

## TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 광전기화학 변화에 미치는 첨가제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Surface Roughness의 영향

윤기현 · 박경봉  
연세대학교 요업공학과  
(1987년 4월 2일 접수)

---

### Influence of Dopant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Surface Roughness on the Photoelectrochemical Conversion of TiO<sub>2</sub> Ceramic Electrodes

**Ki-Hyun Yoon and Kyung-Bong Park**  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University  
(Received April 2, 1987)

#### 요 약

TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 광전기화학 변화에 미치는 첨가제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 surface roughness의 영향을 연구하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우, 700°C에서 환원처리하였을 때 광전류는 0.1 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가 시까지 증가하다가 더 이상의 첨가시 감소하였으며, 800°C 환원처리시는 0.05 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시까지 증가하였다가 더이상의 첨가시 감소하였다. 그러나 환원온도와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 광응답은 TiO<sub>2</sub>의 에너지 띠틈 (~ 3.0 eV)에 해당하는 415 nm 부근에서 시작되었다. 또한 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 광전류는 surface roughness 증가에 따라 증가하였다.

#### ABSTRACT

The effects of dopant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and surface roughness on the photoelectrochemical conversion of TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes were investigated.

The photocurrent increased with increasing the amount of dopant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 0.1 wt% and 0.05 wt% in the specimens reduced at 700°C and 800°C, respectively, and then decreased. However, the photoresponse appeared around 415 nm, which very closely corresponds to the energy band gap of TiO<sub>2</sub> (~3.0 eV), regardless of reduction temperature and the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. And the photocurrent increased with increasing surface roughness in the undoped TiO<sub>2</sub> ceramic electrode.

1. 서론

반도체 전극을 사용한 광전기화학 변환에 의한 물의 광분해에 관한 연구는 지구 표면에 유입되는 태양의 복사에너지를 효율적으로 이용하기 위한 방법의 일환으로 관심있게 진행되었다.<sup>1)~5)</sup>

이에 대한 연구로서 본 실험실에서는 이미 TiO<sub>2</sub><sup>6)~8)</sup>, SrTiO<sub>3</sub><sup>9)</sup> 다결정 전극을 이용하여 물의 광분해의 가능성을 보고한 바 있다. 한편, 광전기화학 변환에 영향을 미치는 주된 인자중 특히, 전극 물질에 대해 많은 연구가 진행되어 오고 있는데, 전극 재료로서의 요구조건은 적절한 띠틈격 (< 2.5 eV), 전해질 용액내에서의 안정성, 낮은 전자 친화력등이다.

본 연구에서는 지금까지 연구된 재료중 비교적 띠틈격은 크지만, 위의 조건을 잘 만족하고, 비교적 광효율도 높은 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극을 사용하여 Ghosh와 Marcuska<sup>10)</sup>에 의해서 단결정 TiO<sub>2</sub>의 광변환 효율을 증대시키는 것으로 보고된 바 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우의 광변환 특성에 대해 연구하였다. 또한, 여러 연구자<sup>11)~13)</sup>에 의해 보고된 바, 대부분의 전극의 효율과 거동이 surface와 surface 부근 영역의 성질에 매우 의존적이며, surface 처리에 민감하므로, 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>의 광변환 효율에 미치는 surface roughness 효과에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

출발 물질로는 TiO<sub>2</sub> rutile 분말(순도 99.9%, Rare Metallic Co., Ltd. Japan)과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(순도 99.9%, Rare Metallic Co., Ltd. Japan)을 사용하였으며 Table 1에 나타낸 비율로 평량하여 ethylalcohol을 첨가하여 6시간동안 혼합하였다. 혼합된 각 조성의 시료를 600 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 14 mm, 두께 5 mm 되는 시편으로 성형하고, 1200°C에서 2시간동안 공기중에서 소결하였다.

