

## 산화티타늄피막의 광 전기분해 특성에 대한 연구

박성용, 조원일, 조병원, 이응조\*, 윤경석  
한국과학기술연구원 전기화학연구실, \*고려대학교 금속공학과

### A Study of Photoelectrolysis of Water by Use of Titanium Oxide Films

Seong-Yong Park, Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Eung-Cho Lee\* and Kyung-Suk Yun  
Electrochemistry Lab., KIST, \*Dept. of Metallurgical Eng., Korea Univ.

**Abstracts:** Pure titanium rods were oxidized by anodic oxidation, furnace oxidation and flame oxidation and used as a electrode in the photodecomposition of water. The maximum photoelectrochemical conversion efficiency( $\eta$ ) was found for flame oxidized electrode (1200°C for 2 min in air), 0.8 %. Anodically oxidized electrodes have minimum photoelectrochemical conversion efficiencies, 0.3 %. Furnace oxidized electrode (800°C for 10min in air) has 0.5% photoelectrochemical efficiency and shows a band-gap energy of about 2.9eV. The efficiency shows a parallelism with the presence of the metallic interstitial compound  $TiO_{0.93}$  ( $X < 0.93$ ) at the metal-semiconductor interface, the thickness of the suboxide layer and that of the external rutile scale.

#### 1. 서론

석유과동 이래 새로운 대체 에너지 개발에 대한 세계의 관심이 집중하고 있는 가운데 특히 태양에너지는 무공해, 무진장이란 이유로 미래의 에너지로서 각광을 받고 있다. 태양에너지 이용에도 여러 가지 방법이 연구되고 있으나 최근에 들어 반도체 전극의 이용에 대한 전기화학적 연구가 많이 이루어지고 있는 바 특히 물의 광전기 분해를 통한 수소 생산에 관한 연구가 주종을 이루고 있다.

태양에너지의 변환 이용에서도 특히 물의 광전기 분해 방법에 관심이 집중되고 있는 이유는 태양과 물의 자원적 측면에서 영구적일 뿐만 아니라 연료로서의 수소는 무공해이며 또한 수송과 저장이 용이하다는 장점을 갖고 있기 때문이다.

광전기 분해에 널리 사용되는  $TiO_2$  전극은 비교적 높은 밴드갭(약 3eV)을 갖기 때문에 태양광중에서

적은 부분의 에너지만을 이용할 수 있어 에너지 효율이 낮으나 단결정의 반도체 전극보다 우수한 안정성을 가지고 있다.  $TiO_2$  전극은 주로 단결정의 형태로 사용되며[1] 최근에는 티타늄화합물로 제조된 전극과[2]  $TiO_2$ 를 진공증착시켜 제조한 전극[3]이 이용되며 그리고 티타늄판을 전기화학적 산화법[4]과 열적인 산화법[5]으로 생성한 다결정의  $TiO_2$  전극을 사용하고 있다.

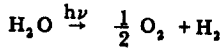
그러나  $TiO_2$  전극 자체만으로는 에너지 효율이 낮기 때문에 Ti에 Al, Sr, Ga, Si, In 등과 같은 Dopants 역할을 하는 분순물 원소를 넣어 혼합산화물인  $TiO_2-M_xO_y$ 의[6] 형태로 제조된 전극의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중  $TiO_2-SiO_2$ [7],  $TiO_2-In_2O_3$ [8],  $TiO_2-Al_2O_3$ [9] 형태의 혼합산화물 전극에서 광전기 분해효율이 크게 향상된 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 이와 같이 높은 광전기 분해효율

을 갖은 혼합산화물 전극을 개발하기 위하여 우선 티타늄을 전기로 산화법, 불꽃 산화법 그리고 양극 산화법으로 산화시켜서 다결정상의 TiO<sub>2</sub>-전극을 제조하였고 각각의 산화방법에 따른 산화티타늄 전극의 광전변환 효율 및 띠틈 에너지를 5M-KOH 용액에서 Potentiodynamic 방법에 의하여 구하였으며 또한 산화티타늄 피막에 대한 X-선 회절 분석을 통하여 피막의 구조와 광전기분해 특성을 비교 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

태양에너지를 이용하여 물을 분해하는 좋은 예는 자연에서 식물의 탄소동화 작용을 들 수 있다.



여기서 촉매역할을 하는 것은 염록체로서 일정한 광에너지를 받아 물을 분해할 수 있는 에너지를 공급한다. 그러나 촉매 없이도 물을 직접 광분해할 수 있으며 물분자를 빛으로 직접 파괴하는 데는 190~310nm (≈6.5~4.0eV)의 높은 에너지의 광자를 필요로 한다. 그런데 유용한 태양광 에너지의 분포는 350~1,100nm (≈3.5~1.2eV) 정도에 지나지 않으므로 태양광을 이용한 물의 직접분해는 불가능하다.

반도체-전해질 시스템에서 촉매역할을 하는 것은 반도체로서 이는 광에너지를 전류로 변환하여 물을 전기분해 할 수 있게 된다. 이 시스템의 에너지 그림은 Fig. 1에 나타내었다. n-형 반도체가 전해질에 들어가면 두 물질의 일함수(Work Function)의 차이 때문에 에너지 밴드가 윗쪽으로 구부러진다. 이때의 전도띠(E<sub>c</sub>)의 구부러진 끝부분에 플랫폼밴드가 있는데 이것은 미분공간전하용량(Differential Space Charge Capacitance)이나 표면 광전압을 측정함으로써 알아볼 수 있다.

