

양극산화에 의해 제조된 TiO₂ 전극의 광전기화학적 성질

崔容國* · 李淳起 · 崔圭原[†] · 成正鑾 · 趙奇衡

전남대학교 자연과학대학 화학과

[†] 서울대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 8. 24 접수)

Photo-Electrochemical Properties of TiO₂ Electrodes Prepared by Anodic Oxidation

Yong-Kook Choi*, Soon-Ki Lee, Q-Won Choi[†],

Jeong-Sub Seong, and Ki-Hyung Chjo

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea

[†] Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 24, 1993)

요 약. 티타늄 금속판을 양극산화하여 제조한 TiO₂ 박막을 전극으로 사용하여 1M NaOH 용액에서 광전기화학적 성질을 연구하였다. TiO₂ 전극들의 flatband potential은 대략 -0.8V 정도로 이들 값은 단결정 TiO₂에서 보다 0.2V만큼 양전위 방향으로 이동되어 나타났다. 순환 전압 전류법에 의한 산소의 환원전위는 SCE에 대해 -0.95V 근처에서 나타났으며, 반응은 전체적으로 비가역적으로 진행되었다. 또한 전극의 광전류는 단결정 TiO₂에서 보다 더 단파장에서 나타났으며 전류밀도는 감소되었다.

ABSTRACT. The titanium oxide thin films were prepared by anodic oxidation. The Photo-electrochemical properties of the electrodes were studied in 1M NaOH solution. The flat band potentials of TiO₂ electrodes prepared by anodic oxidation showed around -0.8V and the values were shifted 0.2V to the positive potential direction that of single crystal TiO₂. Reduction potential of oxygen by cyclic voltammetry showed around -0.95V vs. SCE and these reactions were processed totally irreversible. The photocurrent of electrodes were showed shorter wavelength than that of single crystal TiO₂ and its current density decreased.

서 론

전해질 용액속에 염화은 전극을 담그고 반대전극과 연결하여 빛을 쬐이면 광전류가 발생하는 연구 결과가 Becquerel¹에 의하여 처음 보고되었다. Brattain과 Garret²가 반도체 전극의 표면에서 일어나는 화학반응들의 전극표면에 빛을 쬐여주거나 전극의 반도체 특성을 조정함으로써 어떻게 영향을 받는가를 설명한 아래 태양에너지를 화학에너지 및 전기 에너지로 변화시키기 위하여 반도체 물질들에 대한 전기화학적 연구가 이루어져 왔다³⁻¹⁹. 특히 TiO₂와 SrTiO₃는 전해질 용액에서 화학적으로 상당히 안정하기 때문에 많은 연구자들에게 관심을 끌어들

다²⁰⁻³².

Ghosh와 그의 공동연구자³³는 TiO₂ 단결정에 알루미늄 및 크롬을 담지시킨 반도체 물질을 전극으로 사용하여 이들의 광전기 분해에 대한 연구를 시도한 바 있으며, Kim 등²⁵은 Ti 금속을 수증기 산화하여 TiO_{2-x} 박막을 제조하여 UV-visible 영역에서 이들 전극의 광전기적 성질을 조사한 바 있다. Choi 등³⁴은 Ti 금속판을 공기 중에서 산화시켜 만든 TiO₂ 박막에 백금을 담지시킨 후 이들 전극의 광전기화학적 성질을 규명하였다.

Bard와 그의 공동연구자^{35,36}들은 단결정 TiO₂를 작업전극으로 사용하여 비수용액 상태에서 benzo-

quinone과 같은 여러 전기활성물질들의 산화 환원 상태를 관찰하였다.

Morisaki와 그의 공동연구자들²³은 TiO₂ 전극에서 산소의 환원반응을 연구한 바 있으며, Parkinson 등²⁷은 여러가지 pH 용액에서 순환 전압 전류법과 회전 원판 전극법을 이용하여 산소의 환원 전류를 측정하였으며 이들 결과로부터 1M KOH 용액에서 산소의 환원 반응 메커니즘은 4전자 반응으로 진행한다고 보고하였다.

본 연구에서는 여러 조건에서 양극산화법에 의해 TiO₂ 박막을 제조하여 1M NaOH 용액속에서 이들의 전기화학적 성질을 측정하여 수증기 산화법에 의해 제조된 시료 및 단결정 TiO₂ 전극과 비교하고자 한다. 또한 순환 전압 전류법으로부터 산소의 환원에 관련된 확산계수와 반응속도상수들을 구하고자 한다.

