

CdSe 양자점의 성장 거동과 광전기화학 전지의 성능에 대한 영향

김진수 · 이효중*

전북대학교 화학과, 전라북도 전주, 561-756, 대한민국

(2026년 1월 12일 접수 : 2026년 2월 7일 수정 : 2026년 2월 9일 채택)

Growth Behavior of CdSe Quantum Dots and Its Effect on the Performance of Photoelectrochemical Cells

Jinsu Kim and Hyo Joong Lee*

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, 561-756, South Korea (ROK)

(Received January 12, 2026 : Revised February 7, 2026 : Accepted February 9, 2026)

초 록

본 연구에서는 연속 이온층 흡착/반응(SILAR) 법을 이용하여 메조다공성 TiO₂ 박막 표면에 CdSe 광감응 양자점을 성장시키는 과정에서, 양이온 화학조의 pH 조절이 양자점 성장 거동과 광전극 성능에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. Cd²⁺를 포함하는 양이온 전해조에 triethanolamine (TEA)을 첨가하여 pH 값을 TiO₂의 영전하점(point of zero charge)보다 높게 조절한 경우, TiO₂ 표면에 유도된 음전하와 Cd²⁺ 양이온 간의 정전기적 인력에 의해 CdSe의 성장 속도와 분포 밀도가 크게 증가하였다. 이러한 차이는 전극의 색 변화, 흡광도 측정 및 투과 전자현미경 분석을 통해 확인되었으며, 양자점-감응형 태양전지와 광전기화학 전지에서 광전류 및 광전변환 효율의 유의미한 향상으로 이어졌다. 특히 광전기화학 전지에서는 TEA를 첨가한 전극에서 약 2.3배 높은 광전류와 안정적인 수소 발생 특성이 관찰되었다. 본 연구는 금속 셀레늄계 양자점의 SILAR 성장에서 흡착하는 표면 전하 조절의 중요성을 규명하고, 고성능 양자점-감응형 광전극 설계를 위한 중요한 지침을 제공한다.

Abstract : In this study, CdSe quantum dots (QDs) were grown on mesoporous TiO₂ films using the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, and the effect of cationic bath pH on QD growth behavior and photoelectrode performance was systematically investigated. By introducing triethanolamine (TEA) into the Cd²⁺ precursor solution, the pH was increased above the point of zero charge of TiO₂, inducing a negatively charged surface that enhances electrostatic attraction toward Cd²⁺ ions. As a result, the growth rate and surface coverage of CdSe QDs were significantly increased compared to the case without TEA. The accelerated growth and higher QD density were confirmed by visible color evolution, UV-Vis absorption spectroscopy, and transmission electron microscopy. Photoelectrochemical characterization revealed that the increased CdSe loading leads to substantially enhanced photocurrent generation in both quantum dot-sensitized solar cells and photoelectrochemical cells. Notably, the CdSe-sensitized TiO₂ electrode prepared under basic conditions exhibited approximately 2.3 times higher photocurrent density during photoelectrochemical oxidation, along with stable and reproducible hydrogen evolution. These results demonstrate that electrostatic control of cation adsorption via pH modulation is a key parameter governing SILAR-grown metal chalcogenide QDs, providing valuable design guidelines for high-performance quantum dot-sensitized photoelectrodes.

Keywords : Quantum dot, Photo-sensitizer, Solar cell, Photoelectrochemical cell, Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)

*E-mail: solarlee@jbnu.ac.kr

1. 서 론

용액상에서 높은 온도-주입(hot-injection) 과정을 통해 콜로이드 형태의 양자점(quantum dot, QD)을 화학적으로 결정을 이루며 성장시키는 방법에 있어서 지난 30여년간의 개발은 관련된 다양한 나노물질 연구 분야에서 새로운 발전 동력을 부여해 왔다.¹⁻³⁾ 나노미터 수준에서 크기와 모양이 조절된 양자점은 분자 염료를 대신하여 발광 탐침(luminescent probe)으로 적용되었고⁴⁾, 흡광 영역을 조절하며 다중 엑시톤 생성을 가능하게 하는 태양전지⁵⁾ 및 안정성과 발광 영역을 조절할 수 있는 발광 다이오드(light-emitting diode, LED)⁶⁾, 광흡수 후 다양한 반응을 유도하는 광촉매⁷⁾, 고효율 및 저비용의 레이저 시스템⁸⁾ 구현 등에 사용되어 왔다. 양자점의 우수한 광전기적 특성은 나노 재료를 기반으로 하는 다양한 물질 연구 및 장치 개발에 있어서 새로운 단위 구성 요소(building block)로서 많은 연구자들의 관심을 받아왔다. 콜로이드 형태의 양자점을 이용하여 태양전지를 개발하는 연구는 3-세대 태양전지의 발전을 견인하였고⁹⁾, 최근에 큰 주목을 받고 있는 할라이드 계열 페로브스카이트 태양전지 발전의 근간이 되었다.¹⁰⁾ 3-세대 태양전지의 한 형태인 감응형(sensitizing)에서는 1991년 보고된 염료-감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)의 지속적인 발전 후¹¹⁾, 무기물 양자점이 유기물 염료를 대신하는 시도가 활발히 이루어졌다. 이 경우에 있어서, 콜로이드 양자점을 먼저 용액상에서 준비하고, 메조다공성 금속산화물 전극에 물리적 흡착 또는 화학적 결합을 하는 방법이 제안되었다.¹²⁾ 한편, 양자점을 콜로이드 형태로 미리 준비하고 흡착시키는 것이 아니라 금속 양이온과 칼코게나이드 음이온을 순차적으로 흡착/반응시켜 성장을 유도하는 SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) 방식도 적용되어¹³⁾ 양자점-감응 태양전지의 개발이 다양화되었다. 이렇게 제안된 두 가지 경로를 따르는 양자점 감응제를 전자 전달체인 금속 산화물 표면에 고정하는 대표적인 방식에 있어서, 모두 최종 양자점의 분포 밀도가 광전류 발생에 있어서 중요함이 밝혀지게 되었다. 콜로이드 양자점의 경우 2012년경부터 Zhong 그룹에서 흡광 범위를 조절할 수 있는 다양한 조성의 양자점을 준비한 후에, 용매와 리간드 등 실험조건을 조절하여 기존에 보고된 방법보다 양자점의 흡착량을 획기적으로 늘린 방법을 제안하여 광전류 값을 $\sim 27 \text{ mA/cm}^2$ 까지 향상시키고, 이를 바탕으로 전체 광전 변환 효율을 점진적으로 증가시켜 $\sim 16\%$ 까지 올릴 수 있었다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 양자점을 SILAR 법으로 성장시키는 경우에 있어서도 금속 황화물인 CdS와 PbS 관련 연구를 통하여, 금속

