

Ti-Ga 합금 위에 형성된 산화티타늄 피막의 광 전기분해 특성에 관한 연구

박성용, 조병원, 윤경석, *이용조

한국과학기술연구원 전기화학 연구실
서울 청량 P.O.BOX 131
*고려대학교 금속공학과
서울 성북구 안암동 5가 1

Photoelectrochemical Behaviour of Oxide Films on Ti-Ga₂O₃ Alloy

*Seong-Yong Park, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun and Eung-Cho Lee**
Electrochemistry Lab., Div. of Science & Engineering, KIST
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-791 Korea
**Dept. of Metallurgical Eng., Korea Univ.*
Korea University, 1 Anam Dong, 5 Ga, Seongbuk Gu, Seoul, 136-701 Korea

Abstract : With the aim to obtain TiO₂ films with an increased photoresponses and absorbance in the visible region of the solar spectrum, the direct oxidation of titanium alloys were performed. In this study, Ti-Ga₂O₃ alloy was prepared by mixing, pressing and arc melting of appropriate amounts of titanium and Ga₂O₃ powder. Electrochemical measurements were performed in three electrode cell using electrolyte of 1M NaOH solution.

The oxide films on Ti-Ga₂O₃ alloy was composed of Ti₂O, TiO, TiO₂, Ga₂TiO₅. The free energy efficiency (η_e) of Ti-Ga₂O₃ oxide films had 0.8~1.3% and were increased with the increase of Ga₂O₃ content up to 10wt%. The onset potential (V_{on}) had -0.8V~0.9V ranges and were shifted to anodic direction with the increase of Ga₂O₃ content. The spectral response of Ti-Ga₂O₃ oxides were similar to the response of the TiO₂ and their E_g were observed to 2.90~3.0eV. Variations of onset potential(V_{on}) associated with electrolyte pH were -59mV/pH. This probably reflects the nature of the bonding of OH⁻ ion to the TiO₂ surface, a common phenomena in the transition-metal oxides.

1. 서 론

TiO₂는 띠틈간 에너지가 커서 (약 3eV) 태양 광

중에서 420nm이하의 에너지만을 흡수할 수 있으므로 에너지 변환효율이 낮은 반면에 광 분해가 일어나지 않아 수용액에서 안정성이 있어 지속적

인 연구가 진행되고 있다. 최근의 보고에 의하면 TiO_2 의 띠틈 에너지와 플랫밴드 전압을 변화시킬 수 있는 가능성 중 한가지는 TiO_2 의 결정구조와 전자구조가 비슷한 구조를 갖는 다른 산화물을 TiO_2 와 합금시켜 새로운 물질을 만드는 것이다.^{1,2)} 국내에서 광 전기분해의 전극으로 사용되는 물질에 대한 연구는 거의 초보적인 수준으로 Ti를 직접 산화시키는 방법^{3,4)} TiO_2 박막을 입히는 방법^{5,6)} 그리고 TiO_2 에 다른 이 물질을 입히는 방법⁷⁾ 연구되어졌으나 에너지 변환효율이 1% 이내에 머물고 있는 상황이다. 본 연구에서는 최초로 물을 광전기분해하여 수소를 제조하는데 쓰였지만 띠틈 에너지가 커서 광전 변환 효율이 낮은 TiO_2 의 에너지 변환 효율을 증가시키기 위하여 산화 티타늄이 흡수할 수 있는 파장을 가시광선 영역으로 확장시키고 플랫밴드 전위를 변화시키기 위해서 티타늄에 Ga_2O_3 을 혼합하여 2원계 티타늄 합금을 제조하였으며 이 합금을 대기 중의 전기로에서 직접산화법에 의해 도핑된 산화 티타늄 전극을 제조하였다. 전극의 특성을 조사하기 위하여 실제 태양 광과 스펙트럼이 유사한 150W의 제논램프를 전극에 조사시켜 광 전류 량을 동전위 방법으로 측정하였으며 단색화장치를 사용하여 제논램프의 파장을 분리하여 단파장만을 전극에 조사시켜 정전위 방법에 의해 광반응을 측정하여 티타늄 산화물 전극의 띠틈 에너지를 구하였다.

2. 실험

티타늄 분말(순도 99.9%)과 Ga_2O_3 분말 (99.9%)을 원하는 비율로 잘 혼합하고 성형을 한 후 Ar 분위기에서 아크 용융하여 Ti- Ga_2O_3 합금을 제조하였다. 이 합금을 800°C의 전기로에서 산화시켜 산화 피막을 형성시켰으며 X-선 회절 분석을 통하여 생성된 상을 확인하였다. Fig. 1에 Ti- Ga_2O_3 합금 위에 산화 피막을 형성시키는 공정도를 나타냈다. 전기화학 측정은 1M NaOH 전해액이 담긴 3-전극 셀에서 행하였으며 광 전기분해 실험 전과 실험 도중 질소 기체를 불어넣어 주었다. 일전극으로는 제조된 산화 티타늄 전극을 대전극은 2cm²

