

전착 전압 제어에 따른 Cu_2O 광음극의 결정 성장 거동 및 광전기화학적 물 정화 특성

라우트 아카시 프르카시¹ · 최지훈² · 조형균² · 조성운^{1*}

¹국립순천대학교 첨단부품소재공학과

²성균관대학교 첨단소재기술연구소

(2026년 1월 7일 접수 : 2026년 2월 5일 수정 : 2026년 2월 7일 채택)

Crystal Growth Behavior and Photoelectrochemical Water Purification Performance of Cu_2O Photocathodes Controlled by Electrodeposition Voltage

Raut Akash Prakash¹, Ji Hoon Choi², Hyoun Koun Cho², and Sung Woon Cho^{1*}

¹Department of Advanced Components and Materials Engineering, Suncheon National University,
Suncheon, Jeonnam, 57922, Republic of Korea

²Research Center for Advanced Materials Technology, Sungkyunkwan University, Suwon, 16419, Republic of Korea

(Received January 7, 2026 : Revised February 5, 2026 : Accepted February 7, 2026)

초 록

광전기화학(PEC) 물 정화 시스템에서 광음극의 미세구조 제어는 유기 오염물 분해 효율을 결정하는 중요한 요소이다. 본 논문에서는 전착 공정을 이용해 Cu_2O 광음극을 제조하고, 인가 전압에 따른 결정 구조 변화와 광전기화학적 물 정화 성능의 상관관계를 분석하였다. (111) 결정면의 우선 성장을 유도하기 위해 전해질의 pH를 11로 고정하였으며, linear sweep voltammetry 분석을 통해 Cu_2O 가 안정적으로 형성되는 전압 범위를 0.3~0.7 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 로 설정하였다. 해당 전압 조건에서 전착된 Cu_2O 의 구조적 특성은 XRD 및 SEM 분석을 통해 평가하였고, 광전기화학적 성능은 메틸 오렌지를 모델 오염물질로 사용하여 분석하였다. 그 결과 0.5 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 제조된 Cu_2O 광음극이 우수한 (111) 우선 배향과 큰 결정립 크기를 나타냈으며, 높은 광전류 밀도와 장기 안정성을 기반으로 효과적인 메틸 오렌지 분해 성능을 보였다. 이러한 결과는 전착 전압 제어를 통해 Cu_2O 광음극의 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주며, 친환경적인 PEC 물 정화 응용 가능성을 제시한다.

Abstract : Control of the microstructure of photocathodes is a key factor governing the efficiency of organic pollutant degradation in photoelectrochemical (PEC) water purification systems. Cu_2O photocathodes were prepared via electrodeposition, and the relationship between applied deposition voltage, crystal structure, and PEC water purification performance was investigated. To promote preferential growth along the (111) crystallographic direction, the electrolyte pH was maintained at 11, and the potential window for stable Cu_2O deposition was determined to be 0.3 to 0.7 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ by linear sweep voltammetry. The structural properties of the electrodeposited Cu_2O films were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, while their PEC performance was evaluated using methyl orange as a model organic

*E-mail: swcho@scnu.ac.kr

pollutant. The Cu_2O photocathode deposited at $0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ exhibited a pronounced (111) preferred orientation, enlarged grain size, and a uniform film morphology, resulting in the highest photocurrent density and excellent operational stability under simulated 1-sun illumination. These findings demonstrate that precise control of electrodeposition voltage is crucial for optimizing the PEC performance of Cu_2O photocathodes and highlight their potential for environmentally friendly water purification applications.

Keywords : Cu_2O , Photoelectrochemical Water Purification, Electrodeposition, Photocathode

1. 서 론

전 세계적으로 진행된 급속한 산업화로 깨끗한 수 자원의 확보가 전 세계적으로 중요한 과제로 대두되고 있다.^{1,2)} 산업 폐수는 생태계와 환경에 심각한 영향을 미치는 주요 원인으로, 이를 재이용 가능한 수자원으로 전환하기 위한 친환경적이고 비용 효율적인 처리 기술의 개발이 요구되고 있다.³⁾ 특히 산업 폐수에 포함된 다양한 오염물질 중에서도 독성이 강하고 생분해가 어려운 유기 염료는 기존의 물리적·화학적 처리 방법으로 제거하기 어려워 중요한 환경 문제로 인식되고 있다.^{2,3)} 다양한 유기 염료 중에서 메틸 오렌지(MO)는 구조가 단순하고 산업 폐수에 존재하는 azo 염료와 유사한 화학적 특성을 지녀 대표적인 모델 오염물질로 널리 활용되고 있다.^{4,5)} 또한 azo 결합에 기인한 MO의 강한 색상으로 유기 오염물 분해를 쉽게 관찰하고 정량적으로 분석할 수 있어 물 정화 연구에 사용되기 용이하다.⁶⁾ 물 정화를 위한 다양한 물리적/화학적 방법 중에서 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 물 정화 기술은 태양광을 활용한 수중 유기 오염물을 분해하는 친환경적이고 효율적인 공정으로 주목받고 있다.^{7,8)} PEC 시스템에서는 광조사에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 유기 오염물 분해 반응을 촉진하며, 이를 위해 태양광 흡수를 위한 적절한 밴드갭과 높은 광활성, 전기적 특성을 지닌 반도체 소재의 개발이 핵심 요소로 작용한다.⁹⁾

