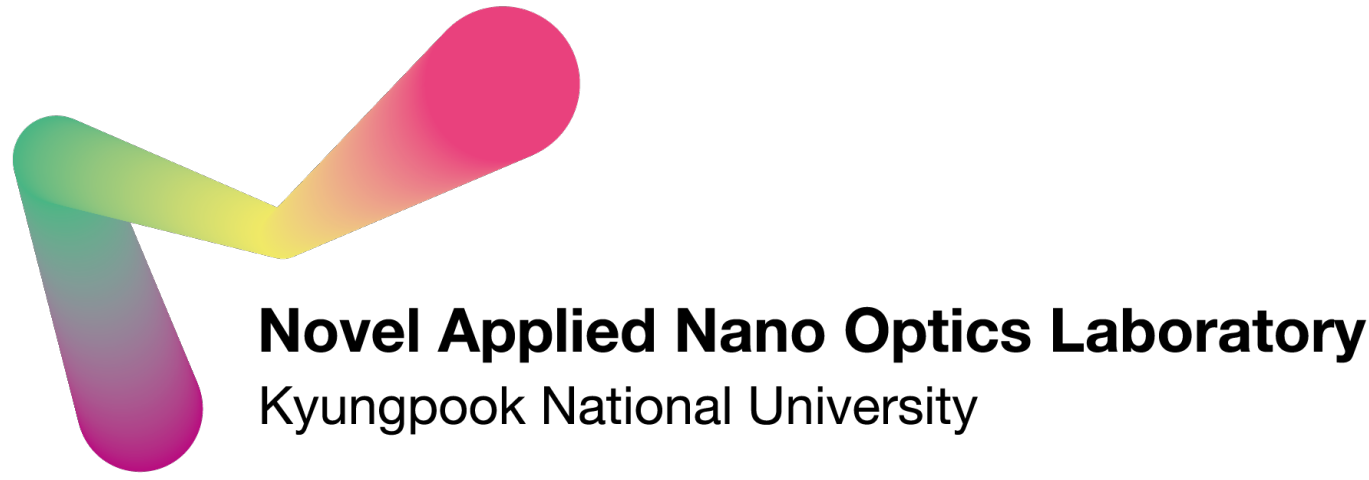


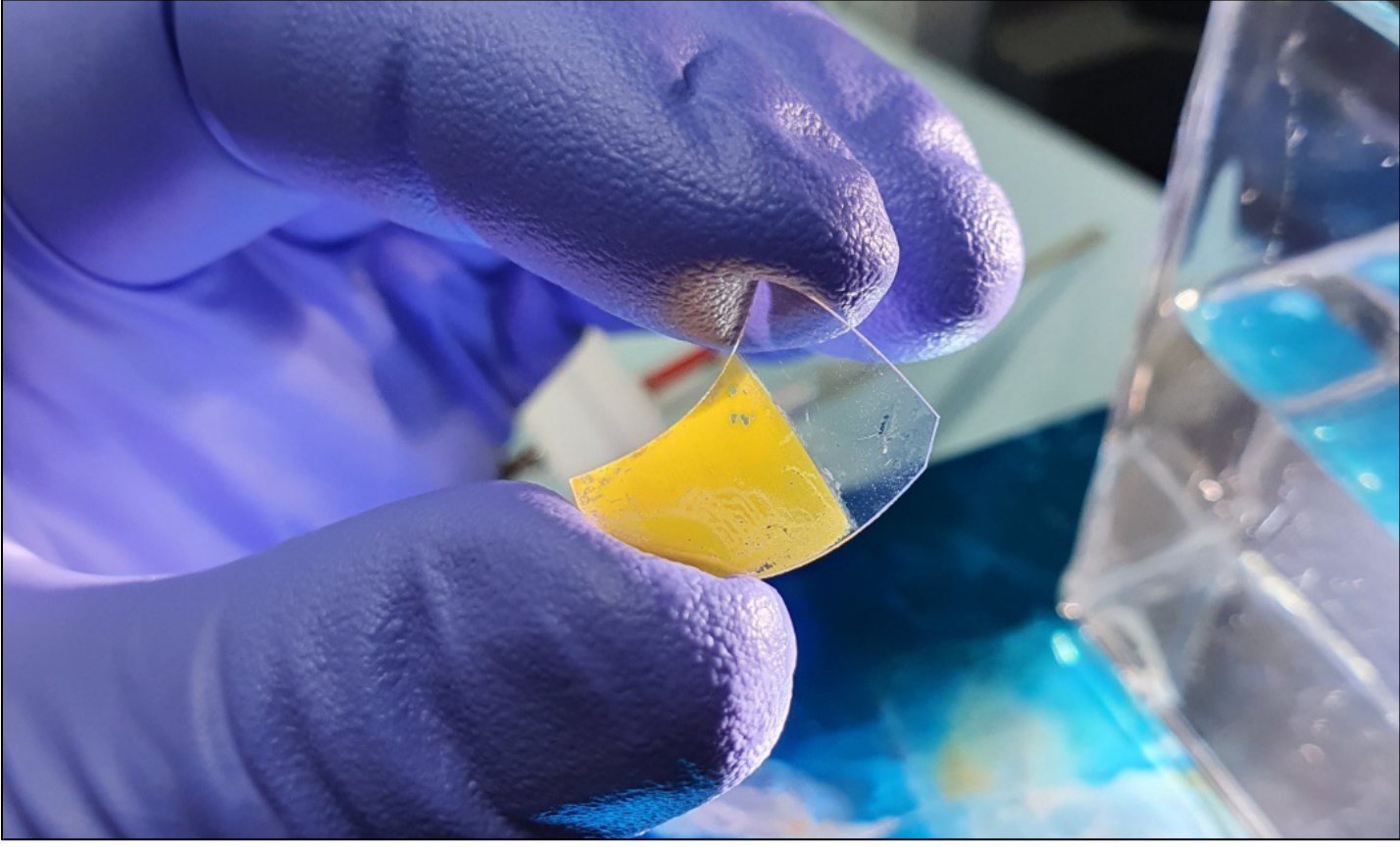
레이저를 이용한 수소연료 생산용 유연 광수전해 셀 제작

김현재†(물리학과 학부 과정), 공희정 (물리학과 박사 과정), 지도교수 : 여준엽
Novel Applied Nano Optics Lab. Department of Physics, Kyungpook National University
† Presenter, kimnowing@knu.ac.kr, hkong0318@gmail.com



Abstract

지구 온난화 및 화석 연료 고갈 문제로 인해 친환경적인 대체 에너지를 찾고자 하는 여러 시도 중에서도 수소 에너지는 각광받는 대안이다. 활발한 수소 에너지 이용을 위해서 경제적인 수소 생산 기술은 필수적이며, Photoelectrochemical Water Splitting은 태양광으로부터 물 분해를 통해 수소를 생산하는 획기적인 방식으로 주목받고 있다. 여러 금속 산화물이 이러한 광전극에서의 환원을 통한 수소 생산에 이용되고 있지만 유연한 PEC 셀에 대한 연구는 전무한 수준이다. 