Table 1. Composition of Specimens.

specimen no.	raw material, wt %	
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TP	100	0
TA-1	99.95	0.05
TA-2	99.90	0.10
TA-3	99.85	0.15
TA-4	99.80	0.20

소결된 시편을 low-speed cutting machine (LECO Corp. 800~900)을 사용하여 자른 뒤 두께가 0.25 mm 가 되도록 SiC 연마지 (grit no. 240, 400, 600 순으로)로 연마하였다. 연마한 시편은 상온에서 적절한 전도성을 부여하기 위해 700°C, 800°C에서 각 1시간씩 수소분위기에서 환원처리하였다. surface roughness 효과를 알아 보기위한 시편은 0.05 μm r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 연마한 후 그 시편을 각각 SiC 연마지 grit no. 180, 240, 400, 600으로 연마하여 준비하였다. 이때 환원처리하는 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 경우 가장 큰 광전류 값을 나타냈던 800°C 1시간으로 하였다.

이 시편의 한쪽면에 상온용 silver paste를 이용하여 구리선을 부착한 후, 전해질과의 접촉을 방지하기 위해 빛이 조사되는 부분을 제외한 모든 부분을 5-min epoxy resin (Devcon Corp., U. S. A.)을 이용하여 봉합한 뒤 전극으로 사용하였다. 이렇게 준비한 전극을 양극으로 사용하였고, 음극으로는 Pt 판을, 기준 전극으로는 SCE (Toa Electro., Ltd. Japan)를 사용하였으며, 1N-NaOH (pH=13)를 전해질 용액으로 사용하였다. 이 밖에 실험에 사용한 장치 및 절차는 본 실험실에서 이미 발표한 논문과<sup>7)~9)</sup> 동일하며, TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 surface roughness는 Talsurf 6 system (Taylor-Hosson Co. England)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 700°C에서 환원처리한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 광전류-전압특성을 나타낸

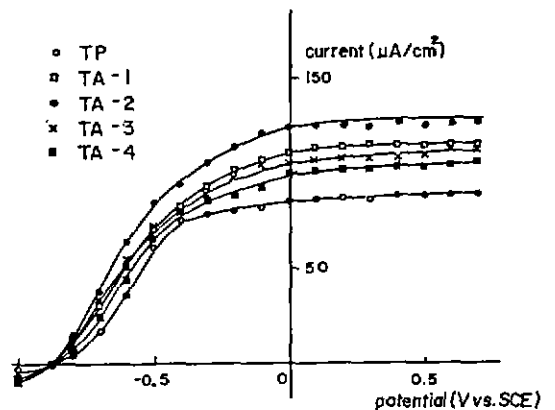
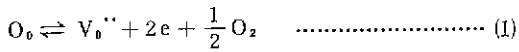


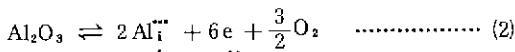
Fig. 1. I-V curves in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 700°C.

그림으로, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 첨가량이 0.1 wt % 까지 증가함에 따라 광전류는 증가하나 더 이상의 첨가시 감소함을 볼 수 있다. 광전기화학 변환에 사용할 전극은 상온에서 적절한 전도성이 요구되므로<sup>14)</sup>, TiO<sub>2</sub> 전극을 수소분위기에서 환원처리하게 되는데, 이 처리로 고온상태의 TiO<sub>2</sub> 와 같이 산소공위를 다음과 같은 결합반응식에 의해 얻을 수 있다.<sup>9)</sup>



이때 형성된 산소공위에 기인하여 시편의 색이 밝은 다갈색에서 암청색으로 진해짐을 관찰할 수 있었다.

한편, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 첨가한 경우, Slepety's<sup>15)</sup> 등에 따르면 Al과 Ti 의 이온 반경 차이(Ti<sup>4+</sup> : 0.68 Å, Al<sup>3+</sup> : 0.51 Å)로 인해 Al<sup>3+</sup> 이온이 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환되거나 격자틈새로 들어가게되어 다음과 같은 결합반응식을 얻을 수 있다.



따라서, 식 (2)에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 생성된 전자가 Ti<sup>3+</sup> 도너이온의 형성에 기여한다고 생각되며,<sup>16)</sup> 이런 결과로 순수한 TiO<sub>2</sub> 에 비해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 광전류가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 0.1 wt % 이상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시에는 광전류가 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 식 (3)에 의해 알 수 있는 바와 같이, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 전자와 함께 생겨나는 산소공위가 과다하게 생성되어, 광에 의해 생겨난 운반자(carrier)의 이동을 방해하는 trap으로 작용하여 그들의 재결합속도를 증대시키는데<sup>17)</sup> 기인된다고 생각된다.