PEC 셀은 전해질 환경에서 광유도 전기화학 반응을 통해 작동하므로, 실제 응용을 위해서는 높은 광전류 밀도와 우수한 장기 안정성이 요구된다.¹⁰⁾ 오염된 유기 염료는 광생성된 전자에 의해 생성되는 H_2O_2 와 산화 반응을 통해 분해되며, 이 과정에서 광음극의 전자 전달 특성은 PEC 시스템의 전반적인 성능과 안정성을 결정하는 핵심 요인이다.¹¹⁾ 따라서 반도체/전해질 계면에서의 전자 이동 효율을 향상시키기 위해 광음극의 전기적 특성, 결정립의 크기와 구조, 결정립계(grain boundary)를 제어하는 동시에, 화학적 안정성이 우수한 소재를 선택하는 것이 중요하다.¹²⁾ 최근에는 도핑, 계면 공학 및 표면 안정화 전략을 적용한 다양

한 광전극들이 개발되어 유기 염료의 광전기화학적 분해 효율을 향상시키고 있다.^{7,13)} 또한 광전기화학적 구동 반응은 표면의 촉매적 특성과 전해질 환경에 크게 영향을 받아 표면 최적화 기술 및 부반응을 막기 위한 전해질 환경 제어가 중요하다.¹⁴⁾

산화구리(Cu_2O)는 가시광 영역에서 우수한 광흡수 특성을 지닌 p형 반도체로서, PEC 물 분해 및 정화 응용을 위한 유망한 광음극 소재로 연구되고 있다.^{12,15)} Cu_2O 는 약 2.0 eV의 직접 밴드갭을 가져 태양광을 효과적으로 흡수할 수 있으며, 금속 산화물 중 비교적 높은 전자 이동도와 높은 전도도 위치를 통해 유기 오염물 분해 반응에 유리한 전자 전달 특성을 제공한다.¹³⁾ 또한 Cu_2O 는 저비용, 풍부한 원소 구성, 낮은 독성이라는 장점을 지녀 환경적·경제적 측면에서 지속 가능한 소재로 평가된다. 그러나 Cu_2O 박막은 전착 조건에 따라 결정성, 결정립 크기, 표면 거칠기 및 결합 밀도가 크게 달라질 수 있으며, 이는 광전기화학 성능과 안정성에 직접적인 영향을 미친다.^{12,15)} 따라서 전착 공정 조건을 정밀하게 제어하여 Cu_2O 의 구조적·전자적 특성을 최적화하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 전착 공정에서 고려될 수 있는 다양한 변수 중 인가 전압에 주목하여, Cu_2O 의 결정립 구조, 결정립 크기 및 결정성을 제어하고자 하였다. Cu_2O 가 안정적으로 형성될 수 있는 적절한 전위 범위를 도출하기 위해 0.3, -0.5 및 -0.7 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 의 전압을 설정하고, 각 조건에서의 전착 반응 속도 및 박막 형성 거동을 비교·분석하였다. 그 결과, -0.5 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 에서 제조된 Cu_2O 박막이 가장 우수한 결정립 크기와 결정성을 나타내는 것으로 확인되었다. 나아가 인가 전압에 따라 전착된 Cu_2O 광음극의 광전기화학적 물 정화 성능을 평가하기 위해 메틸 오렌지를 모델 오염물질로 사용하였다. 광전기화학적 특성 분석은 광전류 밀도 측정과 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 통해 수행하였으며, 장시간 크로노암페로메트리(chronoamperometry, CA) 분석을 통해 메틸 오렌지의 완전 탈색에 소요되는 시간을 평가함으로써 각 전극의 물 정화 성능을 종합적으로 평가하였다.

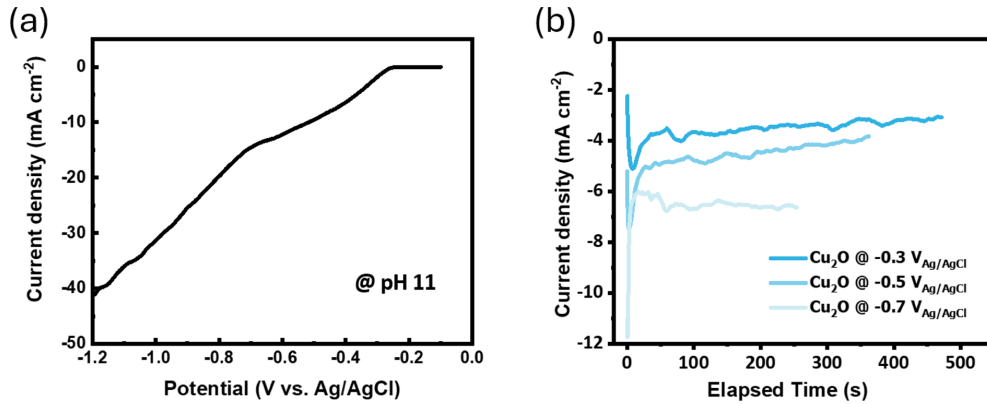


Fig. 1. (a) LSV curve measured with an FTO working electrode in a Cu sulfate-based electrolyte (pH 11). (b) CA responses during Cu_2O electrodeposition at various applied potentials.