실 험

양극산화에 의한 TiO₂ 박막의 제조. 본 연구에서 사용한 TiO₂ 박막 성장용 기판은 순도가 99.999%이고, 두께가 0.1 cm인 일본 Nilaco 회사제를 1×1 cm² 크기로 절단하여 표면을 No. 1200의 Abrasive paper로 잘 연마한 다음 polishing용 용단이 부착된 Automatic crystal polisher(Model DS-701G, Jasco, Japan)에서 0.1 μm 크기의 Al₂O₃ 가루로 연마하였다. Ti-sheet는 약 5분 동안 CP₄ 용액(HNO₃ 50 ml, glacial acetic acid 30 ml, HF 30 ml)와 2~3방울의 브롬수 혼합용액에 담귀 etching한 후 이차 증류수로 씻고 증류된 isopropyl alcohol로 씻어 50°C로 유지된 진공건조기속에서 말려 양극산화용으로 사용하였다.

Ti-sheet의 양극산화를 위한 시약은 일본 WAKO 제 특급시약을 사용하여 일차 증류수에 KMnO₄를 가하여 증류한 이차 증류수로 1M CH₃COOH 용액과 0.2M(NH₄)₂HPO₄ 용액을 제조하여 사용하였다.

양극산화 후 증가된 무게의 양을 Shimadzu L-SM semimicro-balance(10⁻⁷ g 감도)를 사용하여 측정하였고, 산화에 의한 TiO₂ 박막의 두께는 증가된 무게로부터 TiO₂의 밀도가 4.26 g/cm³임을 이용하여 계산하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 TiO₂ 박막의

반대쪽면인 Ti면에 Ag-paste로 전선을 부착시키고 그 위를 epoxy로 절연시켜 전극으로 사용하였다.

TiO₂ 전극의 Capacitance 측정. TiO₂ 전극에 가해진 전극 전위에 따라 capacitance를 측정하면 Mott-Schottky plot로부터 flat band potential(V_{fb}) 및 donor density(N_D)를 구할 수 있다.

본 실험에서는 질소로 포화된 1M NaOH 용액에서 직접 제작한 potentiostat를 이용해 SCE에 대한 전극 전위를 변화시키면서 Hewlett-Packard 4205B Universal Bridge(at 1 KHz)로 capacitance를 측정하였다.

순환 전압 전류곡선 측정. 순환 전압 전류(CV) 측정은 삼전극법(three-electrode system)을 사용하였다. 기준전극으로는 SCE, 작업전극으로는 TiO₂ 박막(Geometric area; 0.5 cm²)을 그리고 보조전극으로는 백금전극을 사용하였다. 전기화학 실험에 필요한 일정전위기(potentiostat)는 본 실험실에서 제작한 것을 사용하였으며, 순환 전압 전류곡선은 Graphtec WX 4301 X-Y recorder에 기록하였다. 전해질 용액은 1M NaOH를 사용하였으며, 잔류전류를 측정하기 위하여 용액속의 질소를, 산소의 환원전류를 측정하기 위해서는 공기를 포화시켜 사용하였다.

광전류 측정. TiO₂ 전극들에 대한 광전류는 전보²⁸와 같은 장치를 이용하여 1M NaOH 용액이 담긴 아크릴판으로 제작한 전해조에 공기를 흘려주어 전극표면이 계속적으로 신선한 전해액으로 씻어지는 상태에서 측정하였다. 이때 전해조의 한쪽면은 석영창을 부착시켜 TiO₂ 전극표면에 직접 광이 조사되도록 하였다. 단색광기는 300 nm에서 blaze된 Baush and Lomb high intensity 단색광기를, slit는 A(slit 폭: entrance=5.36 mm, exit=3.00 mm)를 사용하였고, 광원으로는 Oriol 850 Xe-lamp(150 W)를 사용하였다. SCE에 대한 용액속의 전극전위는 일정전위기로 조정하였으며 광전류는 X-Y recorder에 기록하였다.

결과 및 고찰

TiO₂ 양극산화 장치를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 양극산화 cell은 Teflon으로 제작하였고 백금을 음극으로 사용하였다. 화학적으로 불

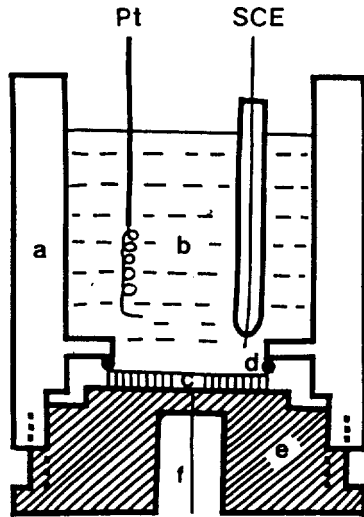


Fig. 1. Apparatus of anodic oxidation; (a) teflon cell, (b) electrolyte, (c) Ti-sheet, (d) O-ring, (e) brass, and (f) Cu wire.