또한, Schottky barrier equation<sup>18)</sup>에 의하면, 총전류치는

$$J = q\phi \left( 1 - \frac{\exp \{ -\alpha W_0 (V - V_{fb})^{\frac{1}{2}} \}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad \dots\dots (4)$$

로 표시할 수 있는데, 여기서  $\phi$ 는 광량(light flux)  $\alpha$ 는 광학적 흡수계수,  $W_0$ 는 1V의 전위에 대한 공핍층의 너비,  $V$ 는 공급전위,  $V_{fb}$ 는 flat-band 전위이고  $L_p$ 는 정공 확산길이이다.

Butler에 의하면<sup>18)</sup> 식 (4)는 공핍층내에서 생긴 운반자들이 모두 광전류에 기여한다는 가정하에, 즉  $\alpha L_p \ll 1$ 에 대해서,  $J/\alpha W_0 q\phi \approx (V - V_{fb})^{\frac{1}{2}}$ 이 되며,  $J - V$ 곡선에서  $J = 0$ 이 될때,  $V = V_{fb}$ 가 되어 onset voltage를 통해서  $V_{fb}$ 를 구할 수 있으며<sup>(20)</sup>, 실제 Kung 등<sup>(21)</sup>은 이와 같은 방법으로  $V_{fb}$ 를 실험적으로

얻어 냈다. 본 실험의 Fig. 1을 보면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가함에도 onset voltage는 거의 변화되지 않았으므로,  $V_{fb}$ 도 거의 변화가 없었다고 할 수 있다. 그러므로 총전류치는  $\alpha, W_0, L_p$ 에 영향을 받게 되는데 본 실험의 Fig. 3에서 광응답의 변화가 없으므로,  $\alpha$ 는 일정하고,  $L_p$ 는 Salvador<sup>(22)</sup>에 의해 보고된 바공핍층너비( $W$ )에 비해 매우 작으므로 총전류치는  $W_0$ 에 의존하게 된다.

한편,

$$W_0 = \left( \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r}{q N_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

여기서,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율,  $\epsilon_r$ 는 유전상수,  $N_d$ 는 도너농도이다.

따라서  $W_0$ 는  $N_d$ 에 의존하게 되며, 공핍층내의 전기장(electric field)은

$$F = (V - V_{fb})^{\frac{1}{2}} / W_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

이므로  $W_0$ 에 의존함을 알 수 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 도너 농도가 증가하며, 어느 정도의 도너 농도증가에 대해서는 식(5)에 의해 공핍층의 폭이 감소하여, 식(6)에 따라 전기장이 증가하므로, 전자-정공쌍들이 효과적으로 분리, 이동되어 광효율이 증가되나, 도너 농도가 더욱 증가할 때는 식(4)에 따라 총전류치가 감소하여 광전류가 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 800°C에서 환원처리한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 광전류-전압특성을 나타낸 그

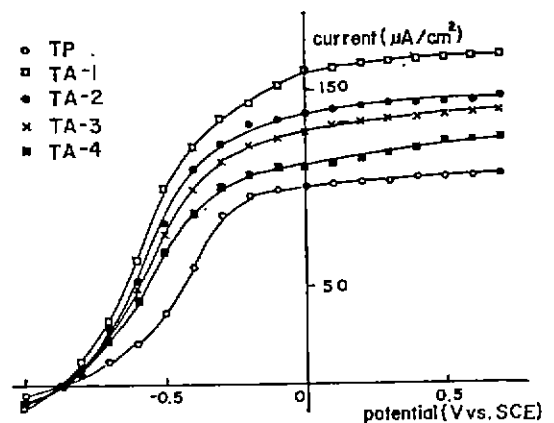


Fig. 2. I-V curves in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 800°C.