2. 실험

Cu_2O 광음극은 fluorine-doped tin oxide (FTO) 투명 전극(면저항 $10\text{--}15 \Omega \text{sq}^{-1}$) 기판 위에 전착했다. 기판은 아세톤(15분), 에탄올(15분), 탈이온수(20분) 순서로 초음파 세정하였다. 이후, 무수 황산구리(CuSO_4 , Junsei Chemical, 순도 >98%) 0.4 M과 젯산($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Sigma-Aldrich, 85% 수용액) 3 M을 300 mL의 탈이온수에 용해시킨 후, 4 M 수산화나트륨(NaOH , Sigma-Aldrich, 순도 >98%) 용액을 사용하여 pH를 11으로 조절하였다. 전착은 3전극 구성 (VersaSTAT4 Potentiostat, AMETEK Princeton Applied Research)에서 수행하였으며, 기준전극은 포화 KCl 기준의 Ag/AgCl, 상대전극은 Pt를 사용하였다. 전착 전위는 -0.3 , -0.5 , $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 로 설정하였고, 전해조의 온도는 60°C 로 유지하였다. 단위 면적당 쿨롱 전하량(-1.66 C cm^{-2})으로 두께를 조절했다.

X선 회절(XRD) 분석은 Cu $K\alpha$ 방사선을 사용하는 Bruker AXS D8 Discover 회절계를 이용하여 수행하였다. 시편의 표면 및 단면 형상은 전계방출 주사전자 현미경(FE-SEM; JSM-7600F, JEOL, NFEC-2011-01-135487)을 사용하여 성균관대학교 MEMS Sensor Platform Center에서 관찰하였다.

메틸오렌지(MO) 용액의 광전기촉매 분해는 VersaSTAT-3 포텐쇼스탯을 이용한 3전극 시스템에서 평가하였다. 광원은 AM 1.5G 필터가 장착된 150 W 제논 램프를 사용하였으며, 표준 실리콘 포토디텍터를 이용해 1-sun 조건(100 mW cm^{-2})으로 보정하였다. PEC 물 정화 실험을 위한 MO 오염 전해질은 DI 물 100 mL에 1 M의 Na_2SO_4 와 MO 용액 250 μL 를 첨가하여 실제 폐수 조건을 모사하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu_2O 의 전착 합성은 인가 전압뿐만 아니라 전해질의 pH 조건에 의해서도 크게 영향을 받는다. 선행 연구에 따르면 구리 기반 전해질에서 중성 pH 조건으로 Cu_2O 를 전착할 경우 (100) 방향으로의 우선적인 결정 성장이 나타나는 반면, NaOH를 이용하여 pH를 11 이상으로 증가시키면 (111) 방향으로의 우선 성장 거동이 관찰된다.¹²⁾ Cu_2O 의 결정 방향 중 (111) 면은 가장 우수한 전기전도 특성을 갖는 것으로 잘 알려져 있으므로, 본 연구에서는 pH를 11로 고정하여 실험을 진행하였다.¹⁵⁾ Cu_2O 가 전착되는 인가 전압 범위를 확인하기 위해 구리 기반 전해질에서 fluorine-doped tin oxide (FTO) 전극을 사용하여 linear sweep voltammetry (LSV) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. LSV 측정은 $-0.1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 에서 $-1.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 까지 음전위 방향으로 진행되었으며, 약 $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 부근에서 전류 밀도가 급격히 증가하기 시작하는 것이 관찰되었다. 이는 해당 전위부터 Cu_2O 의 전착 반응이 개시됨을 의미한다. 또한 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 부근에서는 LSV 곡선의 변곡점이 확인되었으며, 이보다 더 음의 전압 영역에서는 금속 구리가 전착되는 구간으로 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 이에 따라 본 연구에서는 $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 에서 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 범위를 Cu_2O 형성 전위 구간으로 설정하고, -0.3 , -0.5 및 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 의 인가 전압 조건에서 Cu_2O 를 전착하였다. Fig. 1(b)는 각 인가 전압 조건에서 전착 과정 동안 측정된 시간에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 CA 결과이다. 인가 전압이 증가함에 따라 전류 밀도의 크기가 현저히 증가하는 경향을 보였으며, 이는 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 FTO 표면에서의 Cu_2O 형성 반응이 상대적으로