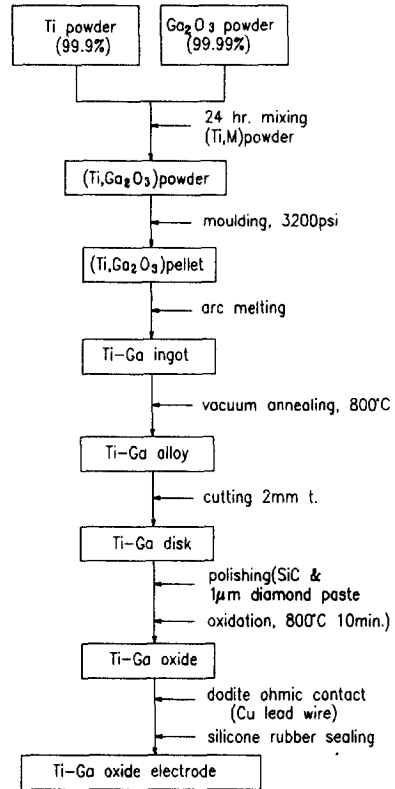


Fig. 1 Fabrication process of oxide films on Ti- Ga_2O_3 alloy.

의 백금 전극을 사용하였으며 기준전극은 포화칼로멜 전극을 사용하였다. 광전류는 150W 제논램프를 전극에 조사시키면서 PAR 273 potentiostat를 사용하여 동전압 방법으로 측정하였으며, 단색화장치를 사용하여 정전압 방법으로 광전류를 측정하여 띠틈 에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화 티타늄 반도체 전극의 조성

Ti- Ga_2O_3 합금의 Ga_2O_3 함량 변화에 따른 산화 피막의 XRD 분석 결과로 부터 d-spacing 과 회절 세기를 Table 1에 정리하였으며, 또한 Ti_2O , TiO , TiO_2 , Ga_2TiO_5 의 ASTM 표준 카드의 d-spacing도 나타냈다. 조성에 따라 관찰된 d-spacing과 표준

Table 1. XRD analysis of oxide films on Ti-Ga₂O₃ alloy.

Ga1 λ	Ga5 λ	Ga10 λ	Ti	Ti ₂ O	TiO	TiO ₂	Ga ₂ TiO ₅
3.261 (34)	3.25 (45)	3.252 (15)	--	--	--	3.25 (100)	--
3.125 (6)	--	--	--	--	--	--	--
--	--	2.746 (3)	--	--	--	--	2.81 (20)
2.567 (8)	2.566 (40)	2.561 (7)	2.557 (30)	--	--	--	--
2.494 (14)	2.489 (41)	2.489 (13)	--	--	--	2.487 (50)	--
2.386 (10)	2.375	--	2.342 (20)	--	--	--	--
2.306 (9)	--	--	--	--	--	2.297 (8)	--
2.261 (49)	2.253 (100)	2.25 (100)	2.244 (100)	--	--	--	--
2.19 (6)	2.187 (13)	2.189 (5)	--	--	--	2.188 (25)	--
2.001 (4)	--	--	--	--	--	--	--
1.749 (18)	--	1.737 (16)	1.726 (19)	--	--	--	--
1.689 (8)	1.687 (21)	1.687 (7)	--	--	--	1.687 (60)	--
--	--	--	--	--	--	1.623 (20)	--
1.478 (100)	1.484 (12)	1.472 (5)	--	--	1.474 (80)	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
1.363 (4)	--	1.362 (4)	--	--	--	1.359 (20)	--
1.336 (60)	1.337 (14)	1.340 (9)	--	--	--	--	--
1.258 (8)	1.251 (13)	1.252 (7)	--	1.239 (60)	--	--	--
--	1.232 (18)	1.231 (39)	--	--	--	--	--

Ti 회절 피크가 나타난 이유는 산화 시간이 짧아서 산화 피막이 두께가 X-선이 투과될 수 있는 두께 보다 얇기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Ga₂TiO₅ 상은 Ga₂O₃의 함량이 10% 이상인 산화 피막에서만 관찰된다는 것을 알 수 있다.

