

산화티타늄 피막의 광 전기분해 특성에 관한 연구

박성용·조병원·주재백·윤경석·이응조*

한국과학기술연구원 전기화학연구실

*고려대학교 공과대학 금속공학과

(1991년 11월 1일 접수, 1992년 2월 8일 채택)

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

Seong-Young Park, Byung-Won Cho, Jeh-Beck Ju,
Kyung-Suk Yun and Eung-Cho Lee*

Electrochemistry Lab., Korea Institute of Science and Technology

*Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Korea University

(Received November 1, 1991; accepted February 8, 1992)

요약: 광 전기분해시 양극으로 사용되는 산화티타늄 반도체 전극의 안정성을 증대시키고 효율향상을 위해서 순수한 티타늄 전극을 양극 산화법, 전기로 산화법, 불꽃 산화법으로 산화 피막을 제조하였으며 In을 Ti와 TiO₂소지에 전기도금을 한 후 전기로 산화법으로 혼합 산화물을 제조하였다. 또한 Al₂O₃와 NiO는 진공증착 방법을 이용하여 Ti 소지위에 증착시킨 후 전기로 산화법을 이용하여 혼합 산화물을 제조하였다. 에너지변환 효율(η)은 인가전위에 따라서 다른 값을 갖는데 0.6V로 계산하여 보면 1200°C의 불꽃으로 2분간 산화시킨 전극이 0.98%로 가장 큰 값을 가졌으며 양극 산화법으로 제조한 전극의 η 는 0.14%로 작은 값을 보여 주었다. 한편 800°C 전기로에서 10분간 산화시킨 전극의 η 는 0.57%로 시간 에너지는 2.9eV로 나타났다. 한편 In을 Ti 및 TiO₂ 소지위에 전기도금시킨 전극의 η 는 0.8%였으며 인가전위가 증가함에 따라서 η 는 증가하였다. 그러나 Al₂O₃와 NiO를 Ti소지위에 진공증착시킨 전극의 η 는 다른 전극들에 비해서 가장 낮은 값을 나타내었다.

Abstract: For the development of semiconducting photoelectrode to be more stable and efficient in the process of photoelectrolysis of the water, pure titanium rods were oxidized by anodic oxidation, furnace oxidation and flame oxidation and used as electrodes. The Indium islands were formed by electrodeposition of "In" thin film on TiO₂ and Ti by electrodeposition. Also Al₂O₃ and NiO islands were coated on Ti by the electron-beam evaporation technique. The maximum photoelectrochemical conversion efficiency(η) was 0.98% for flame oxidized electrode(1200°C for 2min in air). Anodically oxidized electrodes have photoelectrochemical conversion efficiency of 0.14%. Furnace oxidized electrode(800°C for 10min in air) has 0.57% of photoelectrochemical efficiency and shows a band-gap energy of about 2.9eV. The In₂O₃ coated TiO₂ exhibits 0.8% of photoelectrochemical efficiency but much higher value of η was obtained with the increase of applied bias voltage. However, Al₂O₃ or NiO coated TiO₂ shows much low value of η . The efficiency was dependent on the presence of the metallic interstitial compound TiO_{0+x}(x<0.33) at the metal-semiconductor interface and the thickness of the suboxide layer and the external rutile scale.

1. 서 론

석유파동 이래 새로운 대체에너지 개발에 대한 세계의 관심이 집중하고 있는 가운데 특히 태양에너지는 무공해, 무진장이란 이유로 미래의 에너지로서 각광을 받고 있다. 태양에너지 이용에도 여러가지 방법이 연구되고 있으나 최근에 들어 반도체 전극의 이용에 대한 전기화학적 연구가 많이 이루어지고 있는 바 특히 물의 광전기분해를 통한 수소생산에 관한 연구가 주종을 이루고 있다.

광전기 분해에 널리 사용되는 다결정 TiO₂ 전극은 비교적 높은 띠틈에너지(약 3eV)를 갖기 때문에 태양광 중에서 적은 부분의 에너지만을 이용할 수 있어 에너지 효율이 낮으나 단결정의 반도체 전극보다 우수한 안정성을 가지고 있다 [1-5].

TiO₂ 전극의 에너지효율을 높이기 위해 Ti에 Al, Sr, Ga, Si, In 등과 같은 dopants 역할을 하는 불순물 원소를 넣어 혼합산화물인 TiO₂-M_xO_y의 형태로 제조된 전극의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다 [6-9].

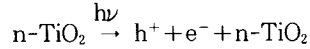
본 연구에서는 이와 같이 높은 광전기 분해효율을 갖는 혼합산화물 전극을 개발하기 위하여 우선 티타늄을 전기로 산화법, 불꽃 산화법 그리고 양극 산화법으로 산화시켜 제조한 다결정상의 TiO₂ 전극과 TiO₂ 전극의 에너지변환효율을 높이기 위하여 In, Al, Ni과 같이 dopant 역할을 하는 불순물 원소들을 첨가하여 혼합산화물 형태로 제조한 전극에 대하여 에너지변환 효율 및 띠틈 에너지를 Potentiodynamic 방법에 의하여 구하였으며 또한 산화티타늄피막에 대한 X-선 회절분석을 통하여 피막의 구조와 광전기 분해 특성을 비교 검토하였다.

2. 이론적 배경

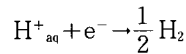
태양에너지를 이용하여 물을 분해하는 좋은 예는 자연에서 식물의 탄소동화 작용을 들 수 있는데 여기서 촉매역할을 하는 것을 엽록체로서 일정한 광에너지를 받아 물을 분해할 수 있는 에너지를 공급한다.