립으로서 전조성범위에서, 700°C에서 환원처리한 경우보다 큰 광전류값을 보이며, 0.05 wt %의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 때 가장 큰 광전류를 나타냈다가, 더 이상의 첨가시 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이는 700°C에서 보다 800°C에서 환원처리시, (1) 식에 의해 보다 많은 전자의 생성으로 전반적인 광전류의 증가를 가져왔으나<sup>17)</sup> 더 많은 산소공위의 생성으로 운반자의 이동을 방해하는 trap 작용이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 보다 적은 조성에서부터 작용하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3, 4는 각각 700°C, 800°C에서 환원처리한 TiO<sub>2</sub> 전극의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 광전류-파장특성을 나타낸 것으로서 이때 공급전위는 0V (vs. SCE)로 유지하였으며, 광원의 분광특성에 대해서는 보정하지 않았다. 순수한 TiO<sub>2</sub> 전극이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub> 전극 모두 환원처리 온도에 관계없이 이미 보고된 바 있는 단결정<sup>10)</sup>이나 다결정 TiO<sub>2</sub><sup>11-13)</sup>와 유사하게 TiO<sub>2</sub>의 에너지 띠틈격(∼3.0 eV)에 해당하는 415 nm의 파장치 부근에서 광응답이 시작됨을 알 수 있으며, 이는 또한 Augustinski<sup>14)</sup> 등의 보고와도 일치 한다.

한편, Monnier<sup>15)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub>에 Cr을 첨가한 경우 Cr의 3d궤도와 Ti의 3d궤도간의 상호반응으로 형성된 intermediate level에 의해 500 nm 이상의 파장 영역에서도 전자를 여기 이동시킬 수 있음을 보고하였고, 본 실험실에서 발표한 바 있는 SrTiO<sub>3</sub>에 V를 첨가한 경우<sup>9)</sup>에도, V와 Ti의 3d궤도간의 상호반응으로 광응답이 500 nm 이상까지 이동함을 볼 수 있다.

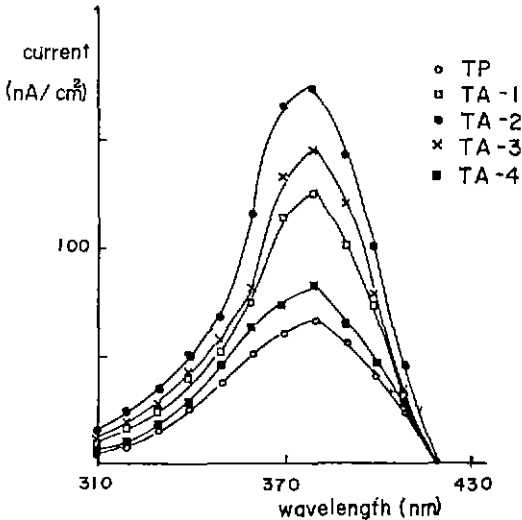


Fig. 3. I - λ curves in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 700°C.

그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub>의 경우는, Al의 3p궤도와 Ti의 3d궤도간의 큰 에너지 준위차이로 상호반응이 일어나기 어려워 intermediate level을 형성치 못하여, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 광응답의 변화는 없었다고 생각된다.

Fig. 5, 6은 각각 700°C, 800°C에서 환원처리한 TiO<sub>2</sub> 전극의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 양자효율-파장특성을 나타낸 것이다. 이때 양자효율은 Fig. 3, 4의 광전류-파장특성을 이용하여, 입사된 photon 수에 대해 외부로 흐르는 전자의 수로서 계산한 것이다. 700°C 환원처리시는 0.1 wt %의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 경우 340 nm의 파장에서 약 3% (V<sub>app.</sub> = 0V vs. SCE)의 양자효율을, 800°C 환원처리시는 0.05 wt %의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 경우, 약 4.2%의 양자효율을 나타내었다.

Fig. 7은 surface roughness에 따른 광변화 특성을 알아보기 위해 준비한 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 surface roughness를 측정할 것이다. 여기서 R<sub>a</sub>는 roughness의 international parameter로서 중간선(mean line)에서 벗어난 정도를 나타낸다.