본 연구에서 우리는 Bismuth vanadate를 증착한 유연 광수전해 셀 제작에 대한 방법을 소개하고자 한다. 우리는 솔-겔(Sol-gel) 공법에 적합한 용액을 개발하여 이를 ITO-PEN 기판 위에 도포하였고, 핫 플레이트 위에서의 어닐링 과정을 거쳐 BiVO₄의 전구체로 변환하는 방법을 개발하였다. 이후 레이저 결정화(Laser crystallization)를 통해 ITO-PEN 기판 위에 증착된 전구체를 BiVO₄로 변환하는데 성공하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 그리고 X선 회절 분석(XRD)을 통해 증착된 BiVO₄ 또한 확인하였다. 제작한 유연 BiVO₄ 광양극을 이용해 물 분해를 통한 수소 생산에 성공하였으며 제작한 샘플에서 단위면적 당 0.45mA의 물 산화 전류를 얻는데 성공하였다.



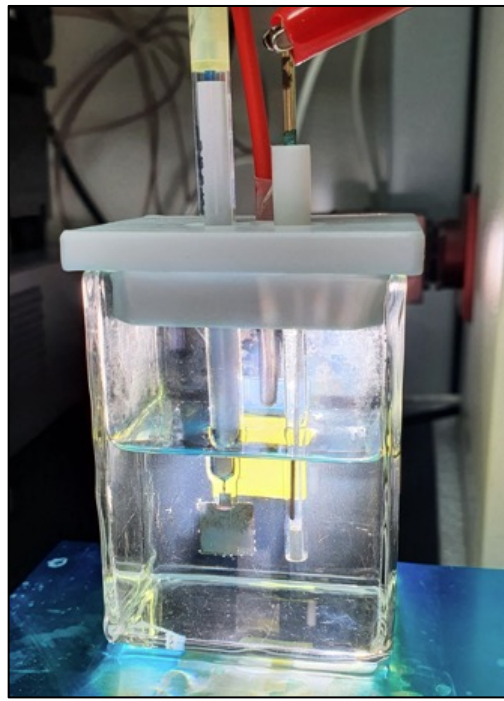
1. Introduction

Bismuth Vanadate?

