지를 상업적인 공정을 통하여 일상생활에 활용하고자 하는 연구가 최근 들어 매우 활발하게 진행되고 있다. 태양 에너지는 화석연료의 사용으로부터 발생하는 환경오염을 방지할 수 있는 큰 장점이 있지만, 화석 연료에 비하여 현저하게 떨어지는 에너지 전환효율과 낮은 경제성으로 인하여 상업적 적용이 매우 미미한 상태에 있다. 태양에너지의 활용은 크게 전기에너지로 변환하는 태양전지와 화학에너지를 변환하는 광 촉매의 개발을 통해서 높은 수준의 에너지 전환효율 연구가 가능하다.

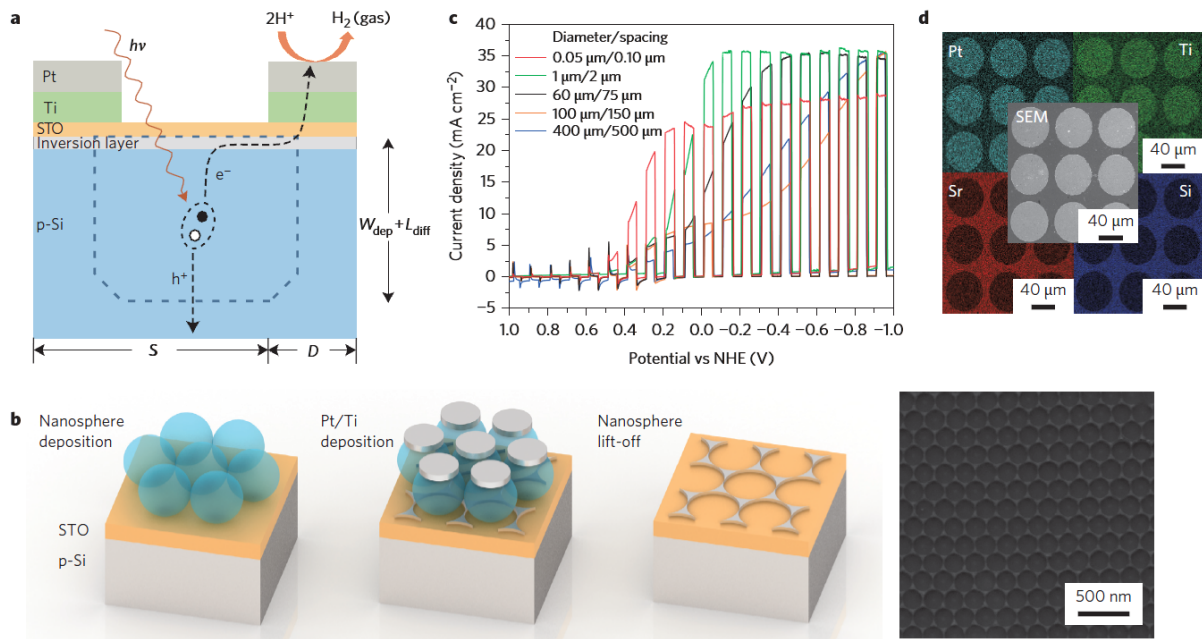
태양광 물 분해에서 주로 사용되는 광음전극은 p-type 실리콘 재료와 불소 도핑된 주석 산화물 (FTO) 이다. 특히 p-type 실리콘의 경우 전도성이 좋으며 수고이온과 수소 간의 환원반응이 일어나는 에너지 준위에 밴드 갭이 위치하고 있어 우수한 광음전극이다. 또한, 낮은 밴드 갭 에너지로 인해서 넓은 영역의 가시광을 흡수할 수 있으며 지구 상에 많이 분포되어 있는 실리콘을 사용하여 단가가 낮다는 장점이 있다. 또한 최근에는 실리콘을 고품질로 크기를 조절하여 만들 수 있어 상용화가 가장 쉽다. 그러나 p-type 실리콘은 전해질과의 계면에서 발생하는 과전압 특성으로 인해서 외부 전압이 가해져야 포화전류 값을 보이며, 이러한 특성은 낮은 태양광-수소 발전 효율의 원인이 된다. 또한, 실리콘 표면이 전해질 안에서 외부전압 등의 요인으로 표면에서 산화가 일어나게 되고 실리콘 표면에 이산화 실리콘 막이 생김으로써 전류 전달이 방해가 되며, Silane 가스를 만들며 서서히 광부식이 일어나는 양상을 보이게 된다. FTO의 경우 실리콘과 다르게 밴드 갭이 없어 투명전극의 역할을 하고 표면에 광 촉매를 도입함으로써 태양광을 이용한 물 분해가 가능하다. 이 경우 FTO가 부식되는 화학반응이 없어 적절한 광 촉매를 찾는 것이 중요하다. 본 보고서는 2회에 걸쳐 실리콘 재료의 과전압 특성을 해결할 수 있는 광 촉매 재료의 개발과 실리콘 표면을 부동 상태 (passivation)로 만들어 줄 수 있는 기술과 FTO를 이용하여 물 분해에 사용할 수 있는 광 촉매 개발에 대해서 알아보려고 한다.