페르미 준위(E<sub>F</sub>)는 n-형 반도체이기 때문에 전도띠 가까이에 치우쳐 있고 전도띠 보다는 조금 아래에 있다. 전극 반응은 주로 이 준위에서 이루어지며 보통의 금속과는 달리 에너지띠 내에 존재한다. 한편 원자가띠(E<sub>v</sub>)는 전도띠와 마찬가지로 표면 부

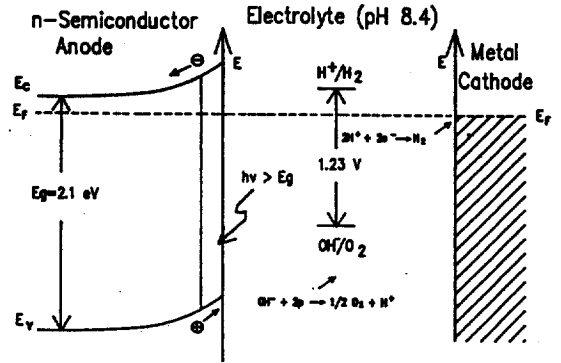


Fig. 1. Energy band model for semiconductor photoelectrode and metal counter electrode at equilibrium state.

분에서 휘어져 있다.

n-형 반도체를 수용액에 넣고 빛을 조사시키면 빛 에너지(hv)는 반도체내의 전도띠에 잉여전자(Excess Electron)를 그리고 원자가띠에 잉여정공(Excess Hole)을 생성시켜 반도체의 페르미 준위를 변화하게 한다. 이렇게 변화된 상태를 준 페르미 준위(E<sub>F</sub><sup>\*</sup>)라고 부르며 그 변환율은 각각 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$nE_{F^*} = kT \ln \left( \frac{n_0 + n^*}{n_0} \right)$$

$$pE_{F^*} = kT \ln \left( \frac{p_0 + p^*}{p_0} \right)$$

여기서 n<sub>0</sub> 및 p<sub>0</sub>는 빛을 조사시키지 않았을 때의 반도체 내부의 전자와 정공의 농도를 표시하며 n<sup>\*</sup>와 p<sup>\*</sup>는 빛에 의해 생성된 각각의 농도이다. n<sup>\*</sup>와 p<sup>\*</sup>는 크기가 같으며 그 크기가 대략 빛의 세기에 비례한다. n-형 반도체의 경우 n<sub>0</sub> ≫ p<sub>0</sub> 이므로 식에 의해 ΔnE<sub>F</sub><sup>\*</sup> ≪ ΔpE<sub>F</sub><sup>\*</sup>이다. 즉 빛에 의해 ΔnE<sub>F</sub><sup>\*</sup>는 거의 변함이 없는 것에 반해 ΔE<sub>F</sub><sup>\*</sup>의 변화는 커서 전극 표면쪽으로 올수록 E<sub>F</sub>는 nE<sub>F</sub><sup>\*</sup>와 pE<sub>F</sub><sup>\*</sup>로 갈라지게 된다.

Fig. 2는 이러한 현상을 빛의 강도에 따라 도식적으로 표시한 것이며 수용액쪽은 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 산화환원 전위를 기준으로한 전해질의 에너지 상태를 표시하였다. 빛의 세기가 커짐에 따라 띠틈

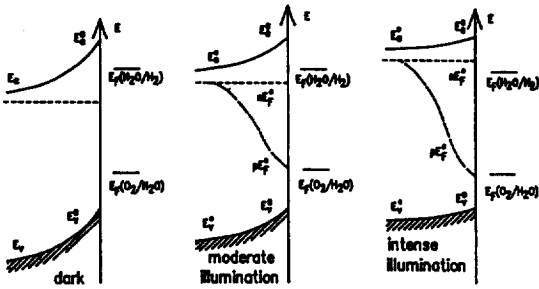


Fig. 2. The Quasi-Fermi levels in an n-type semiconductor at the electrolyte interface under various light intensities.

구부러짐(Band Bending)이 작아지며 준페르미 준위의 격리가 커진다. 광전압의 변화는  $(\Delta n E_F^* - \Delta p E_F^*) / e = -V_p$ 이며 그 최대값은 띠가 평평해졌을 때이다. 그러나 실제로  $V_p = V_f$ 가 되기 이전에 반도체내의 전장이 없어져서 이로 인해 전자와 정공의 격리가 불가능해지고 재결합이 일어나게 되므로 광변환 효율은 급강하 하는 것이 보통이다.

### 3. 실험

실험에 사용된 티타늄 금속은 일본 Rare Metallic Co.에서 구입한 순도 99.5wt.% 이상인, 지름 10mm의 봉을 길이 10mm로 자르고 직경 20mm 길이 10mm로 가공한 테프론 원심 중앙에 직경 10mm, 길이 10mm되는 구멍을 뚫어 고무투리를 만들고 그곳에 티타늄을 끼운 후 실리콘 고무 접착제로 틈새 부분을 봉입하여 옆면만 나오게 하여 사용하였다. 광전변환효율 측정장치의 개략도를 Fig. 3에 나타냈다. 광원으로는 150W의 제논램프를 넣은 오리엘 램프집(Oriel Lamp Housing)을 조합하여 사용하였고, 전원은 Oriel Power Supply로 하였으며 전위-전류 관계의 분극 곡선을 그리기 위하여 Potentiostat(EG & G Co. Model 273)를 개인용 컴퓨터와 연결하여 자료를 얻었다. 일전극은 산화티타늄전극 대전극으로 백금전극, 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극을 사용한 3전극 전해조에 담긴 5M-KOH 용액을 질소로 포화시켜 광전기 분해를 하였다. 그리고 산화막의 구조와 광전기 분해 효율

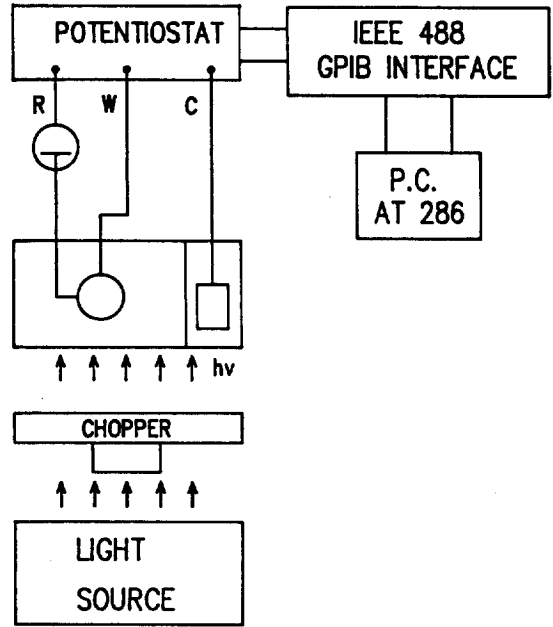


Fig. 3. Experimental apparatus for the photoelectrolysis of water.