3.2 에너지 변환효율 및 양자 효율

Fig. 2는 Ti-Ga₂O₃합금위에 형성시킨 산화 피막 전극의 광전류-전압 곡선으로서 전형적인 광전류 곡선의 형태를 나타내고 있다. 이 곡선으로 부터 합금 원소들의 함량이 10%까지 증가하면 광전류도 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 광전류가 시작되는 전압 (V_{on})은 거의 반도체 전극의 에너

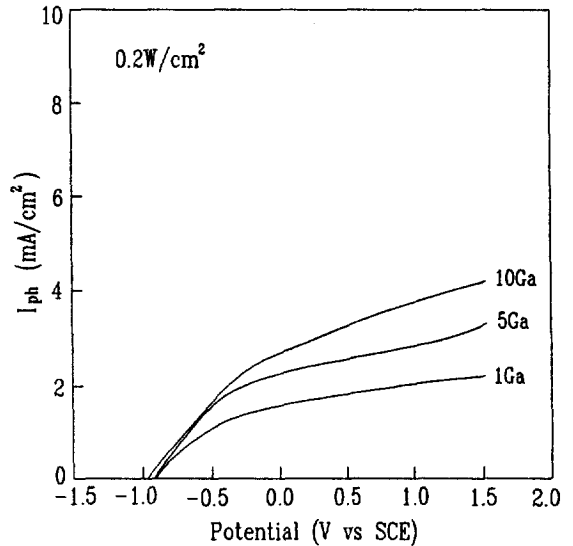


Fig. 2 I_{ph}-V curves of oxidized Ti-Ga₂O₃ alloy electrode for white light.

d-spacing을 비교한 결과 Ti-Ga₂O₃합금 위에 형성된 산화 피막층은 대부분이 Ti₂O, TiO, TiO₂, Ga₂TiO₅ 상들을 포함하는 혼합물임을 알 수 있었다. 그리고 혼합 산화층 중에서 빛을 흡수할 수 있는 n-형 반도체인 TiO₂는 Ga₂O₃의 함량에 관계없이 모두 rutile구조에 아주 가까운 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있으며 특히 (100) 결정구조 성향이 강하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 기저의

지피의 위치를 나타내는데, 일반적으로 V_{on}-V_b는 광량이 증가하면 이 값은 감소하므로 이 위치는 플랫밴드 전압과 비슷한 값이 된다. 빛을 조사시켜서 셀을(n-TiO₂/1M NaOH/Pt)작동시킬 경우 산소가 양극에서 발생하기 시작하는 전위는 Ti-1 Ga₂O₃, Ti-5Ga₂O₃, Ti-10Ga₂O₃ 전극의 경우는 각각 -0.80V, -0.85V, -0.90V 인데, 이론적으로 플랫밴

드 전위가 $2H^+/H_2$ 산화-환원 전위보다 더욱 양성적이면 Schottky형의 n-형 반도체의 광전해시 최소의 인가 전위 ($V_{\min-bias}$)가 광-산소 발생시 필요하게 된다.⁹⁾

$$V_{\min-bias} = V_{n-fb} - V_{2H^+/H_2} \quad (1)$$

1M NaOH인 경우 V_{2H^+/H_2} 는 $-1.06V$ vs SCE이며 V_b 대신에 V_{on} 을 대입하여 계산 하면 $V_{\min-bias}$ 은 Ti-1Ga₂O₃, Ti-5Ga₂O₃, Ti-10Ga₂O₃ 양극의 경우 각각 0.26V, 0.21, 0.16V가 필요하게 된다. 가장 작은 $V_{\min-bias}$ 값을 필요로 하는 전극은 Ti-10Ga₂O₃이며 광전류값도 가장 큰 값을 보여 주었다.

플랫밴드 전압과 광전류를 고려해볼때 가장 좋은 전극이 되기 위해서는 플랫밴드 전위는 음의 값을 가져야 하며 광전류도 많이 흘러주어야 한다. 위와같이 되어야 하는 전극의 경우는 플랫밴드 전위가 음의 값을 가져야 외부에서 인가전위를 가해주지 않아도 광전기분해가 일어나게 되며 후자는 광전류가 많이 흘러 주어야 에너지변환 효율이 높은 전극이 되기 때문이다. 한편 광전류가 포화되는 전압 (V_{sat})은 합금 성분과 Ga₂O₃ 함량에 관계없이 거의 비슷한 $-0.4V$ 로 나타났다.

에너지 변환 효율(η_e)은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$\begin{aligned} \eta_e &= \frac{\text{energy output}}{\text{energy input}} \\ &= \frac{I_{ph}(1.23 - V_a)}{W_a} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

I_{ph} : cell photocurrent density (A/cm²)

V_a : cell applied bias (V)

W_a : energy content of incident of light (W/cm²)

인가 전위에 따른 광 전류밀도 값을 이용하여 각 전극들의 인가 전위에 따른 에너지 변환 효율 (η_e)을 구한 값들을 Fig.3에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 것처럼 η_e 는 인가전압에 상당히 의존하며 Ga₂O₃의 함량이 1%, 5%, 10%로 증가함에 따라서 0.5V의 인가전압에서 η_e 는 0.8%,