Fig. 8은 surface roughness에 따른 순수한 TiO<sub>2</sub>

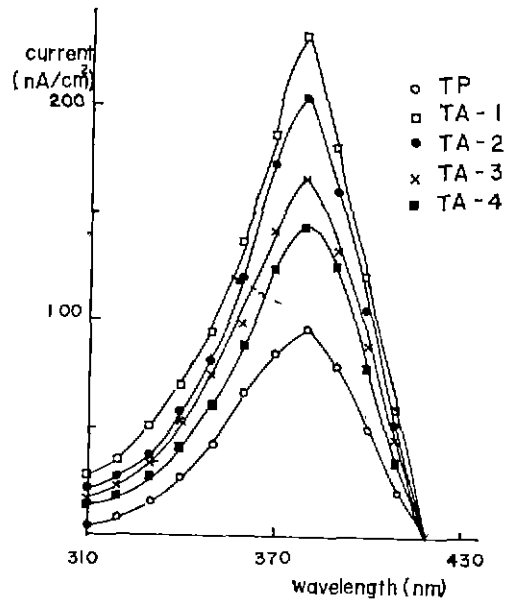


Fig. 4. I - λ curves in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 800°C.

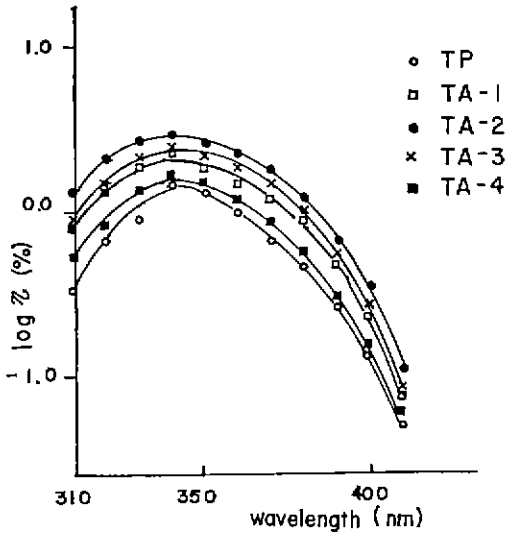


Fig. 5. Quantum efficiency vs. wavelength in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 700°C.

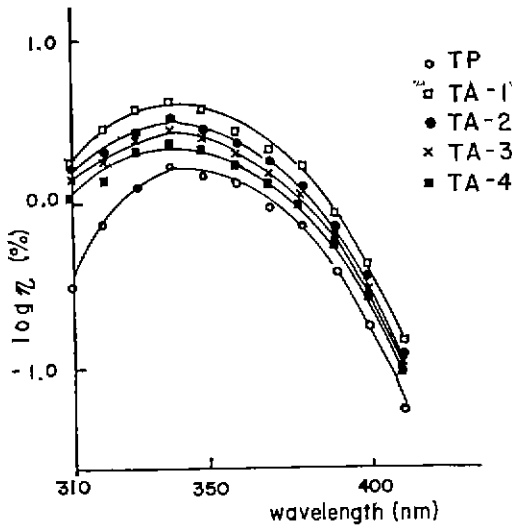


Fig. 6. Quantum efficiency vs. wavelength in undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes reduced in H<sub>2</sub> at 800°C.

세라믹 전극의 광전류-전압특성을 나타낸 것으로서, surface roughness 증가에 따라, 광전류가 증가하는 것을 알 수 있다.

Harris 와 Wilson<sup>11)</sup>은 TiO<sub>2</sub> 단결정 전극의 aging

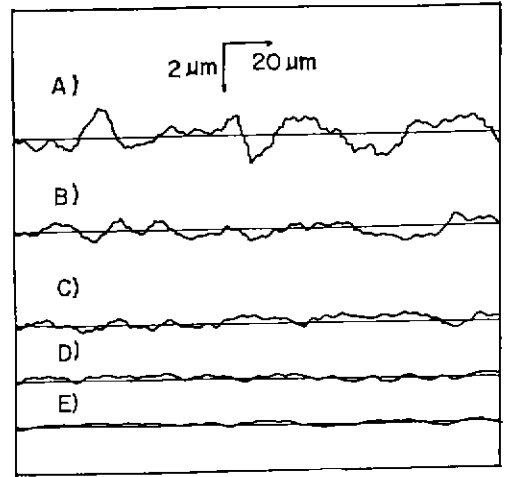


Fig. 7. Surface roughness profiles of TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes polished with ; A) SiC grit no. 180 (Ra = 0.54 μm), B) SiC grit no. 240 (Ra = 0.25 μm), C) SiC grit no. 400 (Ra = 0.136 μm), D) SiC grit no. 600 (Ra = 0.111 μm), E) 0.05 μm γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (Ra = 0.090 μm).