- BiVO₄
- n형 반도체(n-type semiconductor)

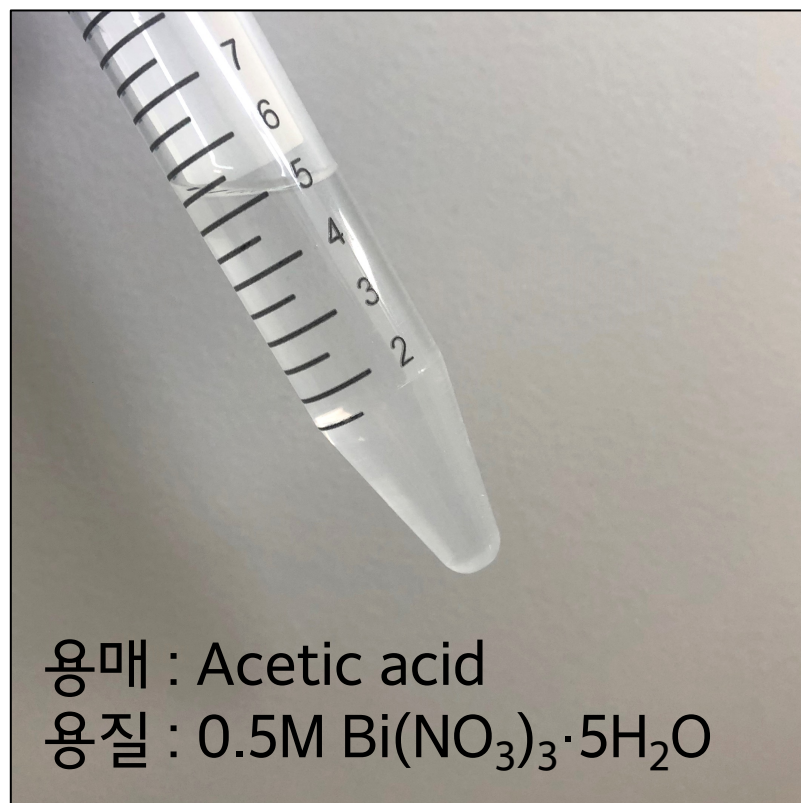
Bismuth Vanadate의 장점과 단점

- + 가시광선을 흡수할 수 있는 Band gap (2.4 eV)
 - + 중성(pH 7) 전해질에서의 안정성
 - + 산소 발생 반응을 일으키기에 충분히 깊은 가전자대(Valence band)
 - 낮은 전기 전도성
 - 계면에서 발생하는 광전하들의 재결합
- ⇒ 낮은 광수전해 효율(저효율 광전극)