양이온이 흡착하는 표면인 TiO_2 의 영전하점(point of zero charge, pzc) 보다 높은 pH 값을 가지는 용액을 사용하면 유도된 정전기적 인력에 의해 성장하는 양자점의 분포 밀도가 높아짐이 확인되었다.¹⁹⁻²²⁾ 최근 우리 그룹에서도 CdS와 ZnS의 성장에 있어서 영전하점 보다 높은 pH 값을 가지는 전해조에서 월등히 많은 양자점의 성장을 체계적으로 확인할 수 있었고, 영전하점 보다 낮은 경우는 성장이 제한됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과에 따라서 광전기화학 전지에서 광전류 발생의 차이를 확인할 수 있었다.^{23,24)}

이번 연구를 통하여는 기존에 보고된 금속 황화물 이외의 중요한 감응제인 금속 셀레늄 계열의 CdSe 양자점을 SILAR 법을 이용하여 메조다공성 TiO_2 박막에 성장시킬 때에, 금속 황화물의 경우와 같이 CdSe 분포 밀도가 금속산화물 표면의 하전 전하에 따라 어떻게 영향을 받는지를 알아보고 양자점-감응 태양전지 및 수소 발생 광전기화학 전지에서 그 성능에 미치는 영향을 확인하고자 한다. 이를 통해 금속 칼코게나이드 양자점-감응제의 성장 거동 및 광전극 전지에서의 일반적 특성을 정리하여 관련 연구에 있어서 중요한 지침을 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

사용한 모든 시약은 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 98.0\%$), SeO_2 (99.8%), NaBH_4 (98%), triethanolamine (TEA, $\geq 99.0\%$), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 99.0\%$), ethanol (HPLC 등급)이 사용되었다.

2.2 광전극 준비 및 조립

흡광도 측정을 위한 메조다공성 TiO_2 박막을 제조하기 위해서는, 상용 TiO_2 분말(Degussa, P25)로 제조한 TiO_2 반죽(paste)을 스크린-프린팅 방법으로 슬라이드 글라스 위에 도포한 후, 500°C 까지 서서히 열처리하였다. CdSe로 감응된 TiO_2 광전극의 준비에는, 기존에 확립된 공정을 따라 TiO_2 층을 순차적으로 적층하였다.²⁵⁾ 먼저, 불소 도핑 산화주석(FTO) 유리 전극(Solaronix, $8 \Omega/\square$)을 70°C 에서 40 mM TiCl_4 수용액에 30분간 담근 후에 물로 세척하였다. 이후 전극을 500°C 까지 서서히 가열하여 얇은 TiO_2 치밀층(compact layer)을 형성하였다. 이 치밀한 TiO_2 층 위에 약 $5 \mu\text{m}$ 두께의 메조다공성 TiO_2 활성층과 약 $4 \mu\text{m}$ 두께의 TiO_2 산란층을 각각 TiO_2 반죽(Dyesol, 18NR-AO 및 WER2-O)를 사용하여 스크린-프린팅으로 순차적으로 적층하였다. 이후 전극을 다시 500°C

까지 서서히 열처리하였다. TiCl_4 후처리는 전처리와 동일한 방식으로 수행하였다. Cu_xS 상대전극은 보고된 방법에 따라 준비하였다.²⁶⁾ 즉, 스퍼터링으로 FTO 유리 위에 약 100 nm 두께의 Cu 박막을 증착한 후, 0.10 M Na_2S 와 1.0 M S로 구성된 폴리설파이드 수용액에 수 초간 담근 뒤 물로 세척하였다. CdSe 양자점 감응 태양전지를 조립하기 위해, CdSe-감응 TiO_2 /FTO 전극과 Cu_xS 상대전극을 60 μm 두께의 폴리머 (Surlyn, Dupont 1702)를 사용하여 가열-압착기로 접합하였다. 이후 2.0 M S, 2.0 M Na_2S , 0.20 M KCl을 증류수에 녹인 폴리설파이드 전해질을 상대전극에 미리 뚫어 둔 구멍을 통해 주입하였다. 광전기화학 전지[photoelectrochemical(PEC) cell] 특성은 3-전극 시스템에서 측정하였다. 3-전극 구성은 백금(Pt) 와이어를 상대전극, Ag/AgCl (3 M KCl)을 기준전극, CdSe-감응 TiO_2 /FTO 전극을 작업전극으로 사용하였다.

2.3 SILAR 법으로 CdSe- TiO_2 광전극 준비

양이온이 흡착하는 화학조는 0.10 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액으로, 용액의 pH 증가 효과를 유도하기 위해서는 1.0 M TEA를 첨가하였다. 음이온 화학조는 0.05 M이 되도록 SeO_2 를 에탄올에 녹인 후, 질소 또는 아르곤 충전 조건에서 NaBH_4 로 직접 환원시켜 Se^{2-} 를 준비한 후 SILAR를 상온에서 진행하였다. 메조다공성 TiO_2 전극을 양이온 및 음이온 전구체 용액에 각각 30 초 동안 담그었으며, 양이온 전해조에 담근 후에는 순수한 물과 에탄올에 각각 30초간 담귀서 느슨하게 결합된 과잉 이온을 제거하여 표면에만 흡착을 유도하였고 음이온 전해조에 담근 후에는 에탄올에서 30초간 씻김 작용을 하였다.²⁷⁾ 이러한 SILAR 과정을 1~7회 반복하며 CdSe 성장을 관찰하고 전극 특성을 측정하였다. TiO_2 /CdSe 표면에 얇은 ZnS 부동화(passivation)층을 성장시키기 위해 0.10 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액과 Na_2S 수용액을 사용하여 ZnS의 SILAR 성장을 2회 진행하였다.