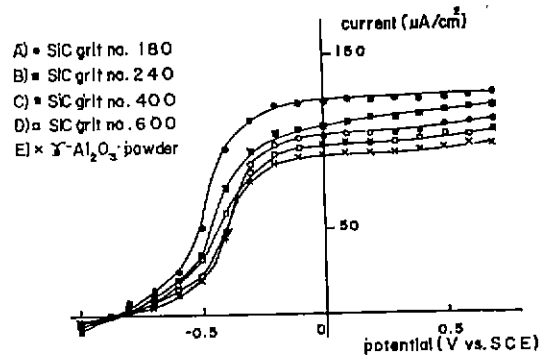


Fig. 8. I-V curves in undoped TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes mechanically polished with A), B), C), D), and E).

효과에 대한 연구에서 surface roughness 증가에 따른 전해질과 전극과의 접촉면적의 증가와 surface porosity의 증가를 보고하였으며 Praet<sup>13)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub> 단결정 전극의 surface를 etching 하였을 때, etching 시간 증가에 따른 급격한 광전류의 증가를 보고하였는데, 그들은 이를 단결정의 cutting 시 생긴 defect에 의해 생성된 surface recombination center가 etching 함에 따라

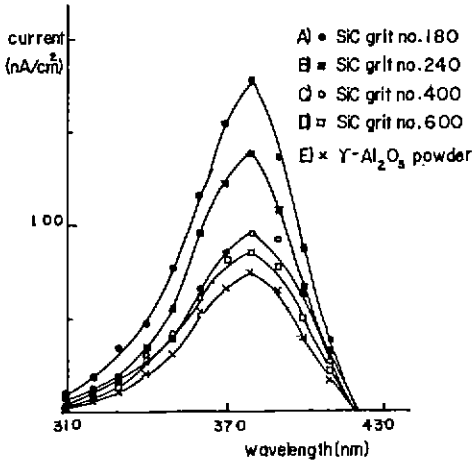


Fig. 9. I- $\lambda$  curves in undoped  $\text{TiO}_2$  ceramic electrodes mechanically polished with A), B), C), D), and E).

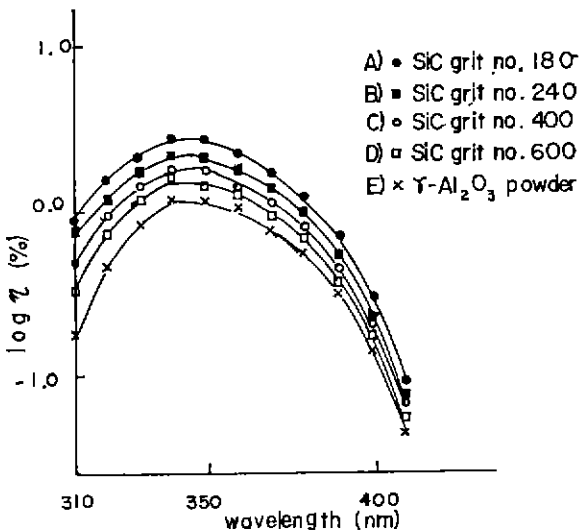


Fig. 10. Quantum efficiency vs. wavelength in undoped  $\text{TiO}_2$  ceramic electrodes mechanically polished with A), B), C), D), and E)

소멸되는 것에 기인한다고 설명하였다. Fig. 8의 결과는 surface roughness 증가에 따라 전극의 유효표면적 (effective surface area)이 커져서, 전극표면에 흡수되는 photon의 양이 많아지고, 전해질과 전극과의 접촉면적이 증가되므로 전극표면에  $\text{OH}^-$  이온이 보다 많이

흡착하게 되어, 양극(anode)에서의 반응을 촉진시켜서 광전류는 증가되었다.<sup>(10)</sup>

Fig. 9, 10은 각각 surface roughness에 따른 순수한  $\text{TiO}_2$  전극의 광전류-파장, 양자효율-파장특성을 나타낸 것으로서, 표면변화에 따른 광응답의 변화는 관찰할 수 없었다. 이는 surface roughness 증가에 따라  $\text{TiO}_2$  띠간격 내에 sub-band gap을 형성시키지 못한 때문이라 생각된다.