최근 실리콘을 이용한 물 분해 연구에서는 크게 두 가지의 이슈를 해결하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 첫 번째로는, 외부 빛에 의해서 실리콘/전해질 사이에서 발생하는 광 전극의 부식과 이로 인한 광전자의 이송이 점차 성능이 저하되는 문제를 해결하는 것이다. 두 번째는, 실리콘의 구조를 개선하여 더 많은 전해질과 접촉할 수 있도록 표면적을 최대화하는 연구가 있다. 최근 다

수의 연구 결과에서 TiO_2 , SrTiO_3 (STO), MoS_2 , WS_2 등의 물질이 이러한 문제를 해결하고자 연구가 이루어지고 있다. 먼저, TiO_2 를 이용한 Si passivation에 대해서 알아보려고 한다. 이 연구결과에서는 sputter를 이용한 TiO_2 100 nm의 얇은 박막을 Ti 금속 층 위에 증착 하여 실리콘 광음전극을 passivation 하는 역할로 사용하였다. 이 연구에서는 TiO_2 가 반도체적 특성을 보임에도 불구하고 실리콘과의 접합을 통해서 물 분해에서 금속 전도체로서 역할을 보일 수 있는 사실을 보고하였다. 이러한 거동은 TiO_2 의 conduction band와 수소의 redox couple 에너지 상태와 잘 어울려 일어난 것으로 보인다고 보고하고 있으며, 이로 인해서 생성되는 current가 더욱 증가하게 되고 TiO_2 의 확실한 passivation 능력으로 인해서 3일이 지난 후에도 특성이 유지되는 결과를 보였다. 이 결과에서는 Pt를 이용한 물 분해 특성보다 Ti (5 nm)/ TiO_2 (100 nm)/Pt에서 photocurrent가 향상됨을 보고하였다.