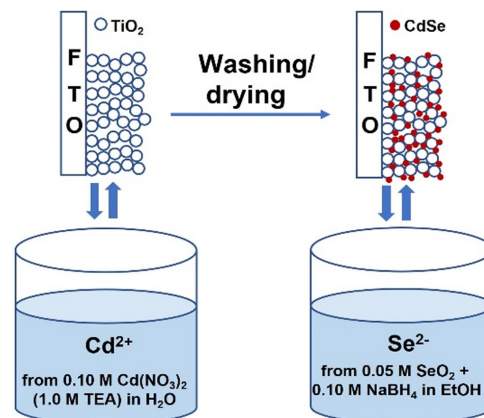
2.4 특성 분석

태양전지 및 광전기화학 전지의 전류-전압 곡선은 모의 태양광 장치(Peccell, PEC-L01)와 전위차계(Ivium, CompactStat)를 이용하여 표준 1 sun (100 mW/cm^2) 조건에서 측정하였다. 태양전지의 유효 면적은 블랙 마스크를 사용하여 0.24 cm^2 로 정의하였다. TiO_2 박막 위에 형성된 CdSe 양자점의 흡광도는 UV-Vis 분광광도계(PerkinElmer Lambda 25)를 사용하여 측정되었고, 투과전자현미경(TEM) 이미지는 200 kV에서 작동하는 JEOL (JEM-ARM-200 F) 장비로 획득하였다. 광전기화학(PEC) 특성은 Ivium CompactStat 전위차

계를 사용한 3-전극 시스템에서 표준 태양광 조건(AM 1.5 G, 100 mW/cm^2) 하에서 측정되었고, 0.25 M $\text{Na}_2\text{S}/0.35$ M Na_2SO_3 수용액 기반 전해질에서 후면 조사(backside illumination) 조건으로 수행하였다. 광전류는 $-1.3 \sim 0.25$ V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) 범위에서 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 측정하였고, 10 초 간격의 ON/OFF 조사 조건에서도 기록하였다. 장기 안정성 및 PEC 수소 발생 실험은 앞서 언급한 3-전극 시스템을 사용한 밀폐 전지에서 수행하였다. 수소 발생 실험 전, 전해질 내 용존 산소를 제거하기 위해 질소 가스로 1 시간 동안 몰아내기(purging) 하였다. 수소 발생량은 일정 간격으로 채취하여 열전도도 검출기(TCD)를 사용하는 기체 크로마토그래피(YoungIn)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

이번 연구에서 가장 기본이 되는 SILAR 법으로 성장시킨 CdSe 양자점-감응 메조다공성 TiO_2 박막 전극의 준비는 Scheme 1에서 보인 개략도를 따라 진행하였다. Cd^{2+} 양이온 소스인 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 를 0.10 M이 되도록 증류수에 녹인 경우에 용액의 pH 값은 약 4 이었고, 약염기이자 Cd^{2+} 와 착물을 형성하여 높아진 pH 값에서의 침전을 막아주는 TEA (triethanolamine)를 첨가하였을 때의 전해조 용액의 pH 값은 약 10 이었다. 한편, NaOH 같은 강염기를 사용하여 pH를 10근처로 올리게 되면 침전이 발생하여 정상적인 흡착 반응이 방해되어 체계적인 연구가 불가능하였다. 전자의 경우는 TiO_2 표면의 영전하점인 약 5.5 보다²⁸⁾ 낮은 경우로 TiO_2 표면은 약하지만 (+)전하로 하전되는 상황이다. 반면에, 후자의 경우는 TiO_2 표면이 충



Scheme 1. A simplified diagram showing how the SILAR growth of CdSe QDs on the mesoporous TiO_2 film is done.

분히 많은 (-)전하로 유도되는 pH 값이다. 메조다공성 TiO_2 박막이 입혀진 FTO 전극이 양이온이 녹아있는 전해조에 담겨지면 TiO_2 표면에 Cd^{2+} 의 흡착이 일어나고, 이를 다시 Se^{2-} 가 녹아있는 전해조에 담구면 TiO_2 표면에서만 CdSe 양자점이 순차적으로 성장하게 된다. 근래에 발표된 논문을 통하여 전해조 용액의 pH 값에 따른 CdS 양자점 성장 및 분포에 관하여서는 그 영향이 체계적으로 연구되었고, 정확히 TiO_2 표면 (-)전하와 흡착 양이온의 정전기적 인력의 영향으로 CdS의 분포 밀도 및 그에 따른 광전류 생성을 설명할 수 있었다.^{19,20,23} 금속 황화물과는 달리 금속 셀레늄 화합물은 공기 중에서 불안정한 셀레늄 이온(Se^{2-})의 준비가 어렵기 때문에 SILAR 법으로 성장시키는 연구가 거의 이루어 지지 않다가, 2009년 보고된 방법에 의해서 비활성기체로 충전된 글러브 백(glove bag)을 사용하여 산소의 존재를 낮춘 조건에서 SeO_2 를 환원시켜 Se^{2-} 이온의 준비가 가능하다는 결과를 토대로 CdSe를 CdS처럼 성장시킬 수 있음이 처음으로 보고되었다.²⁷ 이번 연구에서는 CdSe 양자점 감응제의 경우에 CdS와 비교하여 화학조 용액의 pH 값이 CdSe 성장에 어떠한 영향을 미치고, 그에 따른 광전기화학 전지 성능이 어떻게 달라지는지 확인하고자 실험을 계획하고 진행하였다.