로 빠르게 진행됨을 의미한다. 반면 -0.3 및 -0.5 $V_{Ag/AgCl}$ 조건에서는 초기 전류 밀도가 증가하여 최대

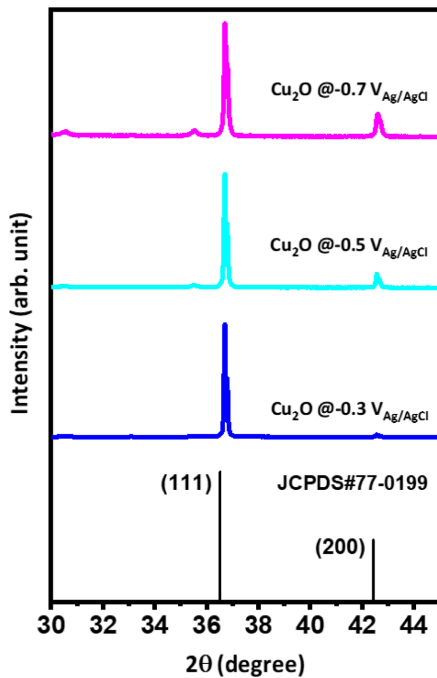


Fig. 2. XRD patterns of Cu_2O films electrodeposited at applied potentials of -0.3 , -0.5 , and -0.7 $V_{Ag/AgCl}$.

값에 도달한 이후 점차 감소하는 형태를 나타냈으며, 이는 전착 과정에서 핵 생성 이후 결정 성장 단계로 전이되는 전형적인 거동으로 해석할 수 있다.¹⁶⁾

Fig. 2는 서로 다른 인가 전압 조건에서 제조된 Cu_2O 전극의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 Cu_2O 시료는 Cu_2O 표준 회절 패턴(JCPDS No. 77-0199)과 잘 일치하는 회절 피크를 보였으며, 특히 (111) 결정면에 해당하는 피크에서 상대적으로 높은 강도를 나타내었다.¹⁷⁾ 또한 인가 전압이 -0.7 $V_{Ag/AgCl}$ 에서 -0.3 $V_{Ag/AgCl}$ 로 변화함에 따라 (200) 면에 해당하는 회절 피크 강도가 점차 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 인가 전압에 따라 Cu_2O 의 결정 성장 방향 및 상대적인 결정성에 차이가 발생함을 시사한다. XRD 분석을 통해 세 가지 인가 전압 조건에서 합성된 모든 시료가 단일상 Cu_2O 로 형성되었음을 확인하였으며, 금속 구리 또는 Cu_2O 에 해당하는 회절 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 서로 다른 세 가지 인가 전압 조건에서 전착된 Cu_2O 박막의 윗면 및 측면 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다. 모든 시료는 FTO 기판 위에 균일하게 형성된 박막 형태를 보였다. Fig. 3(a-c)의 삽도는 면적 1 cm^2 로 전착된 Cu_2O 전극의 실물 사진을 나타내며, 인가 전압 조건에 따른 뚜렷한 색상 차이는 관찰되지 않았다. Fig. 3(a, d)는 -0.3 $V_{Ag/AgCl}$ 의 인가 전압에서 전착된 Cu_2O 의 SEM 이미지로, 약 2 마이크로미터 수준의 결정립 크기를 나타냈다. 윗면 이미지에서는 Cu_2O 고유의 결정면이 명확

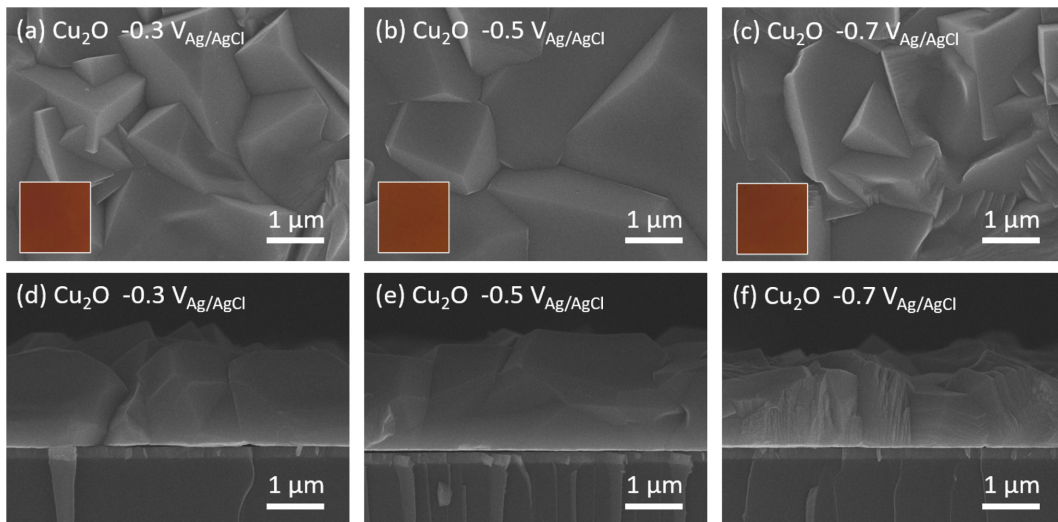


Fig. 3. SEM top-view and cross-sectional images of Cu_2O films electrodeposited at applied potentials of (a,d) -0.3 , (b,e) -0.5 , and (c,f) -0.7 $V_{Ag/AgCl}$ (insets show photographs of the films with an area of 1 cm^2).