반도체-전해질시스템에서 촉매역할을 하는

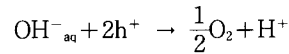
것은 반도체로서 이는 광에너지를 전류로 변환하여 물을 전기분해할 수 있게 한다. n-형 반도체 전극과 수소 과전압이 낮은 대전극을 연결하여 물을 광전기분해할 경우 전자와 정공의 흐름을 Fig. 1에 나타내었다. 전극계면에서의 전하의 이동은 프랭크 콘돈(Frank Condon) 원리에 의해 언제나 같은 에너지 수준에서 이루어진다. 물 광전기분해에 의한 n-형 TiO₂ 전극에서 일어나는 반응은



대전극에서의 환원반응은



이며, 이때 일전극에서의 정공에 의한 산화반응은



로 표시된다.

위 반응식의 전위차는 1.23V로 전자와 정공의 이전이 이루어지는 에너지 수준이 서로 상응하지 않을 때는 그 만큼 에너지 손실이 오게 된다. 그러나 전자와 정공의 흐름을 가능하게 하기 위해서는 반도체내에 어느 정도의 전장을 필요로 하므로 이러한 전장에 의한 에너지 손실(띠의 구부러짐)은 필요한 것이다. 그러므로 전극의 효율은 대체로 띠틈 에너지(E_g), 공간전하량(Space Charge), 전해질과의 상대적 에너지 수준 등에 의하여 결정되는 것으로 생각되어진다.

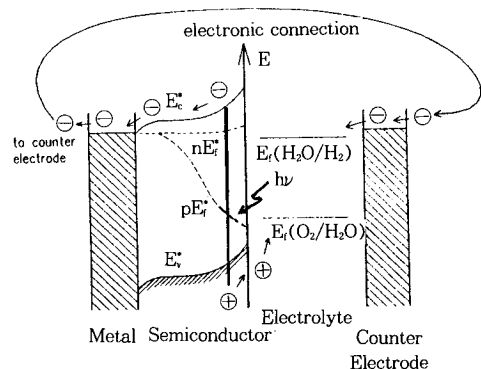


Fig. 1. Electron energy correlations in photo-assisted water electrolysis with an n-type semiconductor photoelectrode and metal counter electrode.

띠간 에너지(E_g)의 크기로 태양광 중에 흡수할 수 있는 파장 특성을 나타내며 흡수할 수 없는 에너지(대부분 장파장 부분)는 손실된다. 따라서 효율이 좋아지기 위해서는 반도체의 띠간 에너지가 작을수록 이상적이라 하겠으나 아무리 작아도 물 분해의 에너지인 1.2eV 이상은 되어야 하며 반도체내의 전장, 과전압 등을 고려하면 대체로 2.0eV 정도의 띠간 에너지가 가장 이상적이라 하겠다[10]. 반도체의 공간 전하량은 띠가 구부러진 정도를 결정하는 것으로 일반적으로 전극의 정전용량을 측정하여 알아낸다.

높은 광에너지를 받고도 전극 내부에 전장을 유지하려면 Fig. 2에서 E_{cs} 또는 E_{vs} 가 높을수록 좋다. 이것은 반도체의 플랫밴드 전위(V_f)에 비례하므로 이 전위가 음극쪽에 있을수록 이상적인 것이라고 바꾸어 말할 수 있다. 전극의 플랫밴드 전위는 일정한 수용액에서 전자 친화도(electron affinity)에 의하여 결정이 되며 적을수록 음성적이다.

플랫밴드는 용액의 여러 조건에 영향을 받지만 pH변화에 의하여 반영되는 정도는 실험상 0.059V/pH의 기울기에 비례하여 나타난다고 밝혀져 있다[11]. 또 원리적으로는 pH변화는 용액 중에서 페르미 준위를 변화시킬 수 있다.

3. 실험

3. 1. 실험장치

본 실험에 사용한 에너지변환효율 측정장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 광원으로는

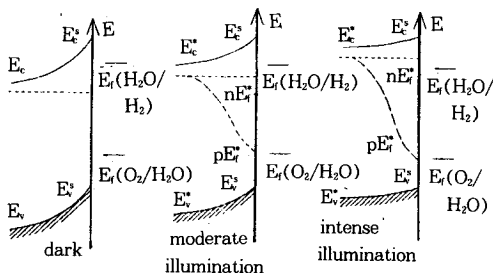


Fig. 2. The Quasi-Fermi levels in an n-type semiconductor at the electrolyte interface under various light intensities.

150W의 제논램프를 넣은 오리엘 램프집(Oriel Lamp Housing)을 조합하여 사용하였고, 전원은 Oriel Power Supply로 하였으며 전위-전류 관계의 분극곡선을 그리기 위하여 Potentiostat (EG & G Co. Model 273)를 개인용 컴퓨터와 연결하여 자료를 얻었다. 일전극은 산화티타늄 전극, 대전극으로 백금전극, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극을 사용한 3전극 전해조에 담긴 5M-KOH 용액을 질소로 포화시켜 광전기 분해를 하였다. 그리고 산화막의 구조와 광전기분해 효율(η)간의 관계를 알아보기 위해 다음식에 의해서 에너지변환효율을 구하였다[12].

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

I_p : cell photocurrent density(A/cm²)

V : cell applied bias(V)

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

빛의 세기는 Photo Detector(Spectra Physics 405)를 사용하여 측정하였으며 Monochrometer (Oriel Co. Model 77250)로 단파장을 전극에 조

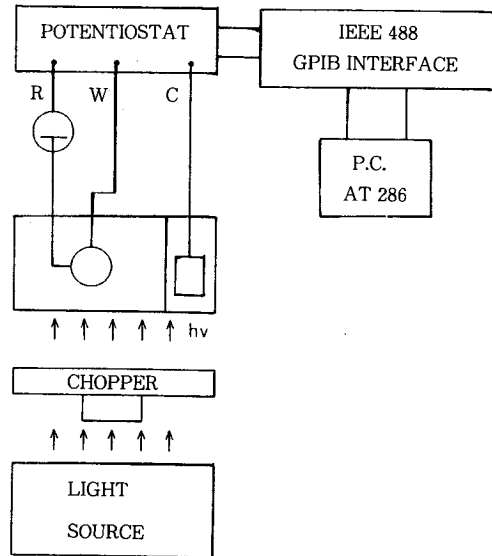


Fig. 3. Experimental apparatus for the photoelectrolysis of water.