Fig. 1의 사진들은 SILAR를 진행하기 전의 TiO_2 박막과 (a), 목적 양이온인 Cd^{2+} 가 0.10 M 녹아 있는 화학조(pH = ~4)와 셀레늄 이온(Se^{2-})이 녹아 있는 화학조를 이용하여 SILAR 과정을 반복함에 따라 (1, 3, 5, 7회) 성장한 CdSe 양자점이 입혀진 후에 (b), 양이온 화학조에 TEA를 첨가하여 용액의 pH 값을 ~10으로 올린 후 동일한 SILAR과정을 실행한 후에 (c) 얻어진 것이다. CdSe 양자점을 팔로이드 형태로

용액내에서 성장시키는 경우와 같이, TiO_2 표면에서 SILAR 법으로 성장시키는 경우에도 양자-구속(quantum-confinement) 효과로 인하여 크기에 따른 흡수 파장의 범위가 변하는 것을 전극 색의 변화를 통하여 확인할 수 있다. SILAR 과정이 반복될수록 CdSe 양자점의 크기가 커져서 밴드 갭이 줄어들어 흡수파장의 시작(onset)이 장파장 쪽으로 이동하게 됨을 볼 수 있다. 색의 변화가 Fig. 1b보다 1c에서 더 빨리 진행됨을 볼 수 있다. 일반적인 화학조를 사용한

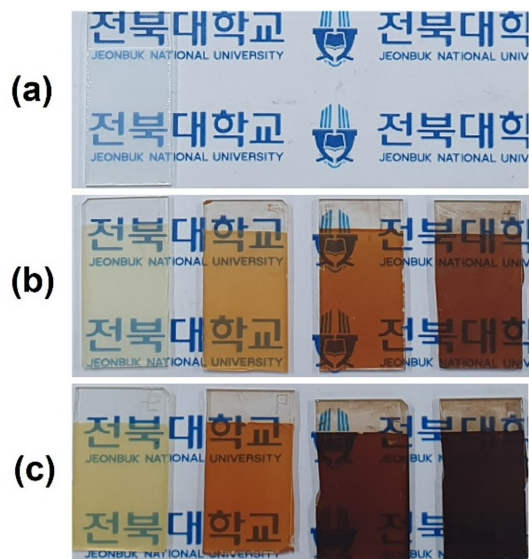


Fig. 1. Photographs of a bare TiO_2 film (a) and CdSe-deposited TiO_2 films by the SILAR process without TEA (b) and with TEA (c) addition (the repetition numbers of SILAR process were 1, 3, 5, and 7 from left to right).

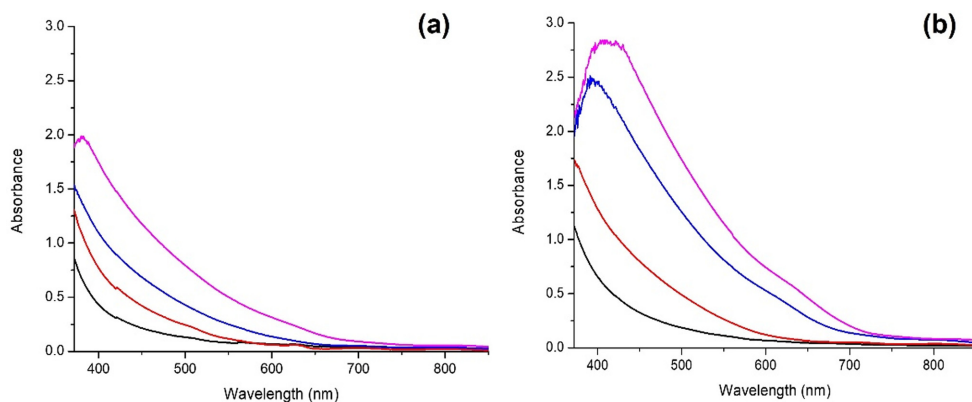


Fig. 2. Absorbance of TiO_2 film after depositing CdSe QDs by the SILAR process without TEA (a) and with TEA (b) addition (the repetition numbers of SILAR process were 1, 3, 5, and 7 in the upward direction).

경우(Fig. 1b)에서는 SILAR 과정을 5회 반복했을 때 나타나는 전극 색이 pH 값을 높인 경우에는(Fig. 1c) SILAR 3회만 한 경우와 비슷하게 나오고, 전극의 SILAR 7회 반복한 전극의 색보다 후자의 SILAR 5회한 경우가 비슷한 색으로 더 진하게 나오는 것을 통해서 후자의 경우 Cd^{2+} 의 흡착과 Se^{2-} 와의 반응이 더 가속화되고 있다는 것을 알 수 있다.

이렇게 SILAR 과정을 통해 1, 3, 5, 7회 순차적으로 CdSe 양자점을 성장시킨 TiO_2 전극의 흡광도를 측정한 결과가 Fig. 2에 정리되어 있다. 양이온 화학조의 pH 값이 낮거나 높거나 상관없이 모두 SILAR 반복 횟수가 커짐에 따라 흡광도는 증가하고 흡수 시작점은 장파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 흡광도의 상대적인 크기는 전극 색깔의 변화 및 정도에서 볼 수 있듯이, TEA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 2a)보다 첨가한 경우(Fig. 2b)에 있어서 월등히 큰 변화를 보였다. TEA를 첨가한 경우의 SILAR 3회 진행한 후의 흡광도가 TEA가 없는 경우 SILAR 5회한 경우보다 더 큰 흡광도를 보임을 알 수 있다. 이러한 흡광도 변화는 CdS로 대표되는 금속 황화물의 결과와

일치하는 것이다.²³⁾ 양이온 화학조의 pH 값의 상승에 따른 TiO_2 표면에 하전되는 (-)전하량의 증가가 양이온의 더 많은 흡착과 그에 따른 칼코게나이드 음이온(S^{2-} , Se^{2-})과의 반응량에 결정적 영향을 미침을 확인할 수 있다.