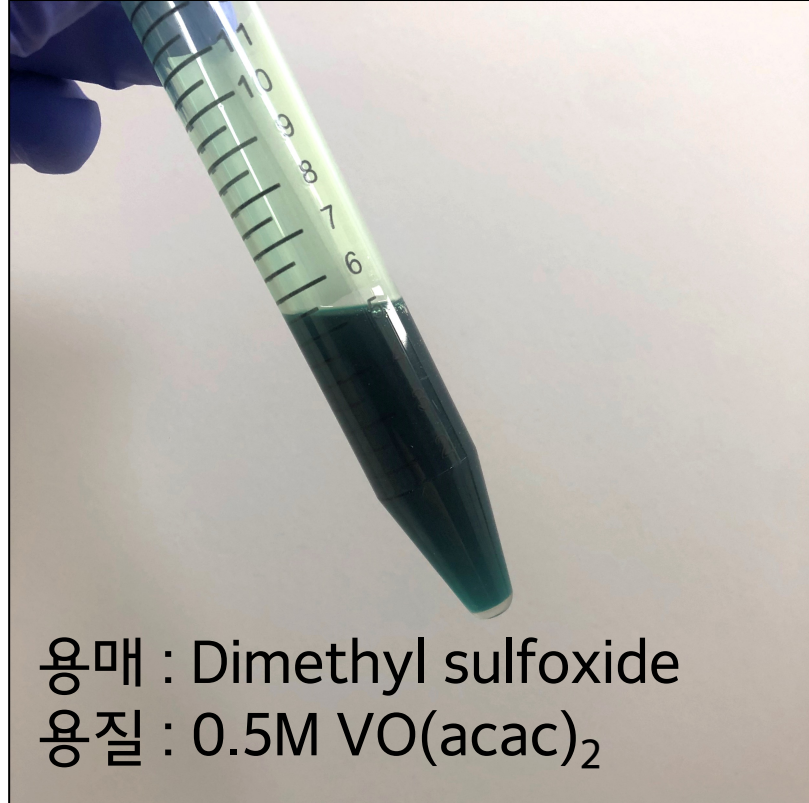


2. Deposition Process

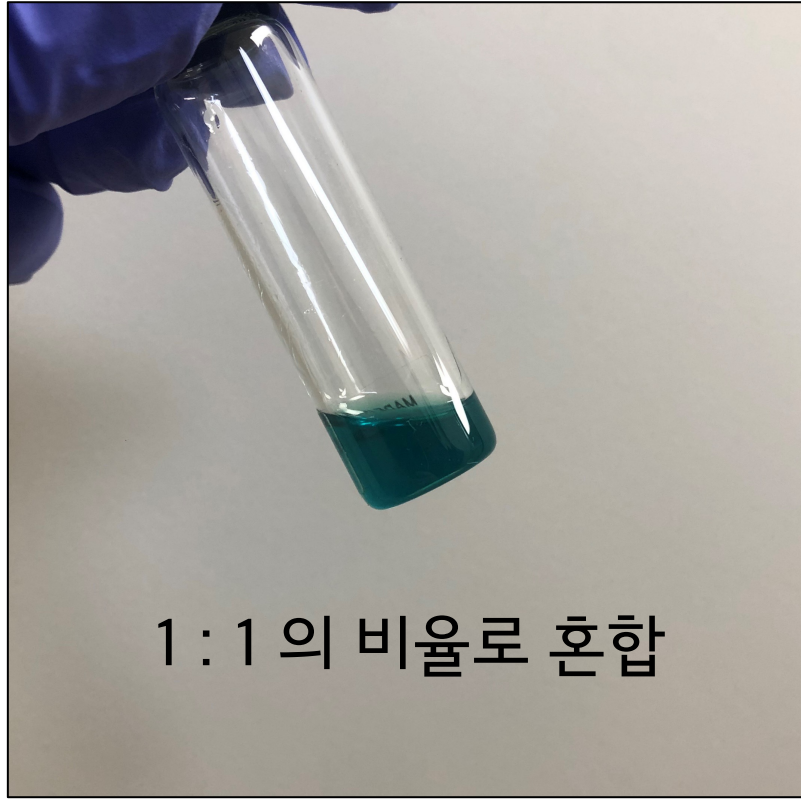
a. 용액 (1)



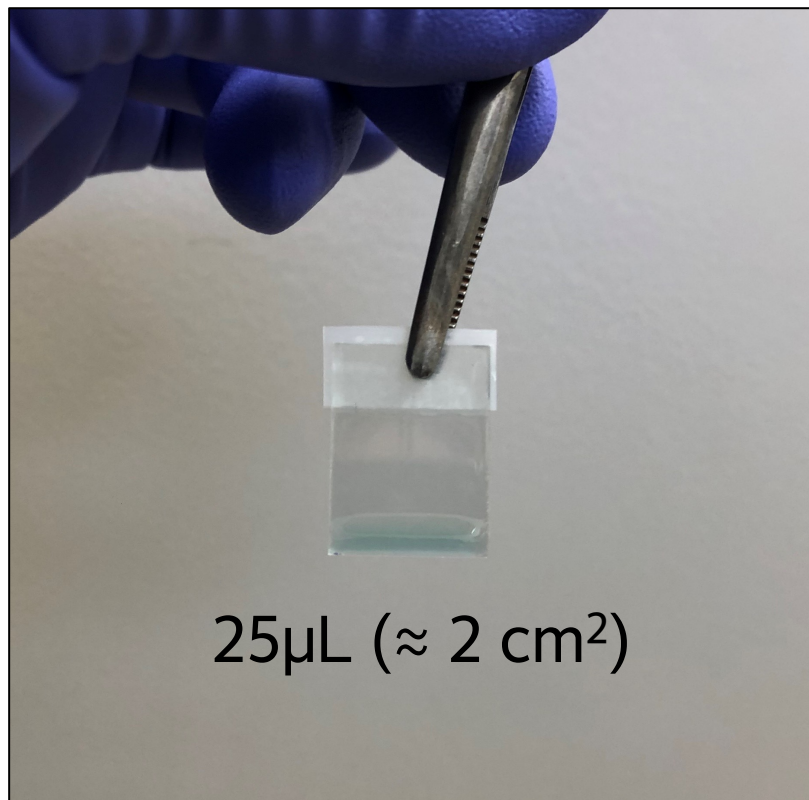
b. 용액 (2)



c. 혼합 : 용액 (1) + 용액 (2)