( $\eta$ )간의 관계를 알아보기 위해 다음식에 의해서 광전변환효율을 구하였다.

$$\eta = \frac{\text{energy output}}{\text{energy input}} = \frac{I_p (1.23 - V)}{W_a} \times 100$$

$I_p$  : cell photocurrent density ( $A/cm^2$ )

$V$  : cell applied bias (V)

$W_a$  : energy content of incident of light ( $W/cm^2$ )

빛의 세기는 Photo Detector(Spectra Physics 405)를 사용하여 측정하였으며 Monochrometer(Oriel Co. Model 77250)로 단파장을 전극에 조사시켜 광반응을 측정하여 전극의 띠간에너지를 구하였다. 이상의 실험은 외부의 빛에 의한 간섭효과를 방지하기 위해 아크릴로 제작된 암실에서 하였다.

피막의 물성을 조사하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer)와 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 결정구조와 표면형태를

관찰하였고 XRD 파장은 rutile(ASM 21-1276), Ti(ASM 5-0682), TiO(ASM 23-1078) 그리고 Ti<sub>2</sub>O(ASM 11-218)를 기준으로 하여 비교 해석하였다.

각 시편을 먼저 단계적으로 거칠기가 다른 사포(emery paper #400-#1200)로 표면연마후 1μm 크기의 다이아몬드 분말로 거울과 같이 되도록 기계적 연마를 하였다. 티타늄을 양극산화시키기 위하여 전해질로서 5M-KOH 용액을 사용하였으며 전류량을 2mA, 3mA, 4mA 및 5mA로 변화시켜서 산화피막 형성속도를 비교하였다.

불꽃산화에 의한 산화티타늄을 제조하기 위해 준비된 시편을 1200°C 조절된 버너 불꽃으로 산화피막을 형성시켰으며 산화피막 생성시간은 1분, 2분 및 3분으로 하였다.

전기로서 의한 산화피막의 제조방법은 준비된 시편을 800°C에서 10분간 대기중에서 산화하였으며 또한 같은 온도에서 진공펌프로 Quartz 튜브내의 공기를 제거하여 각각 다른 압력인 5×10<sup>-2</sup>torr, 20torr에서 산화시켰으며 또 다른 방법으로는 시편을 800°C, 5×10<sup>-2</sup>torr 에서 1시간 열처리한 후 이 전극을 다시 대기중에서 10분간 산화시켰다.

#### 4. 결과 및 고찰

광전기분해 실험결과로부터 전기로서 산화시킨 전극들의 광전류-전위 곡선을 그려보면 Fig. 4과 같은데 광전류는 800°C에서 10분간 전기로서 산화시킨 전극이 가장 크게 나타났으며 산화 시간이 10분보다 크면 광전류는 감소 하였다. 그리고 산화시키기 전에 진공하에서 열처리한 후 산화시킨 전극들의 광전류 값은 진공 분위기에서 열처리하지 않은 전극들보다 적은 광전류 값을 나타냈으며 E10 과 같은 전극은 광전류 값이 인가전위가 증가함에 따라 불안정한 형태를 나타내고 있다.

Fig. 5는 불꽃 산화한 전극들의 광전류-전위 곡선으로 1200°C의 불꽃으로 2분간 산화한 전극의 광전류값이 가장 크게 나타났으며 오랜시간 산화한 전극(E5)이 가장 적은 광전류 값을 나타냈다.

Fig. 6은 전류밀도를 변화시켜서 양극산화시킨 전극들의 광전류-전위 곡선으로써 전류밀도와 양극산화시간에 관계없이 광전류값이 일정했으며 전기

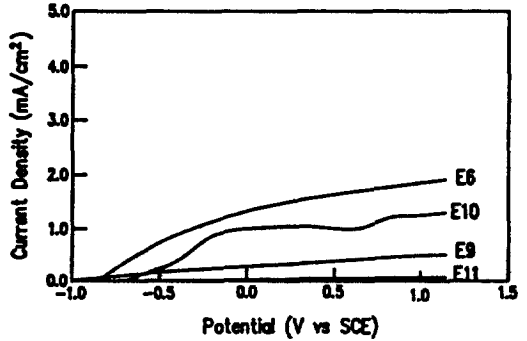


Fig. 4. Photocurrent density-potential curves for the furnace oxidized Ti electrode in 5M KOH. (E6: 800°C, 10min E9: 800°C, 20min E10: 800°C, 10min after the annealing in 8 x 10<sup>-2</sup> torr E11: 900°C 1hr in 8 x 10<sup>-2</sup> torr).

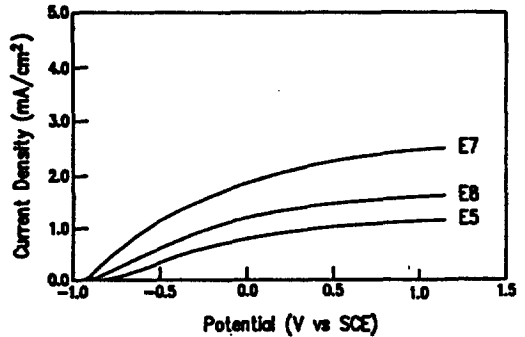


Fig. 5. Photocurrent density-potential curves for the flame oxidized Ti electrodes in 5M KOH. (E5: 1200°C, 1min E7: 1200°C, 2min E8: 1200°C, 3min).