사시켜 광반응을 측정하여 전극의 띠간에너지 를 구하였다. 이상의 실험은 외부의 빛에 의한 간섭효과를 방지하기 위해 아르킬로 제작된 암실에서 하였다.

피막의 물성을 조사하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 결정구조를 관찰하였고 XRD과장은 rutile(ASM21-1276), Ti(ASM5-0682), TiO(ASM23-1078) 그리고 Ti₂O(ASM 11-218), In₂O₃(ASM 21-406), Al₂O₃(ASM 26-31), NiO(ASM 4-0835)를 기준으로하여 비교 해석하였다. Al 및 Ni이 첨가된 산화티타늄전극의 제조에 사용한 진공증착장치는 독일 Leybold-Heraeus Co.의 Univex 450 Coating System이며 Film의 증착속도 및 두께 조절을 위한 Deposition Controller는 독일 Leybold Inficon Inc.의 IC 6000으로서 Crystal Microbalance Technique 방법으로 Film의 증착속도 및 두께를 조절하는 Deposition Controller이다. Substrate와 Detector의 기하학적 변수를 고려한 Tooling Factor와 Source의 밀도, Z-ratio, Gain, 증착속도, 최종두께 등을 입력데이터로 해서 진동수 변화에 따른 신호를 종합하여 증착 공정을 조절한다.

3. 2. 실험방법

3. 2. 1. 산화티타늄 전극제조

티타늄은 일본 Rare Metallic Co.에서 구입한 순도 99.5wt.% 이상인 것을 지름 10mm, 길이 10mm로 하여 사용하였다. 각 시편을 먼저 단계적으로 거칠기가 다른 사포(emery paper # 400-#1200)로 표면 연마 후 1 μ m 크기의 다이아몬드 분말로 거울과 같이 되도록 기계적 연마를 하였다. 티타늄을 양극산화시키기 위하여 전해질로서 5M-KOH용액을 사용하였으며 전류량을 2.5, 3.8, 5.0 및 6.3(mA/cm²)으로 변화시켜서 산화피막 형성속도를 비교하였다.

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

전기로에 의한 산화 피막의 제조방법은 준비된 시편을 800°C에서 10분간 대기중에서 산화

하였으며 또한 같은 온도에서 진공펌프로 Quartz관내의 공기를 제거하여 각각 다른 압력인 5 \times 10⁻²torr, 20torr에서 산화시켰으며 또 다른 방법으로는 시편을 800°C, 5 \times 10⁻²torr에서 1시간 열처리한 후 이 전극을 다시 대기중에서 10분간 산화시켰다. 상기와 같이 처리한 티타늄 시편을 직경 20mm 길이 10mm로 가공한 테프론 원심 중앙에 직경 10mm, 길이 10mm되는 구멍을 뚫어 고무리를 만들고 그곳에 티타늄을 끼운 후 실리콘 고무로 틈새 부분을 봉입하여 옆면만 나오게 하여 전극을 제조하였다.

3. 2. 2. 인듐이 첨가된 산화티타늄 전극제조

혼합산화물 전극을 제조하기 위해 두가지 방법을 이용하였으며 첫째 방법은 Ti을 2M Na₂SO₄ 전해액에서 100V로 전압을 유지시키면서 12분간 양극산화 시킨 결과 균일하고 치밀한 회색의 산화티타늄 피막을 얻었으며 이 전극을 0.5M In₂(SO₄)₃ 전해액에서 6.5mA/cm²의 전류밀도로 음극 분극시켜 12분간 전기 도금을 하였다. 그리고 이 전극을 500°C로 유지시킨 전기로에서 대기상태로 1시간 열처리하여 최종의 TiO₂-In₂O₃ 전극을 제조하였다. 두번째 방법으로 준비된 Ti을 4mA/cm²의 전류밀도로 3시간 음극 분극시킨 후 800°C로 유지된 전기로에서 대기상태로 7분간 열처리하여 TiO₂-In₂O₃ 전극을 제조하였다.

3. 2. 3. 알루미늄 및 니켈이 첨가된 산화티타늄 전극제조

산화티타늄 전극제조에 사용된 동일한 전처리방법으로 준비된 티타늄 전극을 진공증착 장치의 기판에 위치한 다음, 도핑재료로써 NiO(Aldrich 99.9%)와 Al₂O₃(Aldrich 99.9%)분말을 Polyvinyl Alcohol과 섞어 지름 2cm의 몰드에서 성형하여 펠렛으로 만들어 1200°C에서 24시간 소결하여 진공 증착용 소스로 사용하였다. Electron-beam 증착조건으로 base-pressure는 1 \times 10⁻⁵torr, 증착시의 압력은 1 \times 10⁻⁵torr로 하여 증착 속도 2Å/sec로 25분 동안 증착시켰으며, Al₂O₃인 경우는 전기로에서 800°C로 7분간, NiO인 경우는 600°C로 30분간 산화시켜

전극을 제조하였다.

이상의 산화티타늄 전극제조 조건을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 산화티타늄 전극의 양극분극곡선

광전기분해 실험결과로부터 전기로에서 산화시킨 전극들의 광전류-전위 곡선을 그려보면 Fig. 4와 같은데 광전류는 800°C에서 10분간 전기로에서 산화시킨 전극이 가장 크게 나타났으며 산화 시간이 10분보다 크면 광전류는 감소하였다. 그리고 산화시키기 전에 진공하에서 열처리한 후 산화시킨 전극들의 광전류 값은 진공 분위기에서 열처리하지 않은 전극들보다 적은 광전류 값을 나타냈으며 E10과 같은 전극은 광전류값이 인가전위가 증가함에 따라 불안정한 형태를 나타내고 있다.