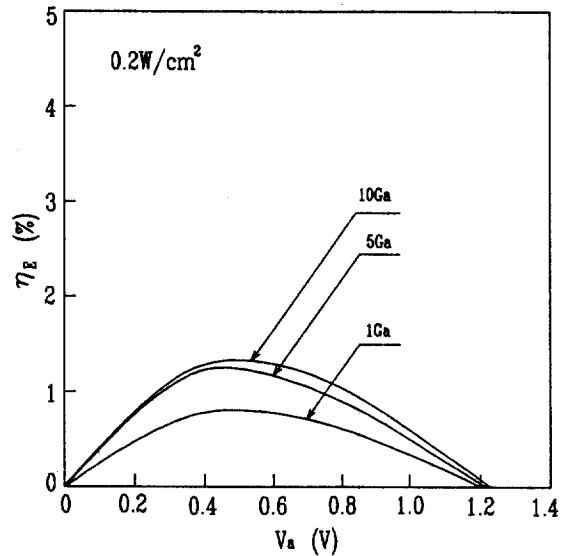


Fig. 3 Effect of applied bias voltage on the sunlight conversion energy efficiency of oxidized Ti-Ga₂O₃ alloy electrode for white light.

1.2%, 1.3%로 나타났으며 Ga₂O₃의 함량이 10%인 경우 최대 효율을 보여 주었다. 최대 에너지 변환 효율이 나타나는 인가전압은 모든 전극이 0.4V로 나타났으며 Ghosh와 Maruska⁹⁾의 결과와 일치하였다.

그리고 Ga₂O₃의 함량이 1%, 5%, 10%인 경우에 V_{on} 은 각각 $-0.86V$, $-0.88V$, $-0.91V$ 로 이동하였으며 이 값이 플랫밴드 전압이라고 할 수 있으므로 Ga₂O₃함량 증가에 따라서 V_b 가 음의 방향으로 이동한다. Fig. 4에 외부 인가전위가 없는 경우 TiO₂ 반도체 전극과 백금 대전극으로 구성된 광 전기 화학 셀의 에너지 준위 그림을 나타냈으며 여기서 U는 산소발생 반응의 과전압을 나타내 주며 V_{bb} 는 띠의 구부러짐을 나타내 주므로 V_b 가 음의 값을 가질수록 띠의 구부러짐은 커지고 따라서 TiO₂ 내부에서 표면쪽에서의 전공의 확산속도와 공핍층에서 내부로의 전자의 확산속도가 증가하게 된다. 그리고 산소발생 과전압도 V_b 가 음의 값을 가질수록 감소하게 된다. 이와같은 이유로 Ga₂O₃의

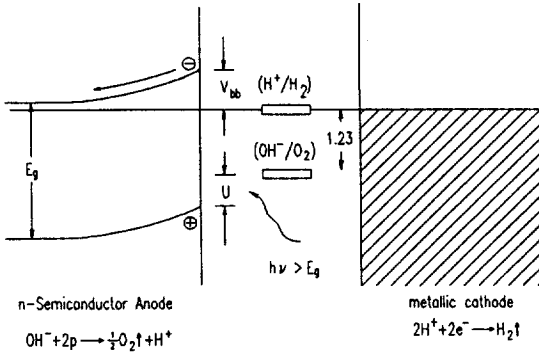


Fig. 4 The energy-level diagram for a photoelectrochemical cell with zero external bias.

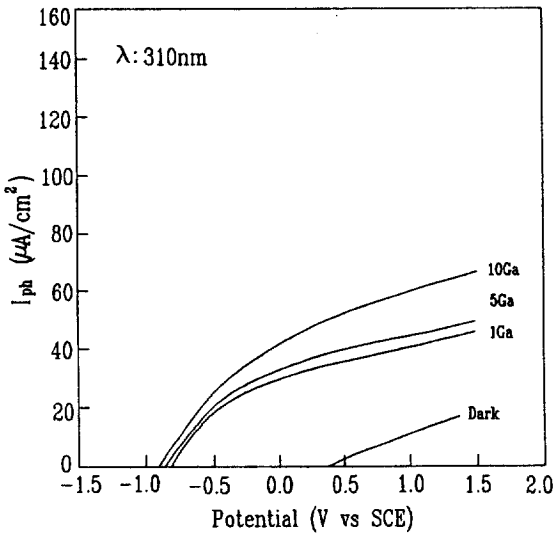


Fig. 5 $I_{ph} - V$ curves of oxidized Ti-Ga₂O₃ alloy electrode for a monochromatic light.

함량이 증가함에 따라 광전류가 증가한 것으로 생각된다.

한편 Fig. 5 는 150W의 체논램프에서 조사되는 빛을 단색화장치를 통과시켜 310nm의 단파장만을 전극에 조사했을 때 인가 전압에 따른 광전류 값을 보여 주었다. 이 그림에서도 알 수 있듯이 V_{on} 이 Ga₂O₃의 함량에 따라서 음의 방향으로 이동하는

것을 알 수 있으며 특히 암전류가 흐르기 시작하는 전압은 0.4V로 나타났다. 그리고 V_{sat} 는 모든 전극이 -0.5V로 나타났다.