CdSe 양자점 성장을 시각적으로 확인하기 위하여, SILAR 과정을 진행함에 따라서 TiO_2/CdSe 확대 이미지를 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 얻어보았다(Fig. 3). CdSe 성장을 위한 SILAR 과정을 진행하기 전의 TiO_2 박막의 일부를 관찰하면 매끈한 표면을 가진 크기가 약 15~30 nm의 TiO_2 입자가 소결 작용을 통해 서로 연결되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 3a). TEA 첨가 유무에 따라 SILAR 과정을 3회와 7회 반복한 후의 TEM 이미지를 보면, 두 가지 경우 모두 SILAR 횟수가 증가함에 따라 TiO_2 표면에 분포하는 CdSe의 양이 증가하면서 크기가 성장하는 것을 확인할 수 있다. TEA를 넣지 않은 경우에는 SILAR 3회 진행한 후에 TiO_2 표면에 약 2~3 nm의 작은 입자가 보이기 시작하고(Fig. 3b), 7회까지 반복된 후에는 CdSe의 크

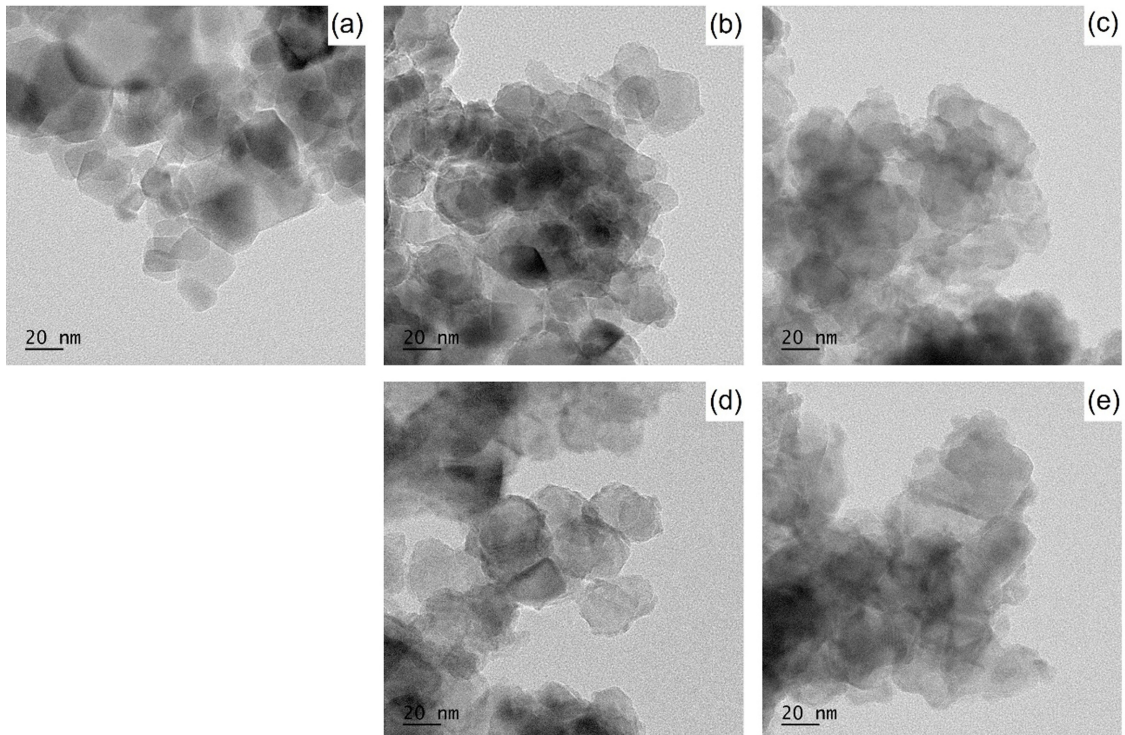


Fig. 3. TEM images from a bare TiO_2 film (a) and CdSe-deposited TiO_2 films by the SILAR process without TEA (b and c) and with TEA (d and e) addition (b and d were obtained after repeating SILAR process 3 times while c and e were after 7 times).

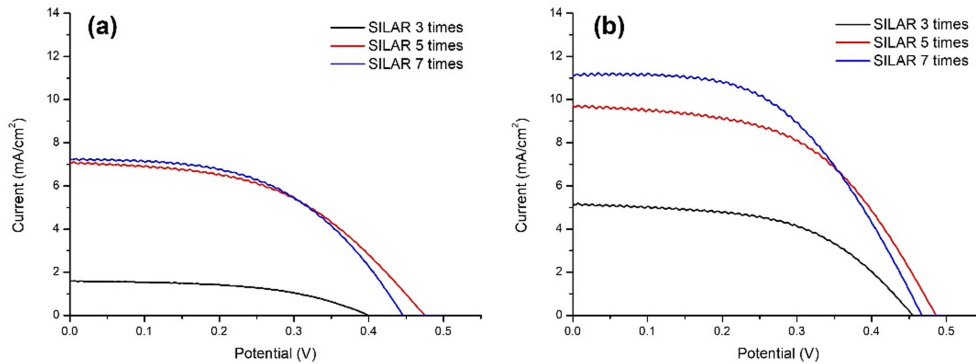


Fig. 4. Current-voltage curves of CdSe-sensitized solar cells prepared by the SILAR process without TEA (a) and with TEA (b) addition.

기도 약 5 nm로 커지고 분포 밀도가 증가하면서 서로 겹치는 경우가 많이 보였다(Fig. 3c). 이에 반해 TEA를 첨가하고 SILAR 3회 진행한 경우에는 성장한 CdSe의 크기는 약 3~4 nm이지만 분포 밀도가 높았고(Fig. 3d), 7회까지 진행한 후에는 CdSe의 크기가 약 7~8 nm로 커지면서 서로 합쳐진 형태로 많이 발견되었다(Fig. 3e). 전극의 색 변화와 흡광도의 변화에서도 확인할 수 있었듯이, TEA를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 빠른 성장과 분포 밀도가 큰 TEM 이미지를 통해 시각적으로 확인할 수 있었다.