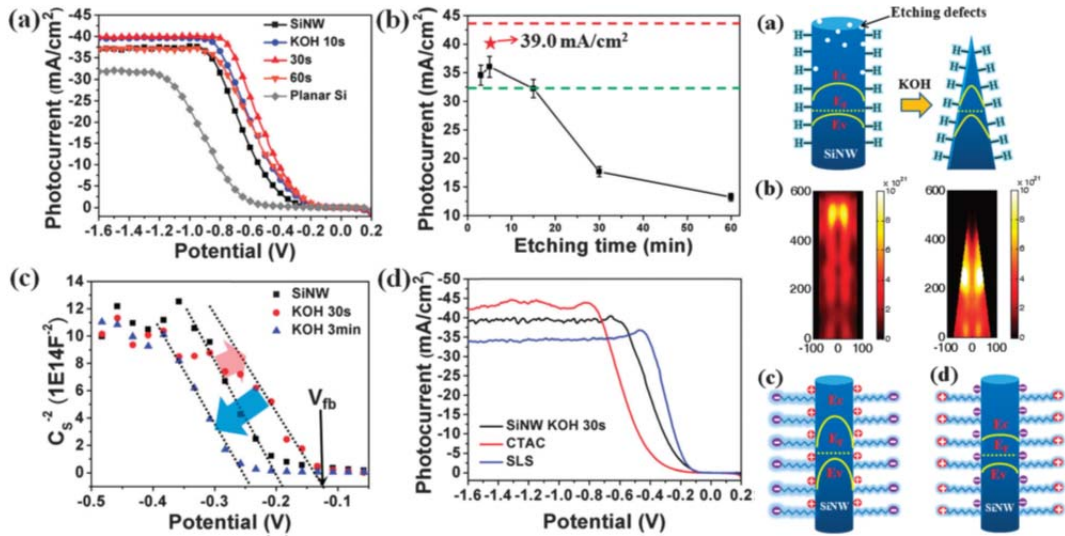


다음으로 소개할 내용은 epitaxial oxide layer와 patterned Pt를 이용한 물 분해 특성향상과 passivation 능력향상에 대한 것이다. 이 연구결과에서는 실리콘 음전극 capping layer로서 strontium titanate (SrTiO_3 , STO)를 사용하였으며, Si(001) 기판에 직접 성장시켜서 사용하였다. 광 여기 되어 생성된 전자는 실리콘과 STO간의 낮은 lattice mismatch 특성과 conduction-band 에너지 레벨의 적합성에 의해 전해질과 실리콘 표면으로 잘 수송되어 수소를 만드는데 매우 효율적인 구조를 가진다. 이 연구에서는 최대 광 전류가 35 mA/cm^2 에 이르는 결과를 보였으며, 개방전압은 450 mV로 나타났다. 더불어, 0.5 M의 황산에서 35시간 소자를 구동하였음에도 불구하고, 처음 구동했을 때의 특성이 유지됨을 보였다. 이 연구결과에서는 PS bead를 활용하여 Pt를 그물구조로 나노 구조를 만들어 가한 bias와 광 여기 된 전자와 전류의 효율이 4.9 %에 달하는 높은 효율을 보임을 확인하였다. 이 연구결과는 Pt를 사용한 물 분해라는 단점이 있으나, 기존 연구와는 차별된 높은 효율과 나노구조, 에너지 구조를 갖춘 금속 산화물을 사용하여 뛰어난 passivation 특성을 보이는 점에서 괄목할 만하다.



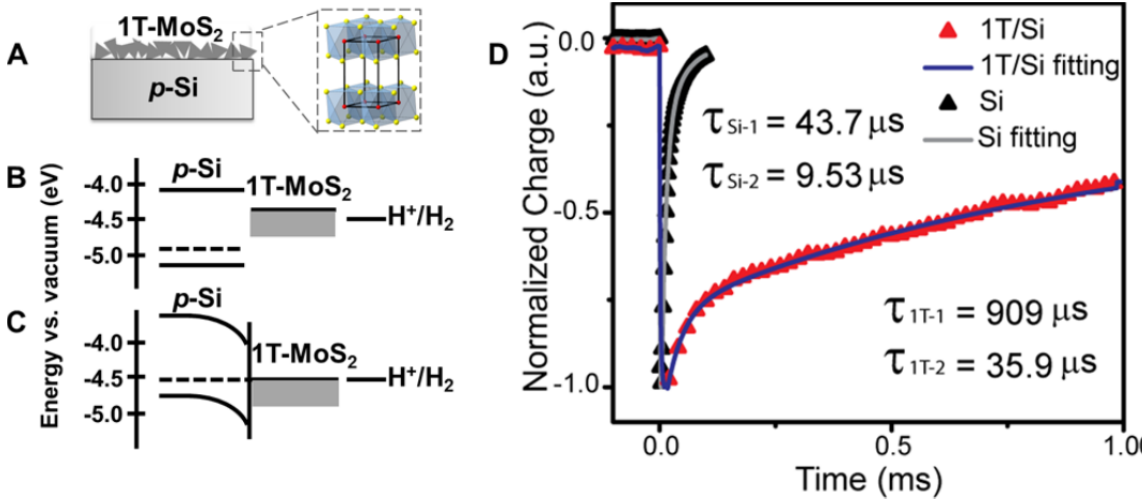
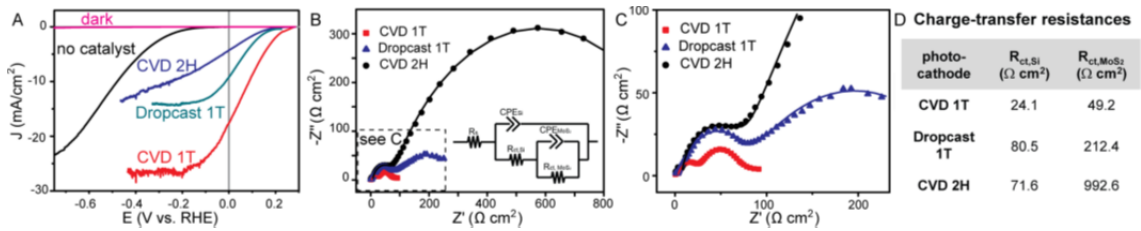
[from ref. 2]