한편 반도체 전극의 양자 효율(η_q)은 다음 식으로 표시할 수 있는데¹⁰⁾

$$\eta_q = \frac{J}{q\phi_0} = \frac{\text{No. of electrons cm}^{-2}\text{S}^{-1}}{\text{No. of photons cm}^{-2}\text{S}^{-1}} \times 100 \quad (3)$$

J : total current density (A/cm²)

ϕ_0 : photon flux (No. of photons cm⁻² S⁻¹)

q : charge on the electron

이 광전류 값과 조사되는 빛의 파장에 해당하는 에너지를 식 (3)을 이용하여 양자 효율(η_q)을 구한 값들을 Fig. 6에 나타내었다. 전압 변화에 따른 η_q 값을 보면 V_{on} 에서 부터 -0.4V까지는 급격히 증가하다가 서서히 포화되는 형상을 보여 주었으며

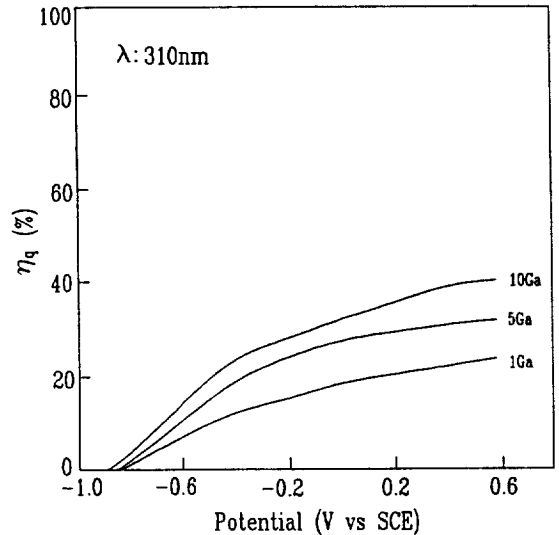


Fig. 6 $\eta_q - V$ curves of oxidized Ti-Ga₂O₃ alloy electrode for a monochromatic light.

암 전류의 발생은 0.4V에서 부터 흐르기 시작하는 것을 관찰할 수 있었으며 따라서 이 이상의 전압

에서의 양자효율은 광전류에서 암 전류의 값을 뺀 값의 광전류만을 사용하여 계산하여야만 한다. 이들 그림을 보면 합금 원소의 함량이 증가함에 따라 양자 효율도 증가하는 경향을 보여 주었다.

3.3 띠간 에너지 측정 결과

Primary optical transition의 성질을 결정하기 위해서는 띠의 끝부분에서 광 흡수계수 (α)가 어떻게 변하는지 알아야만 한다. 이와같은 거동의 정확한 특성을 밝히는 것은 복잡하며 또한 이용될 법칙과 띠의 구조에 매우 좌우된다.¹¹⁾ 만약 주어진 전이가 $k=0$ 로 간단하게 가정할 수 있으면 띠의 끝부분에서 α 가 다음과 같은 거동을 따른다고 한다.¹¹⁾

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (4)$$

A는 상수, h는 플랑크상수, ν 는 주파수이며 n은 전이가 직접형 ($n=1$), 간접형 ($n=4$)인 경우에 따라서 좌우되는 상수이다.

Fig. 7은 Ti-Ga₂O₃ 전극들의 -0.5V_{SCE}에서 파장 변화에 따른 광 전류값을 보여 주었다. 장파장 부분에서 광전류-파장곡선은 파장 축에 수렴하는데 이는 반도체 전극이 빛에너지를 받을 수 있는 한계를 나타내는 것으로 이 반도체 전극의 띠간 에너지에 해당하며 합금 원소와 함량에 따라 다르게 나타난다. 합금 원소와 함량에 따른 띠간 에너지 값들을 Table 2에 나타냈다. 합금 원소의 함량에 따라 띠간 에너지가 약간 감소하는 경향을 보여 주었으나 그다지 큰 변화를 보이지 않았다. 이와같은 이유는 Maksimovich등¹²⁾에 의하면 850 °C에서 1시간 동안 Ti의 산화가 진행되는 과정은 Ti²⁺이온이 금속기질로부터 산화층으로 확산하여 진행된다고 하였으며 따라서 산화막의 바깥층은 거의 TiO₂로 형성되어 있으며 실제 빛을 흡수할 수 있는 층은 띠간 에너지가 3.0eV로 잘 알려진 n-형 TiO₂이기 때문으로 생각된다. XRD분석 결과를 보면 실제 생성된 상은 거의 TiO₂와 Ti_xM_yO_z

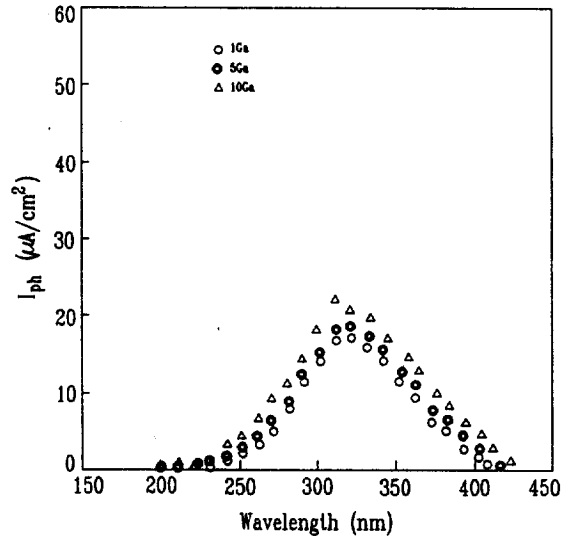


Fig. 7 $I_{ph} - \lambda$ plot for oxidized Ti-Ga₂O₃ alloy electrode.