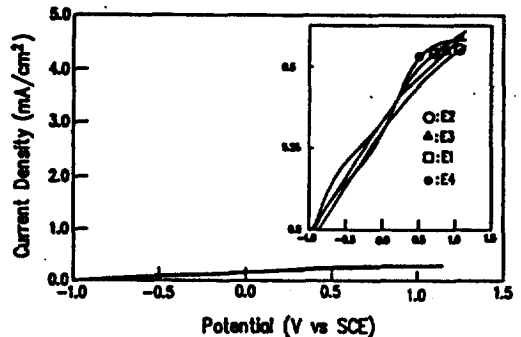


Fig. 6. Photocurrent density-potential curves for the anodically oxidized Ti electrodes in 5M KOH. (E1: 2mA, 2hr 30min E2: 3mA, 1hr 40min E3: 4mA, 3hr E4: 5mA, 1hr).

로와 불꽃으로 산화한 전극들 보다 현저히 적은 광전류값을 갖는 것으로 나타났다.

일반적으로 광전류가 시작되는 전위는 거의 반도체 전극의 에너지띠 위치를 나타내는데, 본 연구에서는 "Von"을 "Vfb"대신에 사용하였다. 일반적으로 "Vfb-Von"은 포톤 플릭스가 증가함에 따라 감소하므로 본 연구에서 조사된 다소 큰 플릭스인 0.3W/cm<sup>2</sup>인 경우는 (Vfb-Von)의 차이를 무시할 수 있다. 빛의 조사시켜서 셀을 (n-TiO<sub>2</sub>/5M KOH/Pt) 작동시킬 경우 산소가 양극에서 발생하기 시작하는 전위는 E6인 경우는 -0.86V vs SCE인데, 이론적으로 플랫폼 전위가 2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 산화환원 전위보다 더욱 양성적이면 Schottky형의 n-형 반도체의 광전해시 최소의 인가 전위(Vn-min bias)가 광-산소 발생시 필요하게 된다.[10]

$$V_{n-min\ bias} = V_{n-fb} - V_{2H^+/H_2}$$

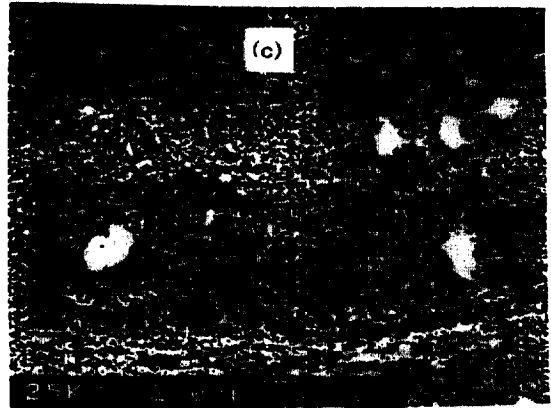
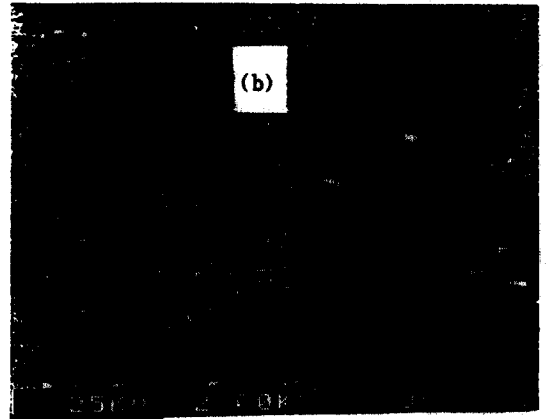
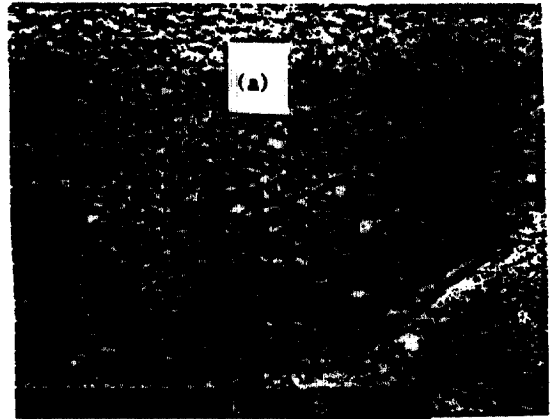
5M KOH인 경우 V<sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub>는 -1.06V vs SCE이며 Vfb 대신에 Von을 대입하여 계산하면 0.2V의 Vmin이 E6 양극의 경우 필요하게 된다. 이러한 방법을 사용하여 각기 다른 산화조건에서 만들어진 전극들의 Vmin의 계산 값들을 표1에 나타내었다. 가장 큰 Vmin 값을 필요로 하는 전극은 양극 산화방법으로 제조한 전극인 E3로 0.08V 이지만 광전류 값이 적어서 실제로 광 효율은 매우 낮은 값을 갖게 된다.

Table 1. Minimum Bias-flat Band Potential Data of TiO<sub>2</sub> Film Electrodes with Different Electrode Preparations

전극	V <sub>n-fb</sub> (vs SCE)	V <sub>min</sub> (vs SCE)	전극	V <sub>n-fb</sub> (vs SCE)	V <sub>min</sub> (vs SCE)
E1	-0.94	0.12	E6	-0.86	0.20
E2	-0.81	0.25	E7	-0.91	0.15
E3	-0.98	0.08	E8	-0.87	0.19
E4	-0.91	0.15	E9	-1.0	0.06
E5	-0.80	0.26	E10	-0.7	0.36

이와같이 전극제조방법에 따라 전극의 특성이 달라지는 이유는 반도체 전극내의 도너 준위의 변화, 산화층의 두께, 산화층의 구조, 화학양론적인 산화물의 생성여부, 공간전하층의 길이등 많은 요인들이 복합적으로 작용하기 때문이다.