#### 4. 결 론

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $\text{TiO}_2$  세라믹 전극의 경우, 700°C 환원처리하는 0.1 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가했을 때까지, 800°C 환원처리하는 0.05 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가했을 때까지, 광전류가 증가하였다가 더 이상 첨가시 감소하였다. 그러나 환원온도와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 관계없이 광응답은 415 nm 부근에서 시작되었다.

2. 환원한  $\text{TiO}_2$  세라믹 전극은 표면이 rough 할수록 광전류가 증가하였으나, 광응답의 변화는 없었다.

#### REFERENCE

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrodes", *Nature*, 238, 37 (1972).
2. L. A. Harris and R. H. Wilson, "Semiconductor for photoelectrolysis", *Ann. Res. Mat. Sci.*, 8, 97 (1978).
3. M. A. Butler, "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode  $\text{WO}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, 48 (5) 1914 (1977).
4. K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes I", *J. Electrochem. Soc.*, 122 (6) 739 (1975).
5. K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes X", *J. Electrochem. Soc.*, 124 (2) 215 (1977).
6. K. H. Yoon and S. O. Yoon, "Photoeffects in polycrystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23 (8) 113 (1984).
7. K. H. Yoon, D. H. Kang, K. H. Kim and J. S. Choi, "Photoeffects due to thickness and dopant ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) in polycrystalline  $\text{TiO}_2$

- electrodes", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25** (1) 93 (1986).
8. K. H. Yoon and J. S. Kim, "Photoelectric behavior of sintered TiO<sub>2</sub> electrodes", *J. Phys. Chem.*, **90** (24) 6488 (1986).
  9. K. H. Yoon and T. H. Kim, "Photoeffects in undoped and doped SrTiO<sub>3</sub> ceramic electrodes", *J. Solid State Chem.*, **67**(2) 359 (1987).
  10. Amal K. Ghosh and H. Paul Maruska, "Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **124** (10) 1516 (1977).
  11. L. A. Harris and R. H. Wilson, "Aging effects in single crystal reduced rutile anodes", *J. Electrochem. Soc.*, **123** (7) 1010 (1976).
  12. M.A. Butler and D. S. Ginsley, "Surface treatment induced sub-band gap photoresponse of GaP photoelectrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **128** (3) 712 (1981).
  13. A. Praet, F. Vanden Kerchove, W. P. Gomes and F. Cardon, "Photoelectrochemical etching of TiO<sub>2</sub> single crystals", *Solar Energy Mat.*, **7**, 481 (1983).
  14. F. P. Koffyberg, "Photoelectrolysis of water on semiconducting oxide electrodes", *J. Can. Cer. Soc.*, **48**, 1 (1979).
  15. R. Slepety's and D. A. Vaughan, "Solid solution of aluminium oxide in rutile titanium dioxide", *J. Phys. Chem.* **73** (7) 2157 (1969).
  16. P. Salvador, "The behavior of aluminium-doped n-TiO<sub>2</sub> electrodes in the photoassisted oxidation of water", *Mat. Res. Bull.*, **15** (9) 1287 (1980).
  17. S. N. Subbarao, Y. H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, "Comparison of the photoelectric properties of the system TiO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub>", *Mat. Res. Bull.*, **13** (12) 1461 (1978).
  18. J. Augustynski, J. Hinden and Chs. Stalder, "Novel semiconducting electrodes for the photosensitized electrolysis of water", *J. Electrochem. Soc.*, **124** (7) 1063 (1977).
  19. A. Monnier and J. Augustynski, "Photoelectrolysis of water; Photoresponses of nickel, chromium and zinc-doped polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127** (7) 1576 (1980).
  20. M. A. Butler and D. S. Ginley, "Review principles of photoelectrochemical, solar energy conversion", *J. Mat. Sci.*, **15**, 1 (1980).
  21. H. H. Kung, H. S. Jarrett, A. W. Sleight, and A. Ferretti, "Semiconducting oxide anodes in photoassisted electrolysis of water", *J. Appl. Phys.*, **48** (6) 2463 (1977).
  22. P. Salvador, "Determination of carrier concentration from photoelectrolysis spectra of semiconducting electrodes", *Solid State Commun.*, **34**, 1, 1 (1980).