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

Fig. 6는 전류밀도를 변화시켜서 양극산화시킨 전극들의 광전류-전위 곡선으로써 전류밀도와 양극산화시간에 관계없이 광전류값이 일정했으며 전기로와 불꽃으로 산화한 전극들보다 현저히 적은 광전류값을 갖는 것으로 나타났다.

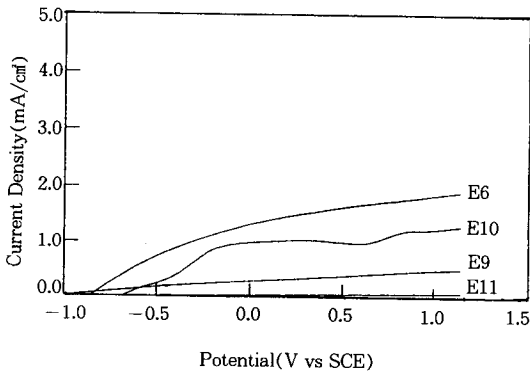


Fig. 4. Photocurrent density-potential curves for the furnace oxidized titanium electrode.

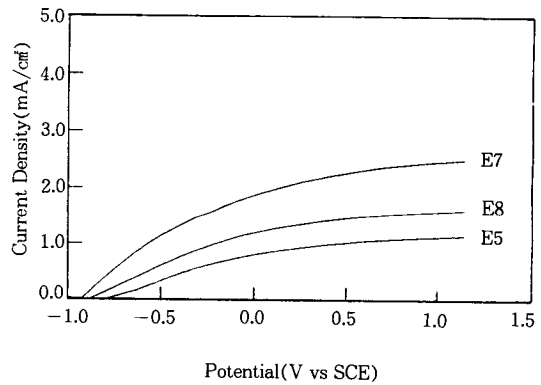


Fig. 5. Photocurrent density-potential curves for the flame oxidized titanium electrode.

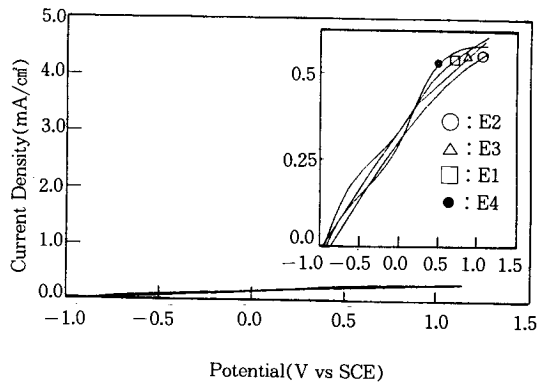


Fig. 6. Photocurrent density-potential curves for the anodically oxidized titanium electrode.

4. 2. 불순물을 첨가한 산화티타늄 전극의 양극분극곡선

Fig. 7은 In을 첨가시킨 티타늄 전극들의 양극분극곡선으로써 E13 전극은 2M Na₂SO₄ 전해액에서 100V의 전압으로 양극산화시킨 후 0.5M In₂(SO₄)₃ 도금액에서 6.5mA/cm²의 전류밀도로 12분간 도금시켰다. 이를 500°C로 유지시킨 전기로에서 1시간 열처리하였다. 이 전극의 광전류가 가장 많이 발생되었으며 양극곡선의 변동으로 보아서 전극의 안정성이 다소 떨어지는 것으로 생각된다. E12 전극은 E13 전극에 비해 다소 작은 광전류 값을 보여 주었지만 전극의 안정성이 좋음을 알 수 있다. E14 전극은 2M Na₂SO₄ 전해액에서 양극산화시킨 전극으로 앞

철의 5M KOH 전해액에서 양극산화시킨 전극의 광전류보다 다소 큰 값을 보여주었다.

Fig. 8은 Ni와 Al을 진공증착 방법으로 증착시켜 전기로에서 산화한 티타늄 전극들의 양극 분극곡선이다. E15, E16전극들은 Al_2O_3 와 NiO를 각각 3000Å 증착시켰으며 이들은 600°C로 유지된 전기로에서 30분간 산화한 것이 E16전극이며 800°C로 유지된 전기로에서 7분간 산화한 전극이 E15전극이며 이 전극이 E16전극보다 큰 광전류 값을 보여주었다. 그러나 실제로 Al과 Ni의 첨가에 따른 광전류의 증가는 관찰되지 않았다.

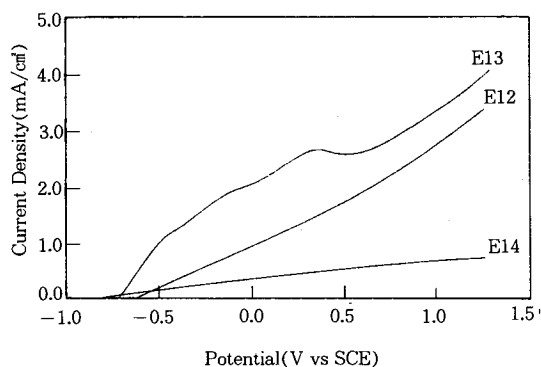


Fig. 7. Photocurrent density-potential curves for indium electro-deposited titanium electrode.

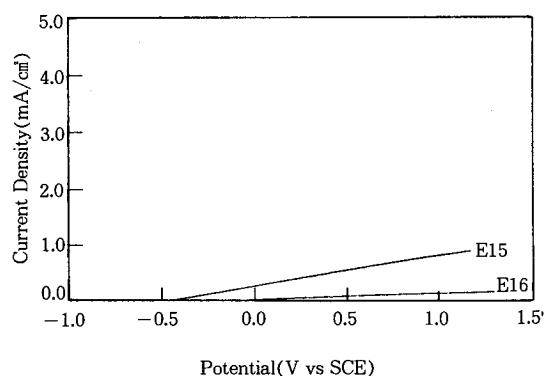


Fig. 8. Photocurrent density-potential curves for the aluminium or nickel coated titanium electrode.