Photo. 1은 SEM으로 관찰한 전극들의 표면조직



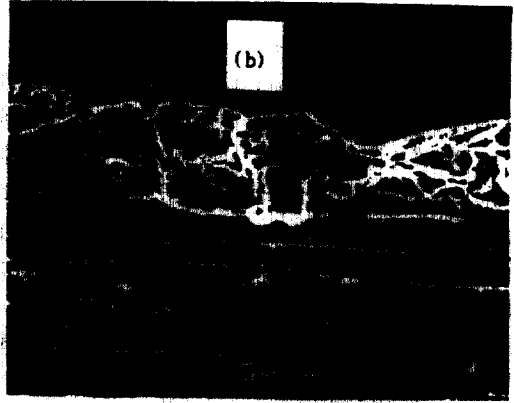
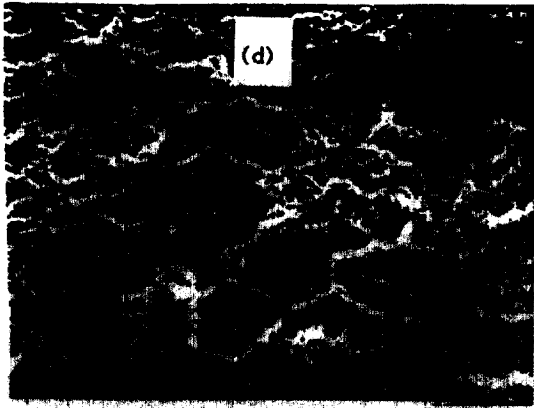


Photo 1. Scanning electron micrographs of surface morphologies of titanium oxide film. (a) anodic oxidation (2mA, 2hr 30min) (b) flame oxidation (2min) (c) furnace oxidation (800°C, 20min) (d) furnace oxidation (800°C, 10min oxidation after 1hr annealing in  $5 \times 10^{-2}$  torr).



사진으로서 양극산화법으로 제조된 산화 피막의 표면은 불꽃 산화시킨 피막이나 전기로에서 산화한 피막의 표면에 비하여 비교적 조대한 입자로 구성되어 있으며 불꽃 산화시킨 피막이 가장 미세하고 균일한 입자를 갖는 것으로 나타났다. 전기로에서 산화시킨 경우에는 산화시간이 길어짐에 따라 산화층의 두께가 증가되므로 Photo. 1(d)에서 보듯이 산화피막의 성장에 다른 용력의 증가에 따라서 그 물모양의 돌출부가 형성되어 표면의 균일성이 다소 감소하는 것으로 나타났다.

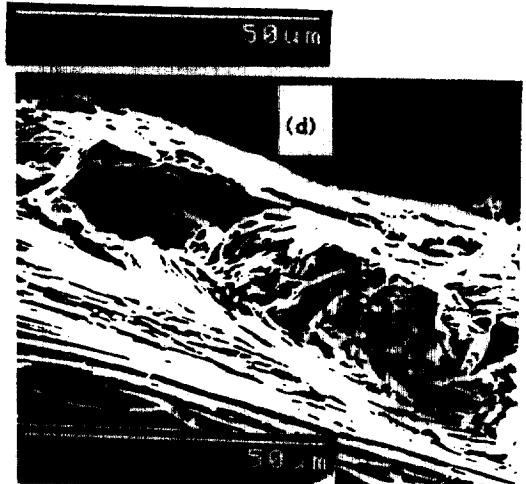


Photo. 2는 SEM으로 관찰한 전극들의 단면 사



Photo 2. Scanning electron micrographs of cross sectional views of titanium oxide layer. (a) anodic oxidation (2mA, 2hr 30min) (b) flame oxidation (2min) (c) furnace oxidation (800°C, 20min) (d) furnace oxidation (800°C, 10min oxidation after 1hr annealing in  $5 \times 10^{-2}$  torr).

진으로서 전체 산화막의 두께는 불꽃 산화시킨 피막이 가장 얇았으며 전기로에서 산화한 피막은 상당히 두껍게 나타났다. 양극 산화한 피막의 두께는 불꽃 산화한 피막과 비슷하였으나 전기로 산화, 불꽃 산화 한 피막과 비교해보면 porous한 구조를 보이는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 광전기 분해의 효율과 산화물 구조와의 관계를 알아보기 위해 XRD 분석 결과를 나타내었다. Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9는 여러가지 산화방법으로 제조한 전극들의 XRD 분석 결과를 나타내었는데 새로운 형태의 상을 500°C까지는 XRD로 검출할 수 없었으며 600°C에서 부터 소량의 Rutile상이 관찰되었다. Rutile상의 생성은 예전의 결과들과 일치한다[11, 12]. 또한 부산화 티타늄( $TiO_{0+x}$ ,  $x < 0.33$ )[13]은 (002)Ti 피크가 낮은 굴절각으로 넓어지는 것으로부터 알 수 있었으며 온도가 상승할수록 이 효과는 더욱 더 커진다. 800°C가 되면 티타늄 금속의 굴절 피크 크기가 상당히 감소되며 이 온도에서부터 Rutile Scale이 급속히 성장하기 시작하며 1시간이 지나면 주요상은  $TiO_2$ 가 된다. (c), (d)는 산화시키기 전에 진공 분위기에서 열처리한 전극의 XRD 분석 결과로서 1시간 열처리한 후 산화한 전극은 rutile 피크가 나타났으며 부산화물의 피크는 나타나지 않았으며 2시간 열처리한 전극은 Rutile 피크조차 나타나지 않았다. 그러나 약 20torr에서 20분간 산화시킨 전극의 경우 Rutile과 부산화물이 생성된 것을 알 수 있다.