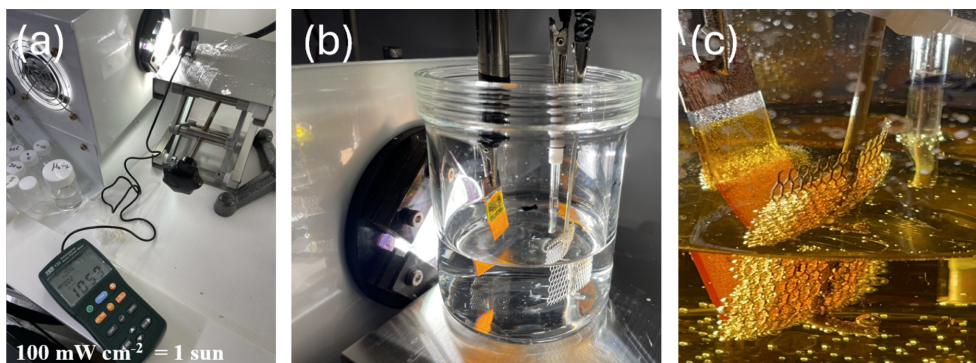


Fig. 4. (a) Photograph of the visible-light irradiation setup using a 1-sun checker. (b) Photograph of a three-electrode PEC system with a Cu_2O photocathode under 1-sun illumination. (c) Enlarged view of the Cu_2O photoelectrode, Ag/AgCl reference electrode, and Pt counter electrode immersed in a 1 M Na_2SO_4 electrolyte containing methyl orange.

하게 형성되지 않은 불완전한 형태가 관찰되었으며, 이는 상대적으로 낮은 전착 속도로 인해 결정 성장에 충분한 에너지가 공급되지 않았기 때문으로 판단된다. 반면 $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 전착된 Cu_2O 의 경우, Fig. 3(b, e)에서 확인할 수 있듯이 윗면에서 삼각뿔 형태의 결정 facet이 뚜렷하게 관찰되었으며, 측면 이미지에서도 약 3 마이크로미터에 이르는 큰 결정립 크기가 확인되었다. 이러한 형태는 표면 에너지가 높은 (111) 결정면을 따라 Cu_2O 가 우선적으로 성장한 결과로 해석할 수 있으며, 결정립 크기의 증가는 결정립계에서 발생하는 전하 재결합을 효과적으로 억제할 수 있음을 시사한다. 한편, Fig. 1(a)의 LSV 분석을 통해 확인된 Cu_2O 전착 전압의 상한에 해당하는 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서는 Fig. 3(c, f)의 SEM 이미지에서 윗면과 측면 모두에서 불균일하고 층상으로 중첩된 형태의 Cu_2O 박막이 관찰되었다. 이는 Fig. 1(b)의 CA 결과에서 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 매우 높은 전류 밀도가 나타난 것과 연관되어, FTO 표면에서 Cu_2O 의 핵 생성 및 박막 성장이 급격하게 진행된 결과로 해석된다. 특히 Fig. 3(f)에서 확인되는 겹겹이 쌓인 구조는 다수의 결정립계 결합 영역으로 작용하여 Cu_2O 의 고유한 전기적 특성을 저해하고, 태양광 조사 시 광전기화학적 성능을 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다. 또한 Fig. 2의 XRD 분석 결과에서 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건의 Cu_2O 시료는 (200) 면에 해당하는 회절 피크의 강도가 세 가지 조건 중 가장 높게 나타났는데, 이는 SEM 관찰에서 확인된 불균일한 박막 구조와 잘 일치하는 결과이다. 이를 통해 해당 조건에서는 (111)과 (200) 결정성이 혼재된 다결정 구조가 형성되었음을 유추할 수 있다.

Fig. 4(a)는 Cu_2O 의 광전기화학적 물 정화 성능을

평가하기 위해 사용된 모의 1-sun 태양광 조사 환경을 나타낸다. Fig. 4(b)는 1-sun 조명 하에서 potentiostat을 이용하여 구성된 3전극 광전기화학 시스템을 보여준다. 이때 작업 전극으로는 Cu_2O 전극을 사용하였으며, 상대 전극으로는 백금(Pt), 참조 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 또한 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이, 광전기화학적 물 정화 성능을 평가하기 위해 1 M Na_2SO_4 수용액에 250 μL 의 메틸 오렌지를 첨가하여 유기 염료로 오염된 수환경을 모사하였다.