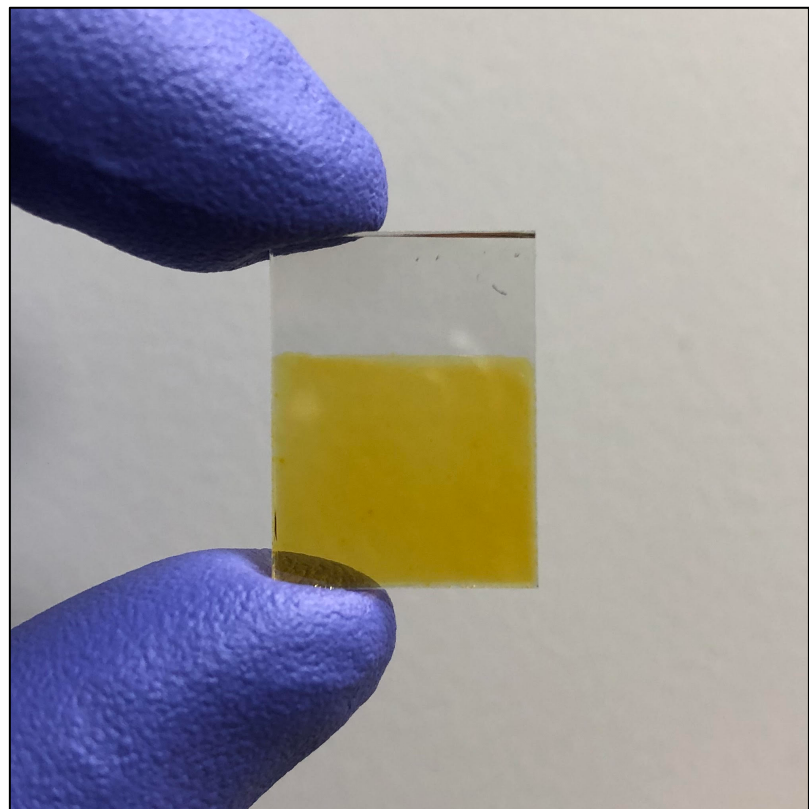
d. 기판 위 혼합 용액 도포



f. 핫 플레이트에서 가열 : 어닐링(Annealing)

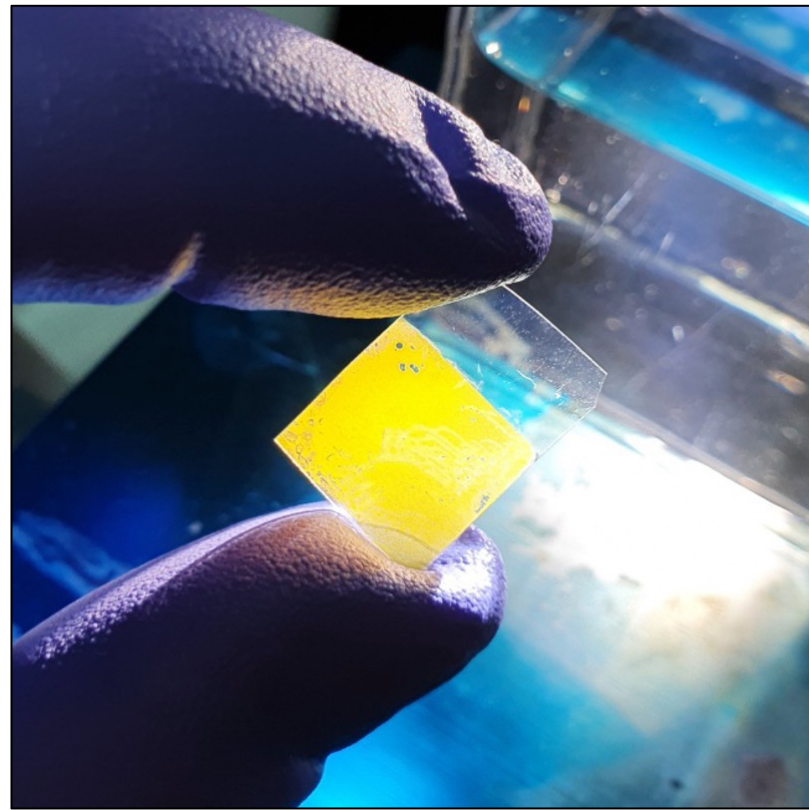
- 점진적인 가열 (65 °C to 95 °C)
- 85 °C 부근에서 색 변화 발생 (푸른색 → 노란색)