두가지 조건에서 SILAR 법으로 성장시킨 CdSe/TiO₂ 전극을 이용하여 양자점-감응 태양전지를 만들고 광전 변환 특성을 측정해 보았다(Fig. 4). SILAR 횟수를 3, 5, 7회 진행한 후에 태양전지 특성을 관측한 결과가 Table 1에 요약되어 있다. SILAR 횟수가 증가할수록 광전류도 그에 따라서 증가하였지만 증가폭은 점차 줄어들었다. TEA 첨가하지 않은 경우에(Fig. 4a) SILAR 3회 진행된 후의 단락-회로(short-circuit) 전류는 1.6 mA/cm² 이었지만, TEA 첨가에 의해(Fig. 4b) 5.2 mA/cm²으로 약 3배이상 증가하였고 전체 광전 변환효율도 0.33%에서 1.27%로 약 4배 정도 증가하였다. SILAR 7회가 진행된 후에도 TEA 첨가에 의해 광전류는 7.3 mA/cm²에서 11.2 mA/cm²으로, 전체

광전변환 효율은 1.68%에서 2.68%로 증가함을 확인할 수 있었다. 채움 상수(fill factor)는 거의 모든 경우에 있어서 0.5 근처 값을 보여 향후 향상의 여지가 많은 부분으로 남아 있다. 또한 개방-회로(open-circuit) 전압은 SILAR 진행 횟수의 증가에 따른 전류 증가와 더불어 증가하다가 SILAR 7회 진행된 다음에는 전류 증가의 정체와 전압이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 양자점이 늘어날수록 광흡수 후에 분리된 전하들의 재결합(recombination) 통로로 양자점이 작용할 수도 있고 전해질의 이동도 방해를 받기 때문이다.²⁹⁾ 이를 방지하기 위해서 양자점 성장 전후에 재결합을 늦춰주는 부동화층의 적용이 필요하다는 결과를 참고한다면 전압 손실을 최소화할 수 있을 것이다.³⁰⁾

지금까지 살펴본 SILAR 진행에 따른 CdSe-감응 TiO₂ 전극의 색 변화, 흡광도 측정, TEM 이미지 관찰과 감응형 태양전지에서의 광전류 발생 및 전체 광전변환 효율을 종합적으로 살펴보면 CdSe의 성장도 CdS의 경우에서와 같이 양이온 화학조의 pH 값 증가를 통해 금속 양이온의 흡착 및 셀레늄 음이온과의 반응량 증가를 통한 양자점의 가속 성장 및 고밀도 분포가 광전류 생성에 크게 기여하여 전체 광전변환 효율도 증가시킴을 확인할 수 있었다. 지금까지 CdS를 중심으로 금속 황화물에 관한 SILAR 성장법에 있

Table 1. Photovoltaic parameters from CdSe-sensitized TiO₂ electrodes used in Fig. 4

	Short-circuit current (mA/cm ²)	Open-circuit voltage (V)	Fill factor	Conversion efficiency (%)
SILAR 3 (without TEA)	1.6	0.40	0.51	0.33
SILAR 5 (without TEA)	7.1	0.47	0.49	1.64
SILAR 7 (without TEA)	7.3	0.45	0.51	1.68
SILAR 3 (with TEA)	5.2	0.46	0.53	1.27
SILAR 5 (with TEA)	9.8	0.49	0.52	2.50
SILAR 7 (with TEA)	11.2	0.47	0.51	2.68

어서 화학조의 pH값의 영향은 연구가 되었지만, CdSe 같은 금속 셀레늄에 대해서는 어떠한 결과도 없었다. 이번 연구 결과를 통하여 금속 양이온의 흡착량 조절이, 이어서 반응하는 칼코게나이드 음이온(S^{2-} , Se^{2-})과의 반응량에 있어서도 비례적으로 증가하고, 성장하는 금속 칼코게나이드 양자점의 크기 및 분포에 영향을 미쳐 광전극의 광전류 생성에 있어서 중요한 변수로 작용함을 확인할 수 있었다.

태양전지 시스템에서 확인된 양자점 성장 속도와 분포의 영향이 물분해가 일어나는 광전기화학적 전지(PEC cell)의 성능에는 어떻게 적용되는지 확인하고자 하여, 앞의 두 가지 조건에서 성장시킨 CdSe-감응 TiO_2 전극을 작업 전극, 백금을 상대전극, $Ag/AgCl(3M KCl)$ 을 기준 전극으로 사용하여 Na_2S/Na_2SO_3 전해질에서 광-유도 산화반응을 테스트하였다. Fig. 5에서 보듯이 TEA를 첨가하여 성장시킨 CdSe-감응 TiO_2 전극이 TEA 없이 준비한 전극보다 약 2.3배의 광전류가 증가함을 볼 수 있다. 이는 같은 SILAR 조

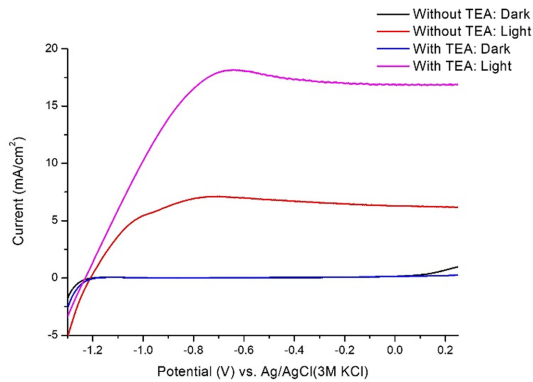


Fig. 5. Current-voltage curves of CdSe-sensitized photoelectrochemical cells prepared by the SILAR process without TEA or with TEA addition (under 1 sun illumination and dark condition).