한편 광전변환 효율은 E6 전극의 경우 인가전위가 0V(vs SCE)인 경우 0.5%로 나타났으며 전기로에서 산화한 다른 전극들중에서 가장 높은 효율을 보여 주었다. 광전변환 효율과 관계가 있는 고체 상태의 성질에 따르면  $TiO_{0+x}$ ( $x < 0.33$ )양이 증가함에 따라 효율은 증가하는 것으로 나타났으며 800°C에서 산화 시간을 10분에서 20분으로 증가시킴에 따라서 광전변환 효율이 감소하는 것으로 보아 부산화층도 증가하지만  $TiO_2$ 층의 두께도 증가하여 전체 산화층의 두께는 증가한 것으로 사료된다. 따라서 800°C에서 10분간 산화시킨 전극이 가장 적당한 부산화층- $TiO_2$ (Rutile) 분포가 된것으로 사료된다. [14]

불꽃 산화한 산화티타늄의 XRD분석 결과로부터

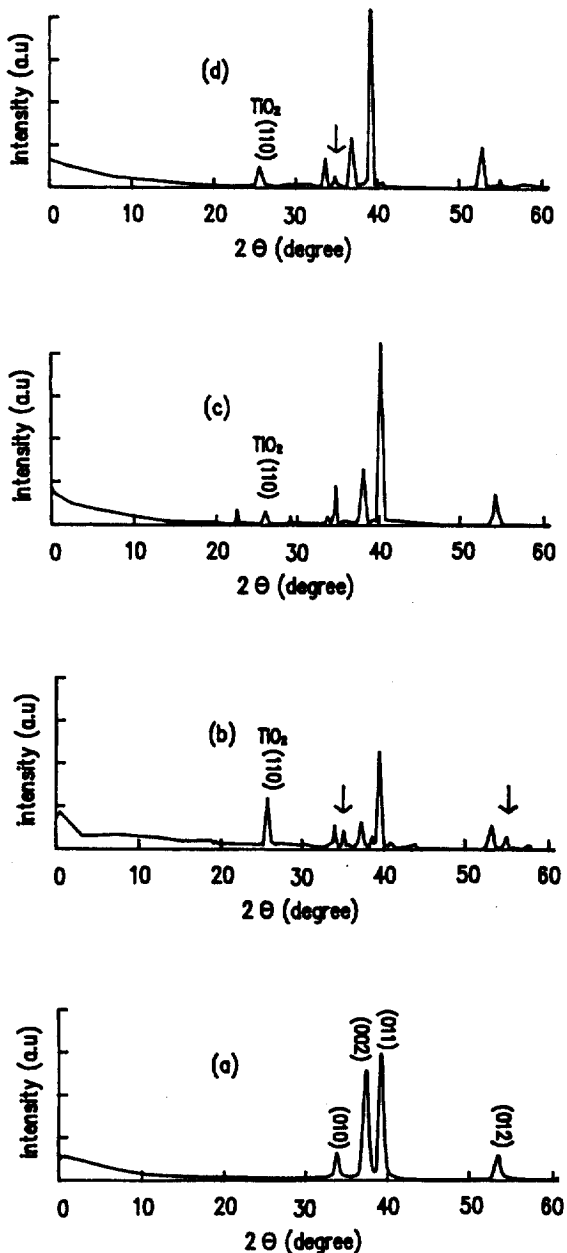


Fig. 7. X-Ray Diffraction patterns of Ti metal. (arrow marks suboxide) (a) no oxidation (b) furnace oxidation 800°C for 10min. in air (c) furnace oxidation 800°C for 10 min after 20min. annealing in 10 torr (d) furnace 800°C for 10min. after 1hr annealing in  $8 \times 10^{-2}$  torr.

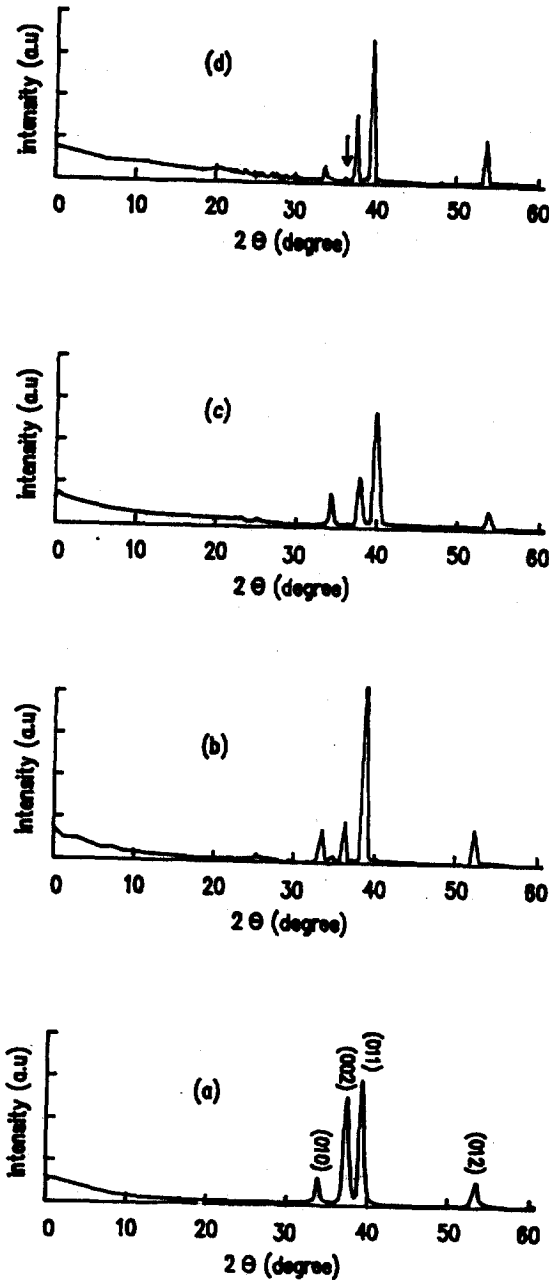


Fig. 8. X-Ray Diffraction patterns of Ti metal. (arrow marks suboxide) (a) no oxidation (b) furnace oxidation 800°C for 10min. in air after 2hr annealing  $8 \times 10^{-2}$  torr (c) anodic oxidation (4mA) (d) flame oxidation 1200°C for 1min.