또 다른 연구결과에서는 실리콘 음전극의 표면적을 넓게 하여 높은 광전류와 표면 결함을 줄이는 방법이 보고되고 있다. 가장 접근하기 쉬운 방법으로는 실리콘 표면을 에칭하여 나노구조를 만들어서 표면적을 넓혀 물 분해 반응이 일어날 수 있는 조건을 크게 향상시키는 것이다. 또한 실리콘 표면의 나노 구조를 KOH를 통해서 passivation하여 표면 결함을 줄이는 연구결과가 보고된 바 있다. 이 연구결과에서는 KOH를 사용하면 실리콘 표면을 에칭할 수 있으며, 에칭 시간에 따라서 표면의 거칠기, 반사율, 빛 흡수율 정도를 조절할 수 있으며, 30초 정도 표면을 에칭할 경우 광전류가 향상되는 것을 보였다. 에칭된 나노구조 실리콘 기판에 계면활성제의 일종인 SLS (sodium lauryl sulfate), CTAC (cetyl trimethylammonium chloride)가 첨가된 전해질로 실험하였을 때, 계면활성제의 이온효과로 인해서 에너지 밴드 구조가 달라지게 된다. SLS는 실리콘 나노 구조에 달라붙어 양이온이, CTAC의 경우 음이온이 달라붙게 되어 실리콘에서 전해질 쪽으로 전달되는 전자가 CTAC의 경우 더 낮은 포텐셜 에너지 차로 인해서 잘 전달되어 수소발생에 도움을 준다. 이 결과, SLS = 32.5 mA/cm², CTAC = 42.5 mA/cm²로 광 전류발생이 서로 다른 양상으로 일어난다. 이런 현상은 전해질 내부에 존재하는 계면활성제가 에너지 밴드의 굽힘이 일어나게 하고, 실리콘 나노 구조의 전기적 특성을 바꾸는데 도움이 될 것이라고 이 논문에서 보고하고 있다. 표면 전하 이동에 대해서 계면활성제를 이용하여 그 효과를 확인하고 에너지 밴드 이론을 이용하여 실리콘 나노 구조의 높은 가능성을 보여준 한 예라고 할 수 있다. 또한 KOH 전 처리를 통해서 효율적으로 실리콘 나노 구조를 만들고 표면 passivation 문제를 해결할 수 있을 것으로 보고하고 있어 향후 실리콘 나노 구조를 이용한 물 분해 연구에 대한 큰 초석을 다졌다고 할 수 있다.



[from ref. 3]

마지막으로 소개할 실리콘 관련 물 분해 기술은 최근 많은 연구가 진행 중인 MoS₂를 이용한 물 분해기술이다. 소개할 연구기술은 p-type 실리콘과 1T phase의 MoS₂를 CVD 방법으로 합성하여 실리콘 기판과 촉매로 사용하여 0 V에서 17.6 mA/cm²의 광 전류를 생산할 수 있는 기술이다. 이 연구결과에서는 MoS₂와 p-type 실리콘, MoS₂와 전해질 간의 낮은 전하 이동 저항을 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)로 확인하였으며, 1T phase의 MoS₂가 2H phase의 MoS₂보다 낮음을 확인하였다. 이로 인해서 1T phase의 MoS₂가 가장 좋은 특성을 보임을 확인하였고, CVD로 1T phase의 MoS₂를 합성한 첫 사례가 되었다. 이 연구결과에서는 리튬이온을 이용한 용액 박리법으로 제조한 1T phase의 MoS₂와도 비교하여 CVD방법으로 합성한 MoS₂의 뛰어난 촉매효과를 확인하였다. 1T phase의 MoS₂를 사용했을 때, time-resolved surface photoresponse (TR-SPR) 측정에서 실리콘 기판에 비해 광 여기 되어 생성된 전하들이 정공 재결합 없이 더 오랜 시간 동안 이동할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 특성은 물 분해 뿐만이 아닌 태양전지에서 좋은 특성을 보일 것이라고 생각된다. MoS₂를 촉매 및 passivation 역할을 할 수 있는 박막으로 활용하여 전해질 하에서 오랜 시간 동안 그 특성을 유지할 수 있으며, 이 연구결과는 MoS₂를 기반으로 한 p-type 실리콘 물 분해에서 가장 좋은 특성을 보여서 주목된 연구이기도 하다.



[from ref. 4]

최근 밴드 갭이 작아서 가시광을 충분히 흡수할 수 있으며, 지구 상에 많이 존재하는 규소 기반의 기판인 p-type 실리콘을 활용한 물 분해 연구가 각광받고 있다. 하지만, 실리콘 기판은 높은 과전압과 낮은 안정성으로 인해서 문제가 되어왔지만, 관련 연구자들이 이를 해결하기 위한 촉매 및 passivation 특성을 가지는 물질을 개발하면서 점점 해결되어가고 있는 추세이다. 하지만 여전히 Pt에 비해서 높은 과전압 특성을 보이며, 대부분의 물 공급원인 바닷물과 관련된 실험은 많이 진행되지 않고 있다. 값싼 실리콘 기반의 높은 안정성을 가진 물 분해 소자를 대량 생산할 수 있다면 수소를 에너지원으로 사용할 수 있는 날이 멀지 않을 것이다.

References

- [1] B. Segar *et al.*, "Using TiO₂ as a conductive protective layer for photocathodic H₂ evolution", *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1057 (2013).
- [2] L. Ji *et al.*, "A silicon-based photocathode for water reduction with an epitaxial SrTiO₃ protection layer and a nanostructured catalyst", *Nat. Nanotechnol.* **10**, 84 (2015).
- [3] X. Li *et al.*, "Photoelectrochemical hydrogen evolution of tapered silicon nanowires" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 800 (2015).

[4] Q. Ding *et al.*, "Efficient photoelectrochemical hydrogen generation using heterostructures of Si and chemically exfoliated Metallic MoS₂", *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8504 (2015).