4. 3. 산화티타늄 전극의 띠틈에너지 측정결과

Fig. 9는 E6전극의 광전류와 파장의 곡선인데 대체로 300nm에서 광전류의 최대치를 보여주었으며 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 330nm이하로 떨어질수록 감소하기 때문인 것으로 사료되며 또 다른 이유는 빛이 투과되는 부분에 설치되어있는 수정창의 자외선 투과율이 감소하기 때문으로 생각된다.

장파장 부분으로 갈수록 광전류가 감소하는 이유는 빛에너지가 전자-정공쌍 생성에 충분하지 못하기 때문이다. 한편 장파장 부분에서 광전류-파장곡선은 대략 425nm에서 수렴하는데 이는 반도체 전극이 빛에너지를 받을 수 있는 한계를 나타내는 것으로 이 반도체 전극의 띠틈에너지에 해당하며 빛의 파장 425nm는 약 2.9eV에 해당하는 에너지이므로 E6전극의 띠틈에너지라 할 수 있다.

그러나 좀더 정확한 띠틈 에너지를 구하기 위하여 장파장 부근의 빛이 수렴하는 부근에서 광전류의 파장에 대한 감응도와 광 흡수상수(α)의 거동에 대하여 알아야 한다. 띠틈 에너지 부근에서 광전류는 일정광의 크기하에서 α 와 인가 전위에 비례한다[13]. 빛을 흡수할 수 있는

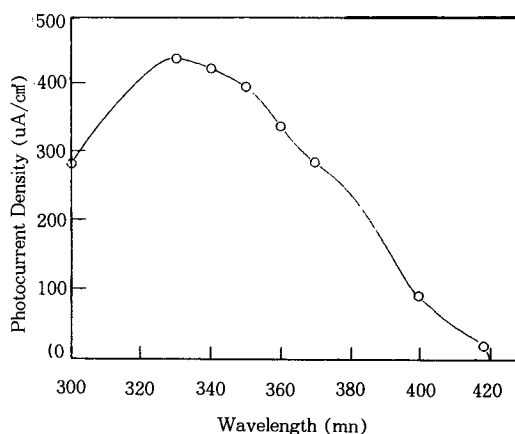


Fig. 9. Photocurrent density-wavelength plot for the E6 electrode.

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 $(I_{ph})^{2/n}$ 에 대한 광 에너지의 관계를 그려 보면 x축과 교차하는 점이 띠간 에너지가 된다 (Fig. 10). 대부분의 산화물 반도체와 마찬가지로 TiO_2 도 간접형 띠간 에너지를 갖는 반도체로 알려져 있으며 직선 관계로부터 전극의 띠간 에너지는 약 2.86eV가 되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 제조된 산화티타늄 전극의 띠간 에너지가 일반적으로 알려진 TiO_2 의 띠간 에너지보다 적은 값을 보여주었는데 이와같은 이유가 부산화티타늄때문인지 또는 산화시키기 전에 전극표면을 처리하는 방법때문인지 아니면 또 다른 이유때문인지는 아직까지 정확히 보고된 논문이 없으므로 이 분야에 좀더 많은 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

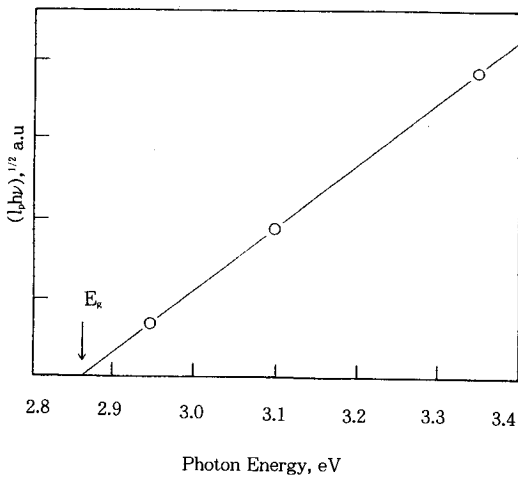


Fig. 10. A plot of $(I_{ph})^{1/2}$ vs photon energy.

4. 4. 산화티타늄 전극의 XRD에 의한 상분석

Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13은 여러가지 산화방법으로 제조한 전극들의 XRD분석 결과를 나타내었는데 새로운 형태의 상을 500°C까지는

XRD로 검출할 수 없었으며 600°C에서부터 소량의 rutile상이 관찰되었다. Rutile상의 생성은 예전의 결과들과 일치한다[14-15]. 또한 부산화 티타늄(TiO_{0+x} $x < 0.33$)[16]은 $Ti(002)$ 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 1시간

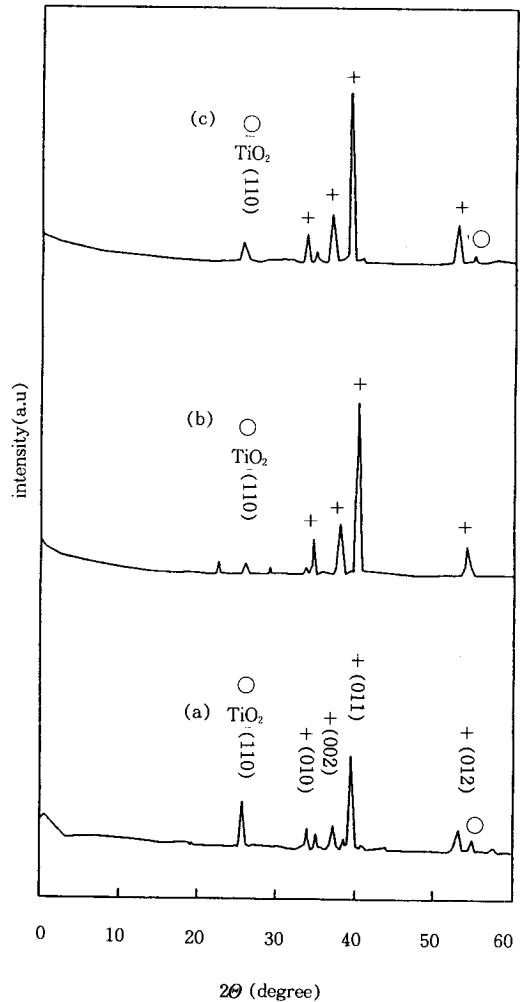


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of oxidized titanium electrode. (a)E6 (b)800°C, 100min oxidation after 20min annealing in 10 torr (c)E10 + TiO_2

이 지나면 주요상은 TiO_2 가 된다. (c), (d)는 산화시키기 전에 진공 분위기에서 열처리한 전극의 XRD분석 결과를 분석해 보면 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 부산화티타늄(TiO_{0+x} $x < 0.33$)생성된 것을 알 수 있다.