Table 2. E_g (eV) of oxide films on Ti-Ga₂O₃ alloy.

Ga(x)	I_{ph} vs $h\nu$	$(\eta_q h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$
1	2.98	2.97
5	2.95	2.94
10	2.90	2.89

(M: 합금원소) 형태의 혼합 산화물이며 이와같은 산화특성은 Ti합금의 산화 기구에 상당히 의존한다고 할 수 있다. 따라서 띠간 에너지는 합금 원소의 첨가에 의해서 크게 변화되지 않는 것으로 사료된다. 또한 광전류와 파장의 곡선 (Fig. 7)을 보면 장파장 부분으로 갈수록 광전류가 감소하는데 그 이유는 조사되는 빛에너지가 전자-정공쌍 생성에 충분하지 못하기 때문으로 생각되며, 대체로 310~330nm에서 광전류의 최대치를 보여

주었으며 이보다 작은 파장 영역에서 광전류가 감소하는 이유는 본 연구에서 사용된 150W 제논 램프의 경우 전극 표면에 조사되는 빛의 세기가 310nm이하로 떨어질수록 감소하기 때문인 것으로 사료되며 또다른 이유는 빛이 투과되는 부분에 설치되어 있는 수정창의 자외선 투과율이 감소하기 때문으로 생각된다.

그러나 좀더 정확한 띠간 에너지를 구하기 위하여 장파장 부근의 빛이 수렴하는 부근에서 광전류의 파장에 대한 감응도와 광 흡수 상수(α)의 거동에 대하여 알아야 한다. 띠간 에너지 부근에서 광전류는 일정광의 크기하에서 α 와 인가 전위에 비례한다. 빛을 흡수할 수 있는 가장자리 근처에서는 식 (4)의 관계가 성립한다고 가정할 수 있다.

13)

$$\eta_0 h\nu = A(L_p + W) (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5)$$

L_p : hole diffusion length(cm)

이 식으로부터 기본적인 optical transition의 특성을 알 수 있으며 n 값이 정해지면 $(\eta_0 h\nu)^{1/2}$ 대 $h\nu$ 의 관계로부터 띠간 에너지(E_g)를 구할 수 있다.

띠의 끝부분에서 광 반응 거동은 식 (5)와 같이 정리할 수 있다. 대부분의 산화물 반도체와 마찬가지로 TiO_2 도 간접형 ($n=4$) 띠간 에너지를 갖는 반도체로 알려져 있으며 $(\eta_0 h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ 의 직선 관계로부터 에너지 축과 만나는 값이 정확한 띠간 에너지를 나타내 준다. 이와같은 방법으로 구한 띠간 에너지를 Fig.8에 나타내었으며 광전류-파장 곡선으로부터 구한 띠간 에너지 값과 비교하기 위해서 Table 2에 나타내었다. 두가지 방법으로 구한 값을 비교하여 보면 거의 큰 차이가 없이 일치함을 알 수 있다.

3. 4 pH변화에 따른 광전류와 V_{om} 의 변화

Fig. 9는 전해액의 pH변화에 따른 광 전류밀도-전압 곡선을 나타내었으며 빛의 조사 세기가 $0.2 W/cm^2$ 으로 TiO_2 내부에서 표면쪽에서의 전송자의 확산속반응이 수용액 내부에서 TiO_2 표면으로 산화될 수 있는 이온의 확산에 영향을 주지 않는

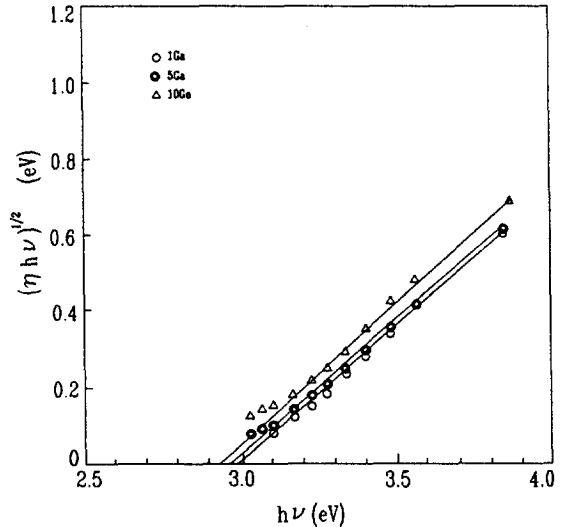


Fig. 8 Determination of E_g from the variation of the quantum efficiency with photon energy.