건에서 준비한 태양전지 전극에서의 광전류 증가율인 약 1.5배보다 더 증가한 결과이다. 이러한 증가 이유는 이번 광전기화학 전지에서는 정공-수거제(hole-scavenger)로 작동하는 전해질을 사용하여 CdSe에 의한 광흡수 후에 생긴 정공이 전자와 다시 재결합하기 전에 빠른 속도로 전해질로 건너가기 때문이다. 이에 반해, 태양전지에서는 생성된 정공이 전해질의 환원종으로 전달되는 속도가 상대적으로 느려서 재결합의 확률이 커져서 광전류로 측정되는 경우도 감소하기 때문이다. 따라서 전하 흐름의 방해 작용인 재결합이 거의 일어나지 않는 이번 광전기화학 전지에서 생성된 광전류 값의 비교가 순수한 광감응제의 광흡수 및 화학반응 유도 효율을 나타낸다고 볼 수 있어서, TEA를 첨가하여 CdSe를 7회 성장시킨 경우가 첨가하지 않은 경우보다 표준 광입사 조건인 1 sun 하에서 약 2.3배의 뛰어난 성능을 보인다고 결론을 내릴 수 있을 것이다. 이는 향후 SILAR법으로 양자점-감응 광전기화학 전극을 설계하는데 있어서 양자점 성장에 영향을 미치는 주요 원인이 무엇이며, 이를 광전류 생성에 어떻게 활용하고 적용해야 하는지에 대해 중요 정보를 제공하리라 기대된다.

Fig. 6a는 TEA 첨가 후에 SILAR 과정을 7회 반복하여 준비된 CdSe- TiO_2 전극의 빛-통과/차단(on/off) 조건에 따른 광전류 흐름과 멈춤의 특성이 재현적으로 반복됨을 보여주는 데이터이다. 광흡수 후에 광전류의 발생이 즉각적으로 일어나고 반복적으로 재현될 수 있음은 광전극에 필요한 특성을 만족함을 보여준다. 지속적인 광전류 발생 특성을 확인하기 위하여 안정적인 전류 발생이 가능한 전위(0 V vs. $Ag/AgCl$, 3 M KCl)에 고정하고 광전류의 지속성을 3시간에 걸쳐 측정하였다(Fig. 6b). 처음 몇 분간은 감소하지만 점차 회복되어 초기 값의 약 88%를 유지함을 볼 수 있다. 이러한 광전극의 특성은 광전기화학적 반응을 유도하는데 있어서 매우 중요한 특성으로, SILAR 법으로 성장한 CdSe 양자점-감응 전극의 우수성을 보여

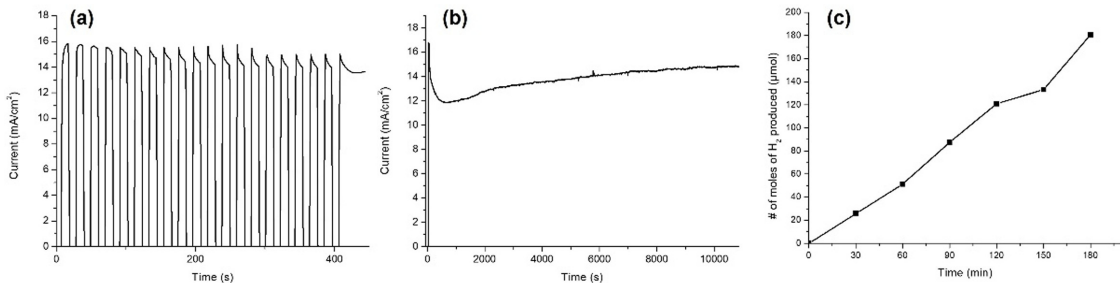


Fig. 6. A current curve recorded during the repetition of light-on/off (a) and a stability test of photo-current generation during 3 hours (b). (c) A record of hydrogen (H_2) generation during the PEC cell operation of b.

준다. CdSe-TiO₂ 전극에서 광흡수 후에 전해질에서 산화 반응이 일어난다면, CdSe에서 들뜬 전자는 TiO₂의 전도 띠로 주입되고 이 전자들은 FTO 전극을 거쳐 반대편의 상대전극인 백금으로 전달되어 물의 환원 반응이 진행되어 수소(H₂)가 발생한다. 밀폐된 전해질 공간에서 모아진 수소를 정기적으로 채취하여 기체 크로마토그래피를 이용하여 검출한 결과가 Fig. 6c에 나와있다. 시간에 대해 선형적으로 증가함을 볼 수 있고, 산화반응이 지속적으로 진행됨에 따라 수소 발생의 환원 반응도 비례적으로 계속 진행됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

금속 셀레늄 계열의 양자점 가운데 대표적인 CdSe를 SILAR 법으로 점진적으로 메조다공성 TiO₂ 표면에 성장시킬 때에, TEA 첨가 유무를 통한 양이온 전해질의 pH 조절은 CdSe 성장 속도 및 분포 밀도 차이로 이어져 그 결과로 나타나는 광전극의 성능 차이가 관찰되었다. TEA를 첨가하지 않았을 때의 용액의 pH 값은 약 4 근처로 양이온이 흡착하는 TiO₂ 표면의 영전하점보다 조금 낮은 값으로 양이온과의 인력보다는 물리적 접촉에 의한 약한 흡착력이 작동하여 Cd²⁺의 낮은 흡착과 CdSe의 상대적으로 느린 성장이 관찰되었다. 이에 반해 TEA 첨가시는 TiO₂ 표면에 하전된 많은 (-)전하와 금속 양이온의 강한 정전기적 인력에 의해 많은 흡착과 빠른 성장이 관찰되었다. 이러한 결과는 전극의 색 변화 및 흡광도와 TEM 이미지를 통하여 확인되었고, 이미 문헌에서 보고된 CdS의 경우와 유사함을 알 수 있었다. 이렇게 준비된 두 가지 경우의 광전극 시스템을 태양전지와 광전기화학 전지에 적용하여 성능을 테스트한 결과, SILAR 횟수가 반복됨에 따라서 2개의 전극 모두 광흡수 증가에 따른 광전류 생성 값이 증가함을 보였지만 TEA를 첨가한 경우가 더 가파른 증가 및 더 높은 광전변환 효율을 보였다. 광전기화학 전지에서는 TEA첨가후 준비한 전극에서 약 2.3배 높은 광전류 증가가 관찰되었고, 전극 표면의 영전하점을 기준으로 반대 전하를 띠는 이온과의 인력을 유발하는 pH 값이 SILAR 법으로 CdSe-감응 전극을 준비하는데 있어서 매우 중요한 실험적 변수가 됨을 확인할 수 있었다. 이번 연구를 통하여 SILAR 법으로 금속 칼코게나이드 양자점 감응제를 성장시키는 경우에 있어서 지금까지는 간과되어 온 흡착 표면에서의 정전기적 인력의 중요성을 다시 한번 인식하게 되었고, 향후 SILAR 기반 양자점-감응 광전극 설계 및 성능 향상에 중요한 정보를 제공하리라 기대된다.