불꽃 산화한 산화티타늄의 XRD분석 결과로

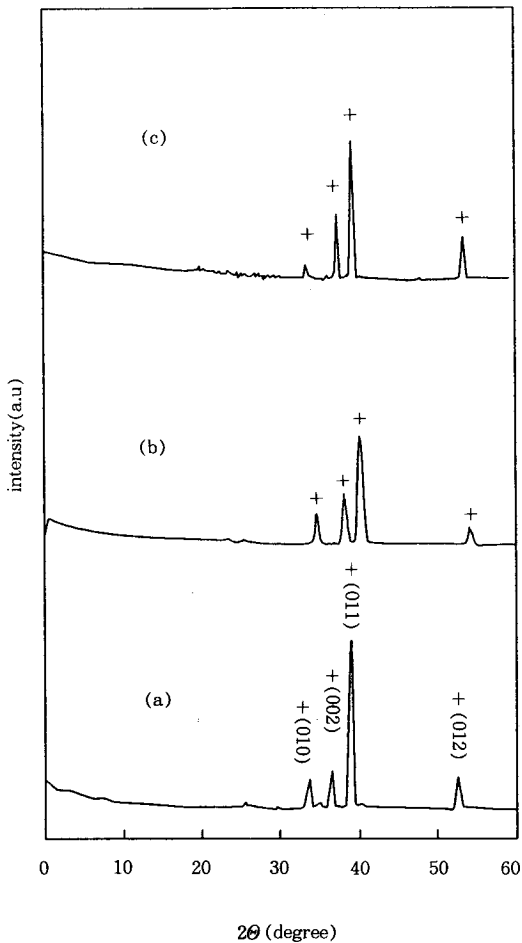


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of oxidized titanium electrode. (a)800°C, 10min oxidation after 2hrs annealing in 8×10^{-2} torr (b)E3 (c)E5 +:Ti

부터 1분 산화한 전극의 경우 TiO_{0+x} ($x < 0.33$) 피크를 관찰할 수 있었으며 2분, 3분 산화시킨 전극의 경우 부산화티타늄보다는 TiO_2 (rutile)층이 두껍게 생성된다. 불꽃 산화된 전극은 산화시간이 2분인 경우가 높은 광전류 효율을 보였으며 이 경우 전체 산화층의 두께는 전기로에서 산화시킨 전극보다 얇아진다. 이는 XRD 분석시 Ti소지의 회절된 정도를 나타내는 강도로부터 알 수 있다. 산화시간이 2분까지는 광전류가 증가하였으며 그 이후는 광전류가 감소하였는데 이와같은 이유는 두꺼운 TiO_2 층이 생성되었기 때문인 것으로 사료된다. 한편 1분간 산화시킨 전극은 TiO_2 피크가 발견되지 않아서 광전류 값이 제일 작게 나타난 것으로 사료되며 따라서 최대 광전류는 적당한 두께의 TiO_2 - TiO_{0+x} 에 의해 결정됨을 알 수 있다[17].

양극 산화한 티타늄 전극의 XRD분석 결과를 분석해 보면 Ti의 굴절 정도는 상당히 감소했

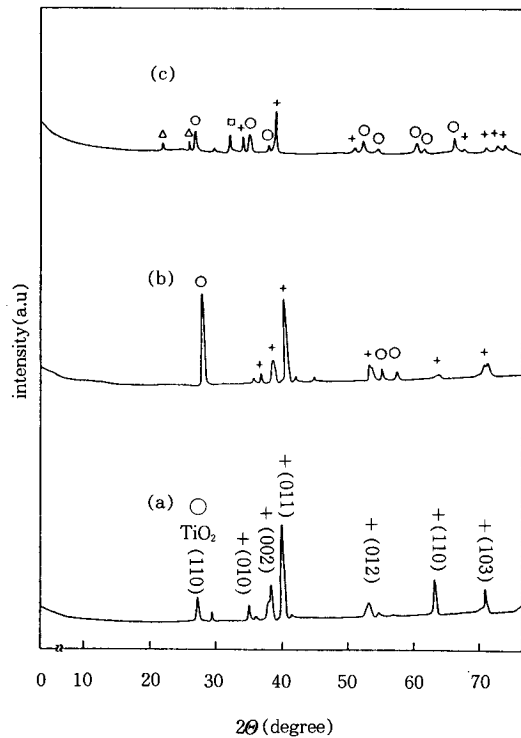


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of oxidized titanium electrode. (a)E7 (b)E8 (c) E13 +:Ti o: TiO_2 Δ : In_2O_3 \square :In

고 실제로 산화는 되었지만 피크가 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 비정질이나 미세 결정 구조를 갖는 것으로 생각된다. 그러나 Leitner 등 [18, 19]은 양극산화한 티타늄 산화피막의 구조는 rutile 구조를 갖는다고 하였다. 이와같이 양극산화 피막의 구조가 다르게 나타나는 이유는 전해액과 전해 조건의 차이에 의한 것으로 사료된다[20, 21].