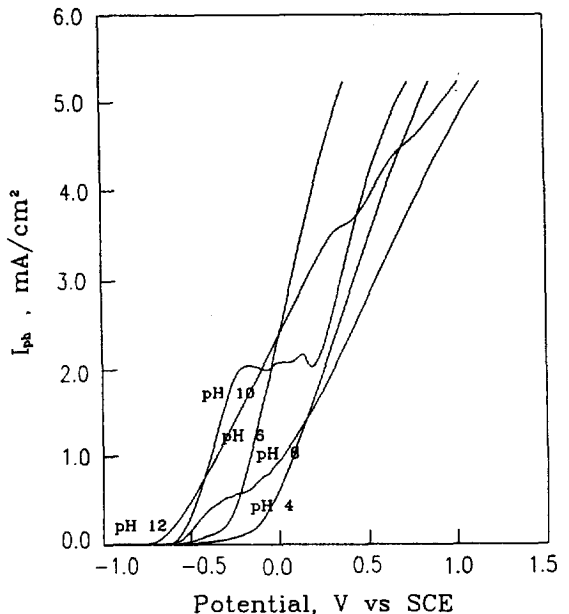


Fig. 9 $I_{ph} - V$ curves of oxidized $Ti-Ga_2O_3$ alloy electrode in solutions of different pH.

빛의 세기라 할수 있다. 그림에서 보면 한계 전류밀도영역이 $-0.3 \sim -0.1V_{SCE}$ 에서 나타났는데 이는

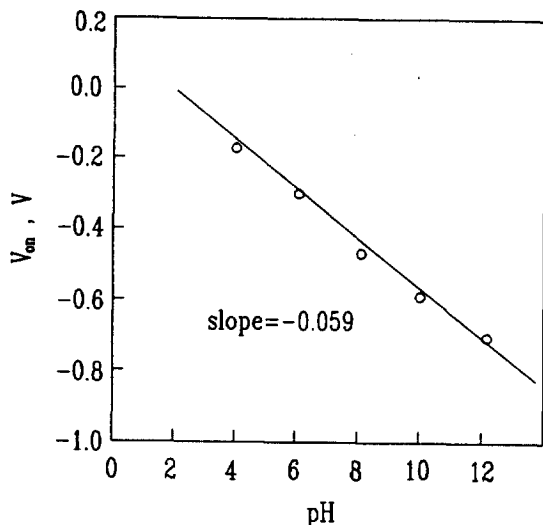


Fig.10 pH dependence of onset potential for oxide film on Ti-Ga₂O₃ alloy.

약염기성 용액 (pH8~10)에서는 OH⁻ 이온의 산화 반응은 OH⁻ 이온의 확산에 의해서 율속되기 때문이며 중성이나 산성 용액에서는 H₂O의 산화가 주된 반응으로 한계 전류밀도가 나타나지 않는다. 그림에서 보면 V_{on}은 전해액의 pH에 의해서 음의 방향으로 이동하며 pH변화에 따른 V_{on}의 변화를 Fig. 10에 나타냈으며 V_{on}은 59mV/pH로 감소하며 Nernstian 거동을 보여 주었다.^{14,15)} 이런 거동은 Helmholtz Layer의 pH변화에 따른 전압변화 (V_H)와 일치하며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

$$V_H = B + kT \ln [H^+] = B - 2.3kT(pH) \quad (6)$$

따라서 OH⁻ 이온의 농도에 따라서 V_{on}이 이동하게 된다.

Fig. 11에 빛의 세기에 따른 광전류밀도-전압 곡선을 나타내었는데 V_{on}이 빛의 세기에 따라 이동하는 것을 알 수 있으며 이는 TiO₂ 반도체의 띠의 끝부분이 고정되지 않는다는 것을 간접적으로 나타내 준다. 이와같은 현상은 다른 사람들의 실험 결과에서도 관찰되었다.¹⁷⁾ 이 현상이 빛의 조사에

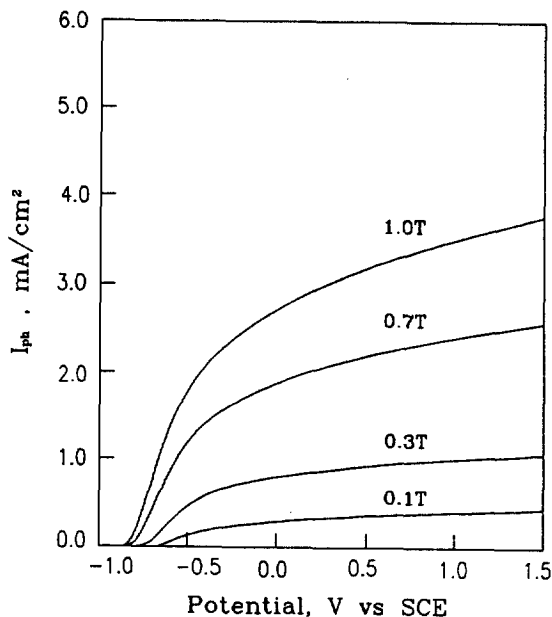
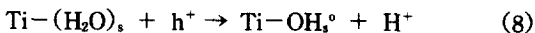


Fig.11 I_{ph}-V curves of oxidized Ti-10Ga₂O₃ alloy electrode at various light intensity (white light).