- a) 65 °C 온도에서 건조
- b) 75 °C 온도에서 건조
- c) 20분간 95 °C에서 가열



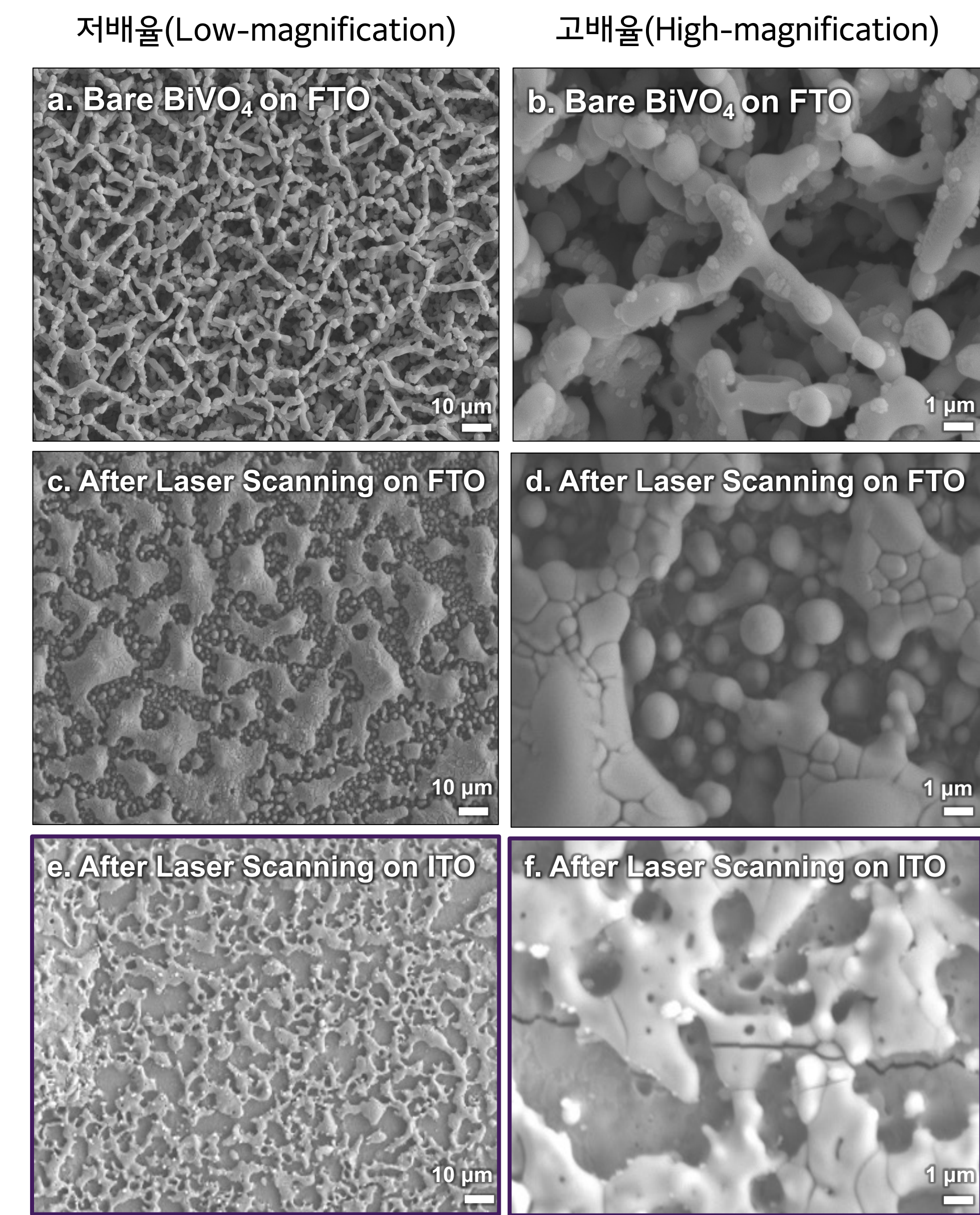
e. 레이저 결정화(Laser crystallization)

- Laser scanning 조건
- 532nm, Continuous Laser (Visible, green)
- Top focusing
- 초점(z)= 24.37 mm
- 스캔 속도(v) = 30 mm/s
- Hatch = 2 µm