Fig. 5(a-c)는 서로 다른 인가 전압에서 제작된 Cu_2O 광음극의 전기화학적 거동을 평가하기 위해, methyl orange를 포함한 1 M Na_2SO_4 전해질에서 다양한 scan rate(0.01–0.1 V s^{-1})로 측정된 CV 결과를 나타낸다. 대부분의 시료에서 scan rate 증가에 따라 전류 응답은 증가하는 개형을 보였으나, 산화 및 환원 피크의 위치와 전체적인 CV 개형은 큰 변화 없이 유지되었다. 이러한 결과는 본 실험 범위 내에서 메틸 오렌지의 산화-환원 반응이 느린 확산 과정이나 전하 전달 속도에 의해 지배되지 않으며, Cu_2O 전극 표면에서 비교적 안정적이고 균일한 전하 이동이 이루어졌음을 의미한다. 특히 $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 제작된 Cu_2O 광음극은 모든 scan rate 조건에서 가장 높은 전류 밀도와 산화-환원 피크가 균형을 이루는 대칭적인 CV 개형을 나타내었다. 이러한 대칭성은 메틸 오렌지 반응 과정에서 전하 전달이 가역적으로 진행되었음을 시사하며, 반복적인 CV 측정 이후에도 전극의 뚜렷한 색 변화가 관찰되지 않은 점을 고려할 때 상전이 또는 전극 부식과 같은 비가역적인 부반응이 발생하지 않았음을 보여준다. Fig. 5(d-f)는 1-sun 조명 하에서 서로 다른 인가 전압 조건에 대해 CA 분석을

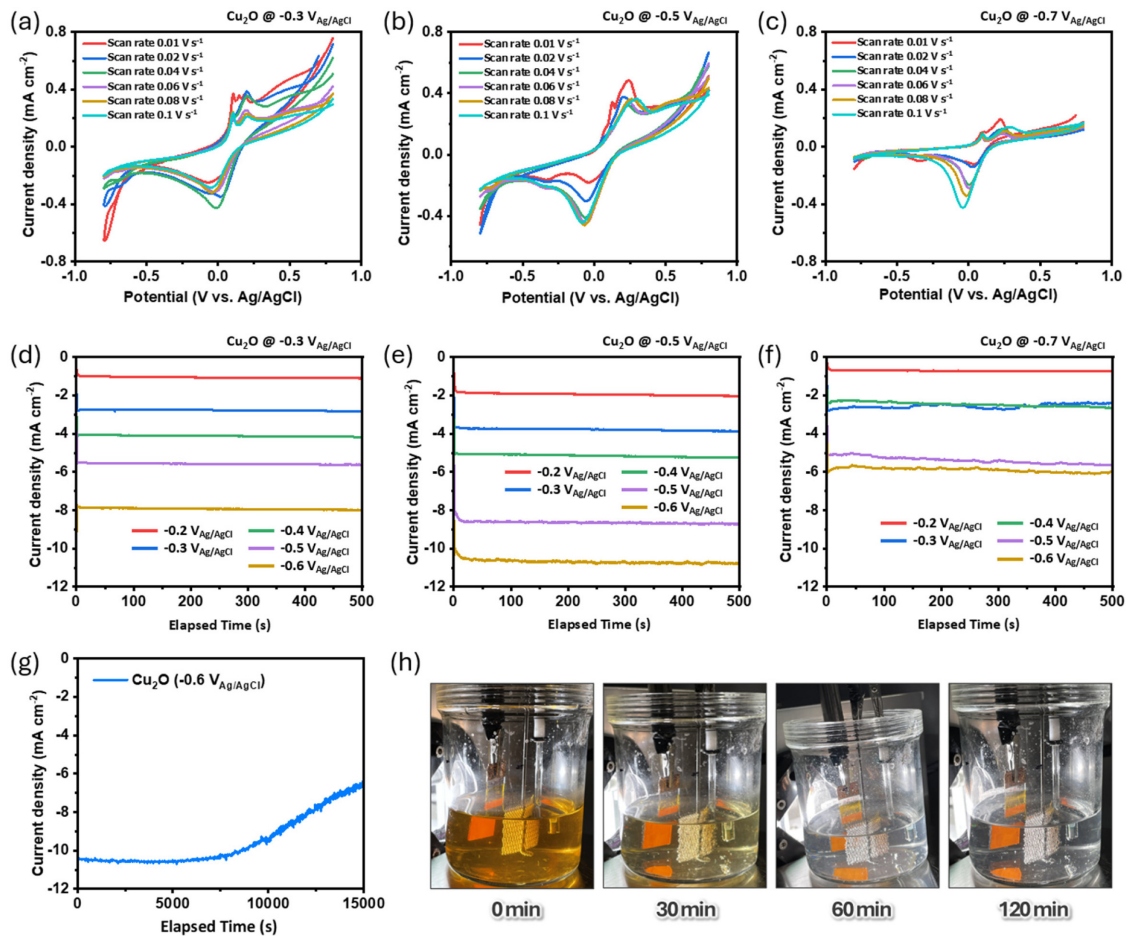


Fig. 5. (a–c) CV curves of Cu₂O films electrodeposited at -0.3 , -0.5 , and -0.7 V_{Ag/AgCl} in 1.0 M Na₂SO₄ electrolyte containing methyl orange at scan rates of 0.01 – 0.1 V s⁻¹. (d–g) Long-term PEC performance for methyl orange degradation under simulated 1-sun illumination. (h) Photographs of the solution taken during long-term PEC degradation of methyl orange under simulated 1-sun.