의해서 띠가 고정되지 않는다는 간접적인 실험 증거를 보여 주는 이유는 다음과 같이 해석할 수 있다. V_{on}이 이동하는 이유는 주로 TiO₂ 표면에서 빛에 의해 생성된 전공이 잡혀 있거나 또는 TiO₂-전해질 계면에서 국부적인 pH감소 때문이다. 염기성 용액에서 광전기 분해를 하는 동안 TiO₂ 표면에 양전하의 축적이 발생한다는 보고가 있으며 이는 TiO₂ 표면과 강하게 상호작용하는 OH_s⁻ 이온에 의해 잡혀 있는 전공 때문이다.¹⁸⁾



중성 또는 산성의 pH에서는 전극 표면에 OH_s⁻ 이온의 농도가 급격히 줄어들기 때문에 H₂O 분자의 흡착에 의해서 전공이 붙잡히는 것이 확실하다. 따라서 다음 반응에 의하면

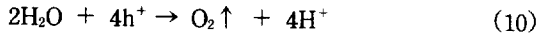


OH_s^0 반응기가 생성되어 반도체 표면에서 양전하를 증가시키지 않아야만 한다.

이와 함께 산소가 발생하는 동안 국부적인 pH의 감소가 있음에 틀림없다. 즉 염기성 pH에서는 OH^- 이온이 소비되고 H^+ 이온이 방출된다.



반면에 중성 또는 염기성 pH에서는 물분자의 산화에 의해서 TiO_2 - 전해질 계면에 H^+ 이온이 축적된다.



4. 결론

1. 산화 피막층은 Ti_2O_3 , TiO , TiO_2 , Ga_2TiO_5 인 혼합 산화물로 형성되었다.
2. 에너지 변환 효율은 합금 원소인 Ga_2O_3 함량이 증가함에 따라 0.8~1.3%로 증가 하였다.
3. 산화 전극의 띠틈 에너지는 3.0~2.93eV로 나타났다.
4. V_{on} 은 Ga_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 음의 값으로 이동하였다.
5. pH변화에 따른 V_{on} 값은 $-59\text{mV}/\text{pH}$ 로 이동하였다.

참 고 문 헌

1. J.Gautron, P. Lemasson, B. Poumellec and J.F. Marucco, *Solar Energy Mater.*, 9, 101 (1983).
2. T. E. Phillips, K. Moorjani, J.C. Murphy and T. O. Poehler, *J.Electrochem. Soc.*, 129, 1210 (1982).

3. 박성용, 조원일, 조병원, 이응조, 윤경석, 한국수소에너지학회지, 2(1) 47 (1990).
4. 이태규, 조서현, 조덕기, 최영희, 태양에너지, 11(2), 70 (1991).
5. 정현채, 김기선, 남승영, 신경호, 윤대현, *ibid.*, 10(2), 69 (1990).
6. 박병철, 김연희, 김화택, 최규원, *New Physics* (Korean Physical Society), 21 (3), 162 (1981).
7. 박성용, 조병원, 주재백, 윤경석, 이응조, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 3(1), 88 (1992).
8. J.F.McCann and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1719 (1981).
9. A.K.Ghosh and H.P.Maruska, *ibid.*, 124(10), 1516 (1977).
10. W.W.Gartner, *Phys. Rev.*, 116, 84 (1959).
11. E.J.Johnson, "Semiconductors Semimetal" ed. by R.K.Willardson and A.C.Beer, Vol. 3, ch. 6, Academic Press, New York, 1967.
12. G.G.Maksimovich, V.N.Fedirko and A.T.Lizun, *Sov. Mater. Sci.*, 22(2) 190 (1986).
13. M.A.Butler, *J.Appl. Phys.*, 48, 1914 (1977).
14. J.M.Bolts and M.S.Wrighton, *J.Phys. Chem.*, 80, 2641 (1976).
15. J.Gandia, M.Pujadas and P.Salvador, *J.Electroanal. Chem.*, 244, 69 (1988).
16. S.R.Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", p. 62, Plenum Press, New York, U.S.A. 1980
17. J.L.Desplat, *J.Appl. Phys.*, 47, 5102 (1976).
18. D.Tafalla, M. Pujadas and P.Salvador, *Surface Science*, 215, 190 (1989).