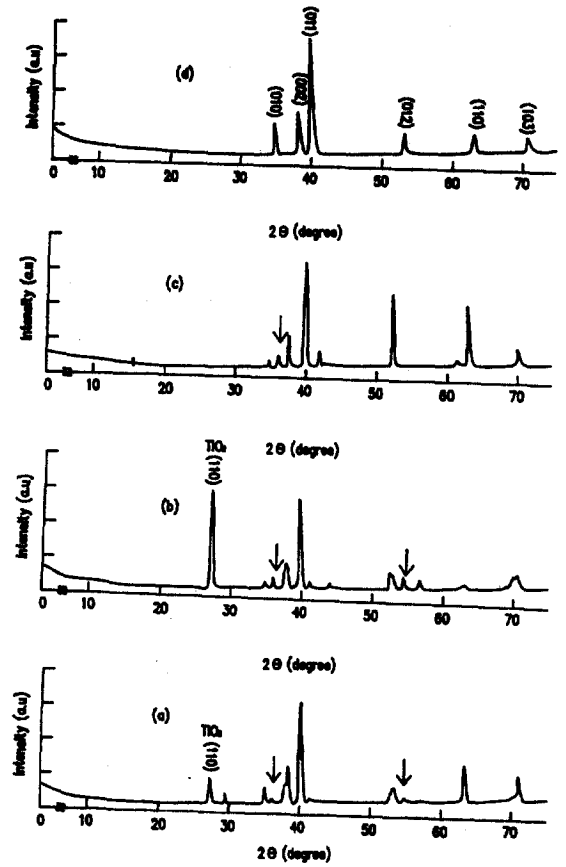


Fig. 9. X-Ray Diffraction patterns of Ti metal. (arrow marks suboxide) (a) flame oxidation 1200°C for 2min. (b) flame oxidation for 3min. (c) furnace oxidation 900°C for 1hr in  $8 \times 10^{-2}$  torr (d) anodic oxidation (2mA for 2hr. 30min.)

1분 산화한 전극의 경우  $TiO_{0+x}$  ( $x < 0.33$ ) 상과 증가된 양의  $TiO_2$  (Rutile) 을 볼 수 있으며 2분, 3분 산화시킨 전극의 경우 부산화 티타늄보다는  $TiO_2$  (Rutile) 층이 두껍게 생성된다. 불꽃 산화된 전극은 산화시간이 짧은 경우가 높은 광전류 효율을 보였으며 이 경우 전체 산화층의 두께는 전기로에서 산화시킨 전극보다 얇아진다. 이는 XRD 분석시 Ti 소지의 회절된 정도를 나타내는 강도로 부터 알 수 있다. 산화시간이 2분까지는 광전류가 증가하였으며 그 이후는 광전류가 감소하였는데 이와 같은 이유



는 두꺼운 TiO<sub>2</sub>층이 생성되었기 때문인 것으로 사료된다. E7 전극의 광전변환 효율은 인가 전위가 0V(vs SCE)인 경우 0.8%로 본 연구를 위해 제조한 전극들 중에서 가장 큰 효율을 보여 주었다. 한편 최대 광전변환 효율은 산화 온도가 높을 수록 짧은 산화시간에서 나타났는데 이는 산화층의 두께보다는 완전한 Rutile 층의 생성여부와 관련이 있는 것 같다. 고온에서 산화시킬수록 산화 속도는 급격히 증가하며 지속적인 기체-고체의 상호 반응에 의하여 화학양론적인 TiO<sub>2</sub>가 생성되는 열역학적인 평형상태에 도달하게 된다. 따라서 열역학적인 평형 반응이 일어나지 못하게 하는 것과 낮은 원자의 티타늄 위치를 유지하려는 초기 상태에서의 산화 과정을 제한하는 것이 상당히 중요하다.

양극 산화한 티타늄 전극의 XRD 분석 결과를 분석해 보면 Ti의 골절 정도는 상당히 감소했고 실제로 산화는 되었지만 피크가 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 비정질이나 미세 결정 구조를 갖는 것으로 생각된다. 그러나 Leitner등은 [15, 16] 양극산화한 티타늄 산화피막의 구조는 Rutile 구조를 갖는다고 하였다. 이와같이 양극산화 피막의 구조가 다르게 나타나는 이유는 전해액과 전해조건의 차이에 의한 것으로 사료된다.[17, 18]

Fig. 10은 E6 전극의 광전류와 파장의 곡선인데 대체로 330nm에서 광전류의 최대치를 보여 주었으며 이보다 낮은 파장 영역에서 광전류가 감소하는 이유는 본 연구에서 사용된 150W 제논 램프의 경우 파장변화에 따른 광 조사도(Spectral Irradiance)를 살펴보면 전극 표면에 조사되는 빛의 세기가 파장이 330nm 이하로 떨어질수록 감소하기 때문인 것으로 사료되며 장파장 부분으로 갈수록 광전류가 감소하는 이유는 빛에너지가 전자-정공쌍 생성에 충분하지 못하기 때문이다. 한편 장파장 부분에서 광전류-파장 곡선은 대략 425nm에서 수렴하는데 이는 반도체 전극이 빛 에너지를 받을 수 있는 한계를 나타내는 것으로 이 반도체 전극의 띠간 에너지에 해당하며 빛의 파장 425nm는 약 2.9eV에 해당하는 에너지이므로 E6 전극의 띠간 에너지라 할 수 있다. 그러나 좀더 정확한 띠간 에너지를 구하기 위하여 장파장 부근의 빛이 수렴하는 부근에서 광전류의 파장에 대한 감응도와 광 흡수상수( $\alpha$ )의 거동에 대