Acknowledgments

2024-2025년 전북대학교 교연비 학술트랙의 지원을 받음.

References

1. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(19), 8706–8715 (1993).
2. C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545–610 (2000).
3. C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.*, **105**(4), 1025–1102 (2005).
4. A. P. Alivisatos, W. Gu, and C. Larabell, Quantum dots as cellular probes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **7**, 55–76 (2005).
5. E. H. Sargent, Colloidal quantum dot solar cells, *Nat. Photonics*, **6**, 133–135 (2012).
6. E. Jang and H. Jang, Review: Quantum dot light-emitting diodes, *Chem. Rev.*, **123**(8), 4663–4692 (2023).
7. E. A. Weiss, Designing the surfaces of semiconductor quantum dots for colloidal photocatalysis, *ACS Energy Lett.*, **2**(5), 1005–1013 (2017).
8. N. Ahn, C. Livache, V. Pinchetti, and V. I. Klimov, Colloidal semiconductor nanocrystal lasers and laser diodes, *Chem. Rev.*, **123**(13), 8251–8296 (2023).
9. Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Seró, J. Bisquert, and X. Zhong, Quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **47**(20), 7659–7702 (2018).
10. J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, and N.-G. Park, High-efficiency perovskite solar cells, *Chem. Rev.*, **120**(15), 7867–7918 (2020).
11. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **110**(11), 6595–6663 (2010).
12. H. J. Lee, J.-H. Yum, H. C. Leventis, S. M. Zakeeruddin, S. A. Haque, P. Chen, S. I. Seok, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full-sun intensity, *J. Phys. Chem. C*, **112**(30), 11600–11608 (2008).
13. H. M. Pathan and C. D. Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 85–111 (2004).
14. Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua, and X. Zhong, Highly efficient inverted type-I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cells, *ACS Nano*, **6**(5), 3982–3991 (2012).
15. Z. Pan, I. Mora-Sero, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, and J. Bisquert, High-efficiency “green” quantum dot solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 136(25)**, 9203–9210 (2014).
16. W. Wang, H. Rao, W. Fang, H. Zhang, M. Zhou, Z. Pan, and X. Zhong, Enhancing loading amount and performance of quantum-dot-sensitized solar cells based on direct adsorption of quantum dots from bicomponent solvents, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10(2)**, 229–237 (2019).
 17. H. Song, Y. Lin, Z. Zhang, H. Rao, W. Wang, Y. Fang, Z. Pan, and X. Zhong, Improving the efficiency of quantum dot sensitized solar cells beyond 15% via secondary deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, **143(12)**, 4790–4800 (2021).
 18. Z. Zhang, H. Song, W. Wang, H. Rao, Y. Fang, Z. Pan, and X. Zhong, Dual ligand capped quantum dots improving loading amount for high-efficiency quantum dot-sensitized solar cells, *ACS Energy Lett.*, **8(1)**, 647–656 (2023).
 19. R. Zhou, Q. F. Zhang, J. J. Tian, D. Myers, M. Yin, and G. Z. Cao, Influence of cationic precursors on CdS quantum-dot-sensitized solar cell prepared by successive ionic layer adsorption and reaction, *J. Phys. Chem. C*, **117(51)**, 26948–26956 (2013).
 20. I. P. Liu, L. Y. Chen, and Y. L. Lee, Effect of sodium acetate additive in successive ionic layer adsorption and reaction on the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, **325**, 706–713 (2016).
 21. K. E. Roelofs, S. M. Herron, and S. F. Bent, Increased quantum dot loading by pH control reduces interfacial recombination in quantum-dot-sensitized solar cells, *ACS Nano*, **9(8)**, 8321–8334 (2015).
 22. J. J. Tian, T. Shen, X. G. Liu, C. B. Fei, L. L. Lv, and G. Z. Cao, Enhanced performance of PbS-quantum-dot-sensitized solar cells via optimizing precursor solution and electrolytes, *Sci. Rep.*, **6**, 23094–23102 (2016).
 23. S.-Y. Lee, J.-Y. Oh, R. P. Patil, M. Kim, J. S. Jang, H. Jin, S. Kim, and H. J. Lee, A general guide for adsorption of cadmium sulfide (CdS) quantum dots by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) for efficient CdS-sensitized photoelectrochemical cells, *Appl. Surf. Sci.*, **589**, 152898 (2022).
 24. S.-Y. Lee, S. M. Yoo, and H. J. Lee, Adsorption and cation-exchange behavior of zinc sulfide on mesoporous TiO₂ film and its applications to solar cells, *Langmuir*, **36(15)**, 4144–4152 (2020).
 25. S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, and M. Gratzel, Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells, *Prog. Photovoltaics*, **15(7)**, 603–612 (2007).
 26. H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells, *Nat. Commun.*, **4**, 2887–2896 (2013).
 27. H. Lee, M. K. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, and Md. K. Nazeeruddin, Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an Improved successive ionic layer adsorption and reaction process, *Nano Lett.*, **9(12)**, 4221–4227 (2009).
 28. E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, and J. R. Durrant, Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **125(2)**, 475–482 (2003).
 29. I. Mora-Sero, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, R. Gomez, Q. Shen, T. Toyoda, and J. Bisquert, Recombination in quantum dot sensitized solar cells, *Acc. Chem. Res.*, **42(11)**, 1848–1857 (2009).
 30. K. Zhao, Z. X. Pan, and X. H. Zhong, Charge recombination control for high efficiency quantum dot sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7(3)**, 406–417 (2016).