수행하여 구동 안정성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 세 가지 시료 모두에서 인가 전압이 증가함에 따라 광전류 밀도가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 메틸 오렌지의 광전기화학적 분해 반응이 보다 활발하게 진행되었음을 의미한다. 특히 -0.5 V_{Ag/AgCl} 조건에서 제작된 Cu₂O 광음극은 동일한 측정 조건에서 약 500초 동안 전류 밀도의 큰 변동 없이 안정적으로 유지되었으며, 다른 두 조건에서 제조된 Cu₂O 광음극에 비해 우수한 물 정화 성능을 나타냈다. 또한 -0.5 V_{Ag/AgCl} 조건에서 전착된 Cu₂O가 -0.6 V_{Ag/AgCl}의 인가 전압에서 안정적이면서도 높은 광전기화학적 물 정화 성능을 지님을 입증하였다. Fig. 5(g)는 최적의 성능을 나타낸 -0.5 V_{Ag/AgCl} 조건에서 전착한 Cu₂O 광

전극을 사용하여, -0.6 V_{Ag/AgCl}의 인가전압 하에서 장기간 광전기화학 유기염료 분해 실험을 수행하고 그 결과를 CA로 분석한 것이다. 초기 약 2시간 동안은 메틸오렌지의 분해가 안정적으로 진행되었으나, 이후부터 광전류 밀도가 급격히 감소하는 경향을 보였다. Fig. 5(h)에 제시된 시간별 용액 사진을 통해 확인한 결과, 장시간 광전기화학 메틸 오렌지 분해 과정에서 구동 약 1시간 이후 메틸 오렌지가 대부분 분해되어 용액이 투명해졌으며, 이후에는 분해 과정에서 생성된 중간체들이 지속적으로 반응하여 CO₂로의 완전 무기화가 진행됨에 따라 반응물의 농도가 감소함을 유추할 수 있다. 이러한 반응물 고갈 현상은 광전류 밀도의 감소와 잘 일치하는 경향을 보였다. 한편, 2시간

구동 후에도 Cu_2O 광전극의 표면 색상에는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않아 CuO 로의 환원은 발생하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 4시간 이상 구동한 이후에는 광전극의 색상이 점차 어두워지는 현상이 나타났으며, 이는 Cu_2O 의 환원이 동시에 진행되었음을 시사한다. 따라서 Cu_2O 광전극의 장시간 안정적 구동을 위해서는 반응물인 메틸 오렌지의 지속적인 공급이 필수적임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전착 공정을 이용하여 Cu_2O 광음극을 제조하고, 인가 전압이 Cu_2O 의 결정 구조 및 광전기화학적 물 정화 성능에 미치는 영향을 분석하였다. pH 11 조건에서 Cu_2O 가 안정적으로 형성되는 전압 범위를 $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 에서 $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 로 설정하고, 서로 다른 인가 전압 조건에서 전착된 Cu_2O 의 구조적 특성과 성능을 비교하였다. 그 결과 $-0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 조건에서 제조된 Cu_2O 는 (111) 면의 우선 배향과 가장 큰 결정립 크기를 나타냈으며, SEM 분석에서도 균일하고 잘 발달된 결정 facet이 확인되었다. 광전기화학적 성능 평가 결과, 해당 조건의 Cu_2O 광음극은 높은 광전류 밀도와 우수한 장기 안정성을 보였으며, 1-sun 조명 하에서 메틸 오렌지를 효과적으로 분해하였다. 이러한 결과는 전착 전압 제어를 통해 Cu_2O 광음극의 미세구조와 전하 전달 특성을 최적화함으로써 PEC 물 정화 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주며, Cu_2O 가 친환경적이고 효율적인 물 정화용 광전극 소재로 활용될 가능성을 제시한다.

Acknowledgments

Raut Akash Prakash and Ji Hoon Choi contributed equally to this work. This research was supported by the Regional Innovation System & Education (RISE) program through the Jeollanamdo RISE center, funded by the Ministry of Education (MOE) and the Jeollanamdo, Republic of Korea (2025-RISE-14-003).