활성인 O-ring을 brass와 Ti-sheet를 사이에 끼워 넣어 Ti-sheet의 한쪽면과 접촉하고 있는 brass에 도선을 연결함으로써 Ti 금속이 양극으로 작용하도록 하였다. 여기에 전해질 용액을 넣어 온도를 일정하게 유지시킨 후 일정전류기로 두 전극 사이에 일정한 전류가 흐르도록 조절하였다. 백금(음극)과 Ti(양극) 사이에 SCE를 삽입하여 Ti의 양극산화에 의한 voltage 증가를 시간의 함수로 기록하여 TiO_2 박막을 제조(실제로는 두께가 너무 얇아 측정하기가 어려워 본 실험에서는 무게 증가량에 따라 두께를 계산하였으며, 박막의 두께는 $2000\sim 3000\text{ \AA}$ 정도였다)하였으며, 시간에 따른 voltage 변화를 대표적인 예로 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 실험조건에서는 대략 20 V보다 낮은 voltage에서 뚜렷하지 않은 breakdown을 나타내며, 일반적으로 전류밀도가 증가할수록 breakdown voltage가 애매하게 나타났다. Breakdown voltage 이후에도 더 높은 voltage까지 산화 피막의 성장이 계속됨을 볼 수 있는데 이는 무정형 산화물 피막의 breakdown과 더불어 결정성 산화물 피막의 성장이 계속되기 때문이라 생각된다. 이것은 티타늄의 경우 breakdown voltage에 도달하기 전까지는 양극 피막은 무정형이라고 가정한 Dyer와 Leach³⁹의 가정과도 일치하

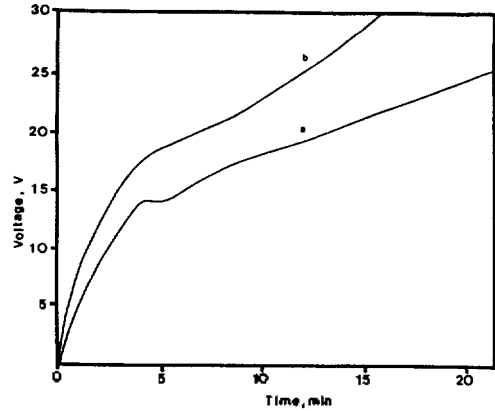


Fig. 2. Anodic oxidation of titanium in 1 M CH_3COOH at a constant current density of 1.46 mA/cm^2 (a) and 2.92 mA/cm^2 (b). Solution temperature was 25°C.

였다.

전형적인 valve 금속인 Al과 Ta의 경우는 breakdown voltage가 통과한 전류밀도에 무관하며, breakdown은 보통 고정된 전하량을 통과한 후나 주어진 두께에 이를 때에 일어난다고 보고된^{40,41} 바 있으며 N_D 의 경우에는 온도가 증가할수록 무정형 산화 피막에 뒤따라 결정화가 빨리 시작됨으로써 breakdown voltage가 낮아진다는 것이 보고되어 있으나⁴² 같은 valve 금속이라고 생각되는 Ti의 경우 본 실험조건에서 breakdown에 대한 뚜렷한 변화를 볼 수가 없었다.

1 M NaOH 용액속에서 외부로부터 가해진 전극 전위에 따라 측정된 TiO_2 전극의 capacitance 값들을 다음과 같은 Mott-Schottky 식⁴³에 따라 V에 대해 $1/C_{sc}^2$ 을 도시하면 이들 직선의 기울기로부터 donor의 농도(N_D)를, Y축에 대한 절편으로부터 flat band potential(V_B)를 구할 수 있다.

$$1/C_{sc}^2 = 2/(\epsilon_{sc}\epsilon_0 e N_D) - (\phi_{sc} - kT/e) \quad (1)$$

C_{sc} : space charge capacitance per unit area, e : electrostatic charge, ϵ_{sc} : dielectric constant ($\text{TiO}_2 \approx 100$ ³⁹), ϵ_0 : vacuum permittivity, ϕ_{sc} : potential drop in the space charge ($V - V_B$), V : applied potential, V_B : flat band potential, N_D : donor concentration.