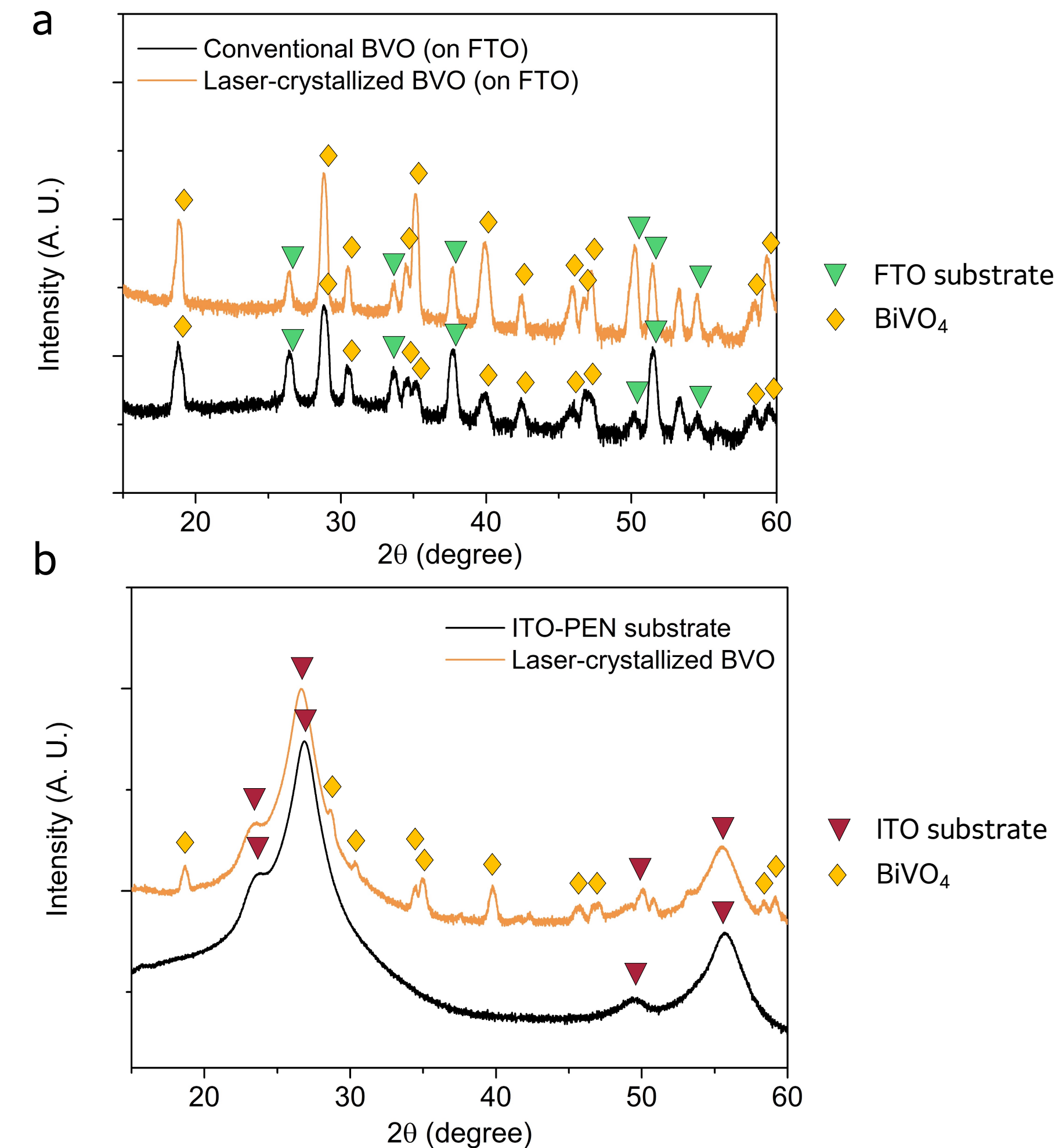
3. Analysis Results

3.1. 형상(Morphology) - 주사 전자 현미경(SEM)



- c, d
- 65mW(z = 23.85 mm)로 Bottom focusing(with Ethylene glycol)
- e, f
- 용액 각각의 농도는 0.1M, 1 : 1의 비율로 혼합
- 42mW의 출력으로 Laser Scanning(다른 조건은 'Deposition process'와 동일)
- 둥근 막대 형상의 입자(a, b에서 관찰) 낱알은 관찰 불가
- 입자들이 뭉쳐진 것 같은 형태가 관찰(b, c와 유사)