In이 첨가된 전극들의 XRD 분석결과를 보면 Fig. 13 (c)와 같이 TiO₂ 피크가 상당히 많이 나타났으며 In₂O₃ 피크(021)도 나타난 것을 알 수 있다. 한편 NiO와 Al₂O₃를 진공 증착시킨 후 산화시킨 전극들의 XRD 분석 결과를 보면 NiO와 Al₂O₃피크는 나타나지 않았는데, 이는 증착된 박막의 두께가 XRD상으로는 검출할 수 없을 정도로 너무 얇거나(≤3000 Å), 또는 박막이 상온에서 증착되고 증착 후에 실시한 산화 열처리 조건 하에서 결정화가 이루어지지 않고 그대로 비정질상으로 남아있기 때문인 것으로 생각되며 이에 대한 것은 앞으로 ESCA나

AES에 의한 표면 분석과 TEM에 의한 구조분석이 병행하여 필요할 것으로 생각된다. Fig. 14는 E16 전극으로 TiO(102)의 피크(세모로 표시한 부분)가 검출되었으며 (c)의 경우는 E15전극으로서 TiO₂(110)와 TiO(331)(네모로 표시한 부분)의 피크가 검출되었다. E15 전극만이 TiO₂가 검출된 이유는 산화 조건이 다르기 때문으로 사료된다.

4. 5. 에너지 변환효율 측정결과

일반적으로 광전류가 시작되는 전위는 거의 반도체 전극의 에너지띠 위치를 나타내는데, 본 연구에서는 “V_{on}”을 “V_{fb}”대신에 사용하였다. 일반적으로 “V_{fb}-V_{on}”은 포톤 플럭스가 증가함에 따라 감소하므로 본 연구에서 조사된 다소 큰 플럭스인 0.3W/cm²인 경우는 (V_{fb}-V_{on})의 차이를 무시할 수 있다. 빛을 조사시켜서 셀을 (n-TiO₂/5M KOH/Pt) 작동시킬 경우 산소가 양극에서 발생하기 시작하는 전위는 E6인 경우는 -0.86V vs SCE인데, 이론적으로 플랫밴드 전위가 2H⁺/H₂ 산화-환원 전위보다 더욱 양성적이면 Schottky형의 n-형 반도체의 광전해시 최소의 인가 전위(V_{n-min bias})가 광-산소 발생시 필요하게 된다[22].

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

5M KOH인 경우 V_{2H⁺/H₂}는 -1.06V vs SCE이며 V_{fb}대신에 V_{on}을 대입하여 계산하면 0.2V의 V_{min}이 E6양극의 경우 필요하게 된다. 이러한 방법을 사용하여 각기 다른 산화조건에서 만들어진 전극들의 V_{min}의 계산 값들을 Table 2에 나타내었다. 가장 큰 V_{min} 값을 필요로 하는 전극은 양극 산화방법으로 제조한 E3 전극과 전기로에서 산화한 E20 전극이다. 그러나 E3 전극은 광전류 값이 적어서 실제로 에너지변환 효율을 매우 낮은 값을 갖게 된다.

플랫밴드 전위와 광전류를 고려해볼때 가장 좋은 전극이 되기 위해서는 플랫밴드 전위는 음의 값을 가져야 하며 광전류도 많이 흘러주어야 한다. 위와같이 되어야 하는 전자의 경우는 플랫밴드 전위가 음의 값을 가져야 외부에서 인가 전위를 가해주지 않아도 광전기분해가 일어나게 되며 후자는 광전류가 많이 흘러 주어야 에너지변환 효율이 높은 전극이 되기 때문이다.

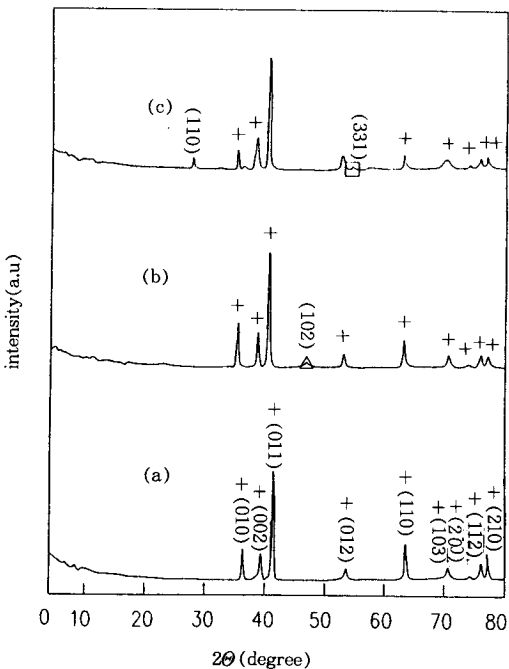


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of oxidized titanium electrode. (a)Ti (b)E16 (c) E15 + :Ti o:TiO₂

Table 1. Conditions of Oxidized Titanium Electrodes Preparation

Electrode	Conditions of electrode preparation	Current density (mA/cm ²) / Oxidation Temperature	Oxidation time (min.)	Oxidation Atmosphere
E1	—	2/—	150	5M KOH
E2	—	3/—	100	"
E3	—	4/—	180	"
E4	—	5/—	60	"
E5	—	—/1200°C	1	Air
E6	—	—/800°C	10	"
E7	—	—/1200°C	2	"
E8	—	—/1200°C	3	"
E9	—	—/800°C	20	"
E10	800°C, 8×10^{-2} torr, 1hr.	—/800°C	10	"
E11	—	—/900°C	60	8×10^{-2} torr
E12	0.5M In ₂ (SO ₄) ₃ 4mA/cm ² electroplating 1hr.	—/800°C	7	Air
E13	0.5M In ₂ (SO ₄) ₃ 7mA/cm ² electroplating 12min. after 2M Na ₂ SO ₄ 100V 12min. anodic oxidation	—/500°C	60	"
E14	—	4/—	35	2M Na ₂ SO ₄
E15	Al ₂ O ₃ 3000Å e-beam evaporation coating	—/800°C	7	Air
E16	NiO 3000Å e-beam evaporation coating	—/600°C	30	"