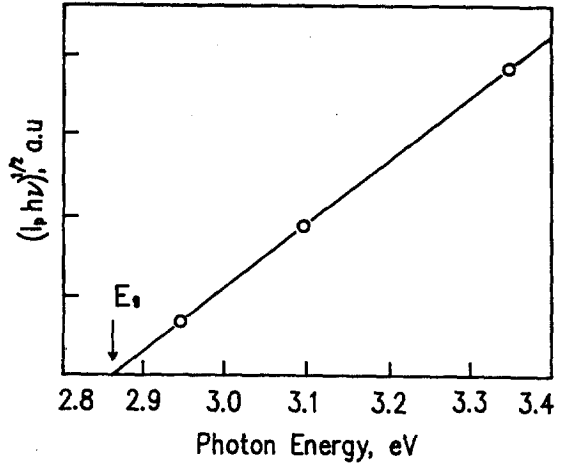


Fig. 11. Photocurrent density-wavelength plot for the furnace oxidized Ti electrode in 5M KOH. (800°C for 10min. in air)

하여 알아야 한다. 띠간 에너지 부근에서 광전류는 일정광의 크기하에서  $\alpha$ 와 인가 전위에 비례한다. [19] 빛을 흡수할 수 있는 가장자리 근처에서는 다음 관계식이 성립한다고 가정할 수 있다.

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}$$

여기서 A는 상수이며  $h\nu$ 는 빛에너지이며  $E_g$ 는 띠간 에너지이다. 상수 n은 직접형의 반도체인 경우는 1이며 간접형의 경우는 4이다. 그러므로  $(I_{ph} h \nu)^{2/n}$ 에 대한 광 에너지의 관계를 그려보면 x축과 교차하는 점이 띠간 에너지가 된다(Fig. 11). 대부

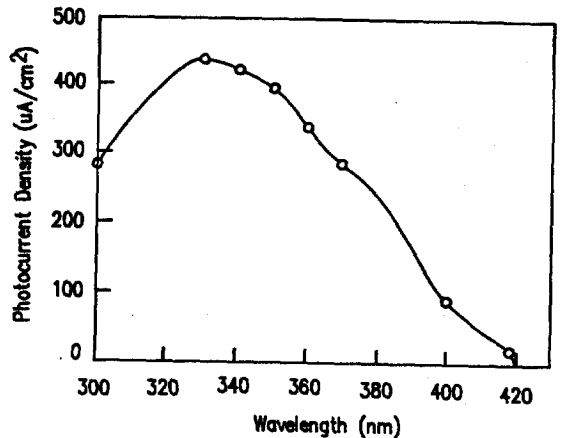


Fig. 10. A plot of  $(I_{ph} h \nu)^{1/2}$  vs photon energy.

분의 산화물 반도체와 마찬가지로  $TiO_2$ 도 간접형 띠간 에너지를 갖는 반도체로 알려져 있으며 직접 관계로 부터 전극의 띠간 에너지는 약 2.86eV가 되는 것을 알 수 있다.

### 5. 결 론

전기로 산화법, 양극 산화법, 그리고 불꽃 산화법으로 제조한 산화티타늄의 전극의 광전기분해 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기로에서 산화시킨 전극의 경우 800°C 대기중에서 10분간 산화시킨 피막이 광 전기분해 효율이 가장 크게 나타났으며 효율은 0.5%로 나타났다.
2. 불꽃산화한 전극은 1200°C 불꽃으로 대기중에서 2분간 생성시킨 피막의 광전기 분해 효율이 가장 컸으며 효율은 0.8%로 나타났다.
3. 양극산화법으로 제조한 피막의 경우 산화피막 생성전류에 관계없이 광전기분해 효율이 가장 작았으며 효율은 0.3%로 나타났다.
4. X-선 회절분석 결과로부터 금속-TiO<sub>2</sub> 계면에 존재하는  $TiO_{0+x}$  ( $x < 0.33$ )가 광전기 분해 효율과 관련됨을 알 수 있었으며 외부의 TiO<sub>2</sub>층은 두께가 커짐에 따라서 광전기 분해 효율이 감소하였다.
5. 800°C 대기중의 전기로에서 10분간 산화시킨 피막의 띠간 에너지는 2.86eV 이다.

### 참 고 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc.*, 48, 1041 (1975).
2. W. Gissler, P.L. Lensi and S. Pizzini, *J. Appl. Electrochem.*, 6, 9 (1976).
3. D. Haneman and P. Holmes, *Sol. Energy Mater.*, 1, 233 (1976).
4. G. Blondeau, M. Froelicher and M. Froment, et al., *J. Less-Common Metals*, 56, 215 (1977).
5. J.F. Houlihan, D.P. Madacsi, E.J. Walsh and L.N. Mulay, *Mater. Res. Bull.*, 11, 1191 (1976).
6. P. Salvador, *Sol. Energy Mater.*, 2, 413 (1980).
7. K.V.C. Rao, M.R. Rao and M.P. Nair, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 14(5), 295 (1989).
8. K.S.C. Babu and O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14(8), 529 (1989).
9. J. Augustynski, J. Hinden and Chs. Staldler, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1063 (1977).
10. J.F. McCann and J.O.M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1719 (1981).
11. P. Kofstad, K. Hauffe and H. Kjollesdal, *Acta. Chem. Scand.*, 12, 239 (1968).
12. T. Hurlen, *J. Inst. Metals*, 89, 128 (1960-1961).
13. B. Holmberg, *Acta. Chem. Scand.*, 16, 1245 (1962).
14. V. Antonucci, N. Giordano and J.C.J. Bart, *Int. J. Hydrogen Energy*, 7 (10), 769 (1982).
15. K. Leitner, J.W. Schultze and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1561 (1986).
16. L. Peraldo Bicelli, P. Pedferri and G. Razzini, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11(10), 647 (1986).
17. M.E. Sibert, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 65 (1963).
18. I.A. Amman, and I. Kamal, *Electrochim. Acta.*, 16, 1539 (1971).
19. E.J. Johnson, In R.K. Willardson and A.C. Beer (eds), *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 3., ch. 6., Academic Press, New York (1967).