3.2. X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)



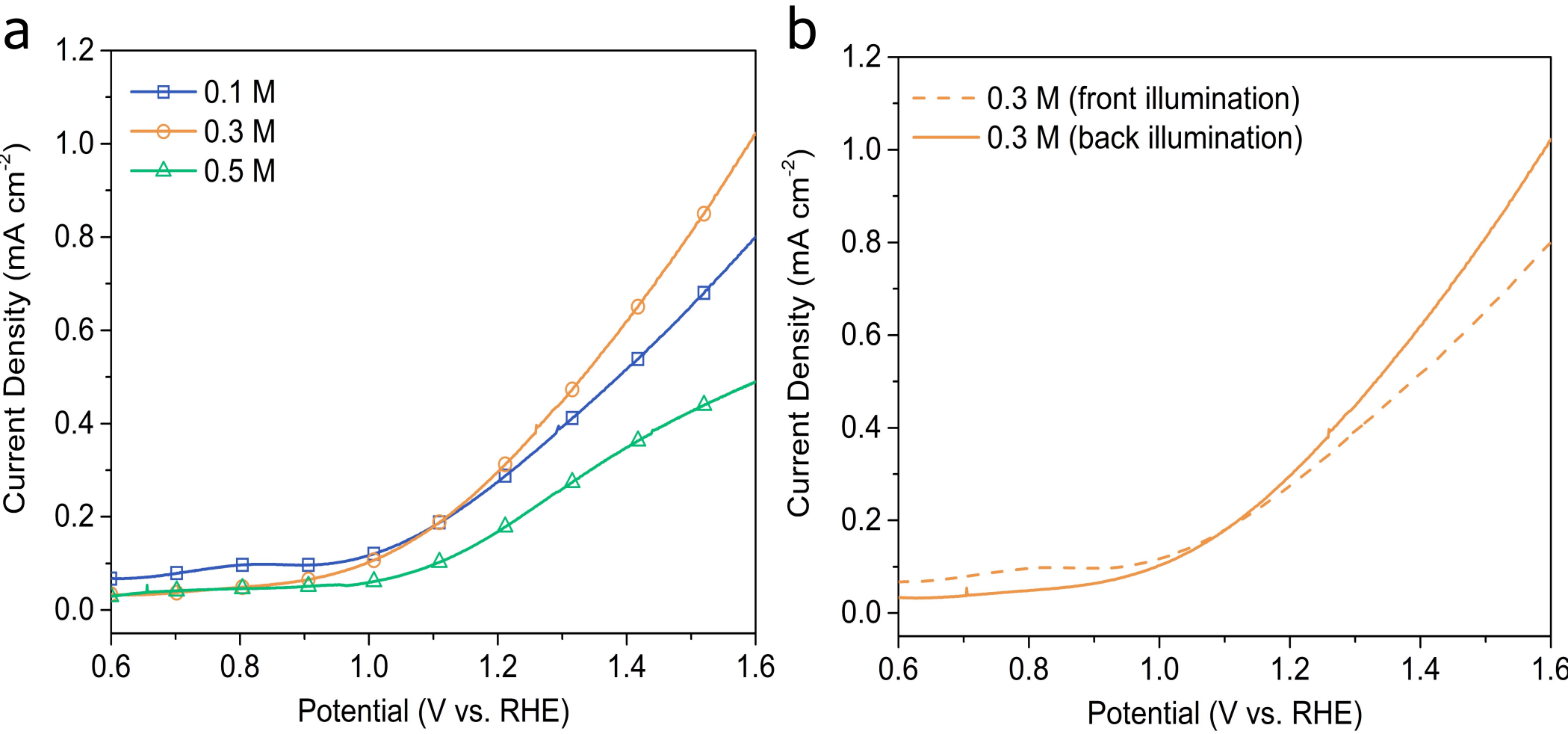
a

- FTO 및 Bismuth vanadate peak 일치
- 레이저 결정화 후 결정성 증가(peak intensity 증가, 뚜렷한 peak)

b

- 용액 각각의 농도는 0.1M, 1 : 1의 비율로 혼합
- 42mW의 출력으로 Laser scanning (다른 조건은 'Deposition process'와 동일)
- Bismuth vanadate peak ⇒ BiVO₄ 증착 확인
- 낮은 결정성(낮은 peak intensity, 불명확한 다수의 peak)

3.3. 전기화학 측정(Electrochemistry)



측정 조건

- 3전극 시스템(CE : 백금 전극, RE : Ag/AgCl(3M KCl))
- 선형주사전위법(Linear Sweep Voltage, LSV)으로 -0.6V ~ +1.4V, 광전류 측정

a

- 0.1M, 0.3M Sample : Laser Scanning by 42mW
- 0.5M Sample : Laser Scanning by 48mW (42mW에서 결정화 불능)
- 0.3M의 용액을 사용하였을 때 가장 좋은 효율(≈ 0.4mA·cm⁻²)

b

- Front illumination에 비해 Back illumination에서 더 많은 광전류 생산

4. Conclusions

- 유연한 ITO-PEN 기판 위에 BiVO₄ 증착한 형태의 Flexible PEC cell 개발에 성공
- 본 샘플로 물 분해를 통한 수소 생산에 성공 (최대 0.4mA·cm⁻² 광전류 생산)
- 1 Sun에 대하여 Front illumination에 비해 Back illumination에서 더 좋은 효율
- 용액의 농도에 비례하여 레이저 결정화 시 더 큰 출력(Power) 필요

5. Plans

- 결정 구조에 대한 추가적인 (분광학적) 분석 : Raman • UV-Vis Spectroscopy
- 박막 표면에 대한 추가적인 분석 : X선 광전자 분석(XPS)
- 광전류 생산 효율 증가
 - a) 용액 농도에 따른 비교분석 (용액 농도와 스캔 출력 간의 상관관계)
 - b) 용액 혼합 비율에 따른 비교분석
 - c) 레이저 결정화 반복 시 구조 및 효율 변화 (2nd annealing method)

6. References

- a. T. W. Kim and K. S. Choi, *Science* (2014) 343, 990
- b. K. J. McDonald and K. S. Choi, *Energy & Environmental Science* (2012), 5, 9, 8553
- c. S. Byun *et al.* *Nano Energy* (2018) 43, 244
- d. H. She *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* (2020) 263, 118280
- e. S. Byun *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* (2017), 5, 15, 6905