Table 2. Minimum Bias-flat Band Potential Data of Oxidized Titanium Electrodes with Different Electrode Preparations

Electrode	V _{n-nb} (vs SCE)	V _{min} (vs SCE)	Electrode	V _{n-nb} (vs SCE)	V _{min} (vs SCE)
E1	-0.94	0.12	E9	-1.0	0.06
E2	-0.81	0.25	E10	-0.7	0.36
E3	-0.98	0.08	E11	-0.51	0.55
E4	-0.91	0.15	E12	-0.65	0.41
E5	-0.80	0.26	E13	-0.72	0.34
E6	-0.86	0.20	E14	-0.9	0.16
E7	-0.91	0.15	E15	-0.62	0.44
E8	-0.87	0.19	E16	-0.4	0.66

Table 3.에 나타냈듯이 양극산화한 전극들 (E1~E4, E14)의 에너지변환 효율 η 가 가장 작은 값(0~0.15%)을 보여주었으며 전기로에서 산화한 전극의 경우는 E6 전극이 가장 좋았으며(0.57%) 진공 분위기에서 산화시킨 전극들(E10, E11)은 낮은 η 값(0~0.25%)을 보여

주었다.

불꽃으로 산화한 전극들 중 E7 전극이 가장 큰 η 값(0.98%)을 보여 주었으며 산화 시간이 길어질수록 η 값(0.5%)은 떨어지는 것을 알 수 있었다. 한편 In을 첨가한 E12, E13 전극은 최대 에너지변환 효율을 보여준 E7 전극보다 작

Table 3. Photoelectrochemical Efficiency($\eta\%$) for Oxidized Titanium Electrodes at Various Values of the External Bias

Electrode	$\eta(\%)$			Electrode	$\eta(\%)$		
	$V_a=0.2$	$V_a=0.4$	$V_a=0.6$		$V_a=0.2$	$V_a=0.4$	$V_a=0.6$
E1	0.05	0.10	0.12	E9	0.1	0.15	0.13
E2	0	0.07	0.1	E10	0	0.15	0.25
E3	0.07	0.15	0.14	E11	0	0	0
E4	0.05	0.1	0.1	E12	0	0.08	0.1
E5	0	0.17	0.26	E13	0	0.5	0.8
E6	0.21	0.46	0.57	E14	0.1	0.1	0.1
E7	0.41	0.83	0.98	E15	0	0	0.06
E8	0.18	0.37	0.5	E16	0	0	0

은 η 값을 보여주었지만 양극분극곡선을 살펴보면 바이어스전압이 증가하면 E7전극은 광전류 값이 포화되는 반면에 E12, E13전극은 계속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이와같이 광전류가 증가하는 이유는 In의 첨가로 혼합 산화물이 형성되었기 때문으로 사료된다. 그러나 Al과 Ni를 첨가한 E15, E16전극의 η 값은 상당히 작은 값을(0~0.06%)보여주었다. 이와같이 전극제조방법에 따라 에너지변환 효율이 달라지는 이유는 반도체 전극내의 도너 준위의 변화, 산화층의 두께, 산화층의 구조, 화학양론적인 산화물의 생성여부, 공간전하층의 길이 등 많은 요인들이 복합적으로 작용하기 때문이다.

5. 결 론

산화티타늄 전극의 광전기분해 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기로에서 산화시킨 전극의 경우 800°C 대기중에서 10분간 산화시킨 피막의 에너지변환 효율이 가장 크게 나타났으며 효율은 0.57%로 나타났다.
2. 불꽃산화한 전극은 1200°C 불꽃으로 대기중에서 2분간 생성시킨 피막의 에너지변환 효율이 가장 컸으며 효율은 0.98%로 나타났다.
3. 양극산화법으로 제조한 피막의 경우 산화피막 생성전류에 관계없이 에너지 변환 효율이 가장 작았으며 효율은 0.14%로 나타났다.

4. In_2O_3 를 혼합시켜 제조한 전극의 에너지변환 효율은 0.8%로 높은 효율을 보여주었다.
5. 진공증착법으로 Al_2O_3 와 NiO를 첨가한 전극의 에너지변환 효율은 0.06%로 제일 좋지 않았으며 플랫폼 전위도 양성적으로 나타났다.
6. X-선 회절분석 결과로부터 금속-TiO₂ 계면에 존재하는 TiO_{0+x} ($x < 0.33$)가 에너지변환 효율과 관련됨을 알 수 있었으며 외부의 TiO₂층은 두께가 두꺼워짐에 따라서 에너지변환 효율이 감소하였다.
7. 800°C 대기중에서 전기로에서 10분간 산화시킨 피막의 띠간 에너지는 2.9eV이다.

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.*, **1**, 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. Fahenbrush and Alan L., "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York(1983).
11. V. A. Myamlin and Yu. V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum, New York(1967).
12. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1516(1977).
13. E. J. Johnson, In R. K. Willardson and A. C. Beer(eds), "Semiconductors and Semimetals", Vol. 3., ch. 6., Academic Press, New York(1967).
14. P. Kofstad, K. Hauffe and H. Kjollesdal, *Acta. Chem. Scand.*, **12**, 239(1958).
15. T. Hurlen, *J. Inst. Metals*, **89**, 128(1960-1961).
16. B. Holmberg. *Acta. Chem. Scand.*, **16**, 1245 (1962).
17. V. Antonucci, N. Giordano and J. C. J. Bart, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(10), 769 (1982).
18. K. Leitner, J. W. Schultze and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1561 (1986).
19. L. Peraldo Bicelli, P. Pedefferri and G. Razzini, *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**(10), 647(1986).
20. Sibert, M. E., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 65 (1963).
21. Ammar, I. A. and Kamal, I., *Electrochim. Acta.*, **16**, 1539(1971).
22. J. F. McCann and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1719(1981).