References

1. M. A. Alkhadra, X. Su, M. E. Suss, H. Tian, E. N. Gueyes, A. N. Shocron, K. M. Conforti, J. P. de Souza, N. Kim, M. Tedesco, K. Khoiruddin, I. G. Wenten, J. G. Santiago, T. A. Hatton, and M. Z. Bazant, Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion, *Chem. Rev.*, **122**(16), 13547–13635 (2022).
2. D. Sharma, J. H. Choi, S. K. Swami, J. H. Jeong, Y.-J. Cha, N. N. Mude, R. Akash, H. K. Cho, and S. W. Cho, Band and fermi-level engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photocathodes for high-efficiency photoelectrochemical water purification, *Ceram. Int.*, (2025). (article in press) DOI:10.1016/j.ceramint.2025.12.071
3. V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, Chemical treatment technologies for wastewater recycling—an overview, *RSC Adv.*, **2**, 6380–6388 (2012).
4. A.-U.-R. Bacha, H. Cheng, J. Han, I. Nabi, K. Li, T. Wang, Y. Yang, S. Ajmal, Y. Liu, and L. Zhang, Significantly accelerated PEC degradation of organic pollutant with addition of sulfite and mechanism study, *Appl. Catal. B-Environ.*, **248**, 441-449 (2019).
5. J. Wang, H. Li, S. Meng, L. Zhang, X. Fu, and S. Chen, One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene, *Appl. Catal. B-Environ.*, **200**, 19–30 (2017).
6. F. Zhang, G. Dong, M. Wang, Y. Zeng, and C. Wang, Efficient removal of methyl orange using Cu_2O as a dual function catalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **444**, 559–568 (2018).
7. M. N. Shabbir, R. Alabada, M. Aadil, Z. Ahmad, A. A. Alothman, N. A. Almuhou, W. A. Khan, and R. M. K. Mohamed, Synthesis, structural characterizations, and photocatalytic application of silver-doped indium oxide ceramic nanoparticles, *Ceram. Int.*, **50**, 4404–4414 (2024).
8. L. Jian, G. Wang, X. Liu, and H. Ma, Unveiling an S-scheme $\text{F-Co}_3\text{O}_4@/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction for robust water purification, *eScience*, **4**(1), 100206 (2024).
9. J. Cheng, L. Wu, and J. Luo, Improving the photovoltage of Cu_2O photocathodes with dual buffer layers, *Nat. Commun.*, **14**, 7228 (2023).
10. J. H. Choi, J. H. Jeong, H. H. Lee, D. S. Kim, K. W. Lee, W. S. Yang, J. W. Byeon, J. H. Han, and H. K. Cho, High-density CuBi_2O_4 photocathodes using well-textured buffer layers and their unassisted solar hydrogen production performances, *Small*, **21**, 2411800 (2025).
11. J. Li, S. Wang, B. Chen, G. Pan, G. Zhang, Z.-B. Ding, and Y. Liu, TiO_2 Nanoparticle/Carboxymethyl cellulose coatings for photocatalytic dye degradation in simulated seawater, *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**(1), 315–328 (2024).
12. A. Paracchino, J. C. Brauer, J.-E. Moser, E. Thimsen, and M. Graetzel, Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu_2O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **116**(13), 7341–7350 (2012).
13. J. H. Choi, H.-J. Seok, D. Sung, D. S. Kim, H. H. Lee, S. Hong, H.-K. Kim, and H. K. Cho, Electrodeposited copper oxides with a suppressed interfacial amorphous phase using mixed-crystalline ITO and their enhanced photoelectrochemical performances, *J. Energy Chem.*, **82**, 277–286 (2023).
14. S. Sarker, J. H. Choi, H. H. Lee, D. S. Kim, and H. K.

- Cho, Surface-confined ultra-low scale Pd engineered layered $\text{Co}(\text{OH})_2$ toward high-performance hydrazine electrooxidation in alkaline saline water, *Adv. Sci.*, **10(21)**, e2300639 (2023).
15. L. Pan, L. Dai, O. J. Burton, L. Chen, V. Andrei, Y. Zhang, D. Ren, J. Cheng, L. Wu, K. Frohna, A. Abfalterer, T. C. Yang, W. Niu, M. Xia, S. Hofmann, P. J. Dyson, E. Reisner, H. Siringhaus, J. Luo, A. Hagfeldt, M. Gratzel, and S.D. Stranks, High carrier mobility along the [111] orientation in Cu_2O photoelectrodes, *Nature*, **628**, 765–770 (2024).
16. J. H. Choi, D. S. Kim, Y. B. Kim, S. H. Jung, S. Sarker, N. G. Deshpande, H. H. Lee, H. W. Suh, and H. K. Cho, Bundle-type columnar Cu_2O photoabsorbers with vertical grain boundaries fabricated using instant strike-processed metallic seeds and their enhanced photoelectrochemical efficiency, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9(18)**, 6390–6399 (2021).
17. W. Yao, F.-L. Li, H.-X. Li, and J.-P. Lang, Fabrication of hollow $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuO}$ -supported Au–Pd alloy nanoparticles with high catalytic activity through the galvanic replacement reaction, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 4578–4585 (2015).