식 (1)에 따른 Mott-Schottky plot를 Fig. 3에 나

타냈고 직선의 기울기와 Y축 절편으로부터 얻은 V_b 와 N_D 값을 Table 1에 나타냈다. Table 1의 V_b 나 N_D 값들에서 볼 수 있듯이 양극산화에 의한 TiO₂

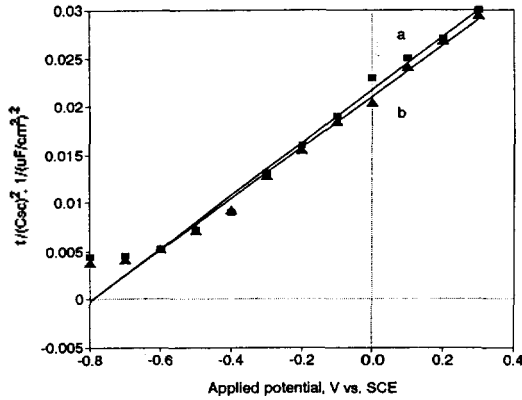


Fig. 3. Mott-Schottky plots of TiO₂ electrode prepared by anodic oxidation at 25°C. Constant current density for anodic oxidation were 2.92 mA/cm² (a) and 1.46 mA/cm² (b) in 1M CH₃COOH.

박막 전극들은 시료 제조 조건에 따라 뚜렷이 구별 지을 수 있는 한계를 나타내지 못하고 있음을 볼 수 있다. 또한 시료의 V_b 값들이 단결정 TiO₂에서 보다 0.2 V만큼 더 양전위 값으로 주어졌고, donor 농도 (N_D)값들이 10¹⁷ 정도의 값으로 상당히 작게 나타나는 것으로 보아 본 실험 조건에서 제조된 TiO₂ 전극은 단결정 TiO₂와 같은 성질을 갖지 못함을 알 수 있다.

질소가 포화된 1M NaOH 용액에서 TiO₂ 전극의 표면 현상에 의한 전류전류를 Fig. 4의 a)에, 공기 포화된 용액에서 산소의 환원에 의한 전류를 Fig. 4의 b)에 나타냈다. Fig. 4의 b)에서 볼 수 있듯이 산소의 환원에 의한 최대 전류 봉우리는 flat band potential보다 더 양전위에서 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 Parkinson 등³⁷이 단결정 TiO₂ 전극에서 산소의 환원전류 측정으로부터 얻은 결과와 일치하고 있다. 그러나 순환 전압 전류곡선의 최대 전류밀도는 단결정 TiO₂ 전극에서 보다 훨씬 더 작게 나타나며,

Table 1. Donor density (N_D) and flat band potential (V_b) of TiO₂ thin film prepared by anodic oxidation

Condition of sample preparation			N_D, cm^{-3}	V_b, V	
Electrolyte	Temperature (°C)	Current density, mA/cm ²		a	b
1M CH ₃ COOH	25	1.4	5.53 × 10 ¹⁷	-0.78	-0.79
		2.1	6.38 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.78
		2.9	7.26 × 10 ¹⁷	-0.79	-0.77
		3.6	4.62 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.78
		4.3	3.45 × 10 ¹⁷	-0.75	-0.76
	40	1.4	2.80 × 10 ¹⁷	-0.77	-0.78
		2.1	7.38 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.75
		2.9	4.65 × 10 ¹⁷	-0.77	-0.74
		3.6	3.57 × 10 ¹⁷	-0.73	-0.76
		4.3	3.90 × 10 ¹⁷	-0.78	-0.75
0.2M (NH ₄) ₂ HPO ₄	25	1.4	4.26 × 10 ¹⁷	-0.78	-0.77
		2.1	1.75 × 10 ¹⁷	-0.78	-0.79
		2.9	1.63 × 10 ¹⁷	-0.79	-0.75
		3.6	1.45 × 10 ¹⁷	-0.77	-0.78
		4.3	2.46 × 10 ¹⁷	-0.77	-0.76
	40	1.4	3.75 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.74
		2.1	1.78 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.77
		2.9	4.23 × 10 ¹⁷	-0.74	-0.76
		3.6	4.82 × 10 ¹⁷	-0.77	-0.75
		4.3	4.17 × 10 ¹⁷	-0.76	-0.75

*Flat band potentials obtained from Mott-Schottky plots, *Flat band potentials obtained from Butler plots.

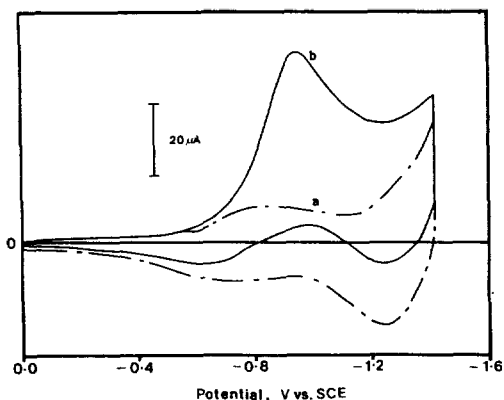


Fig. 4. Cyclic voltammograms recorded for the TiO_2 electrode prepared by anodic oxidation at 25°C in N_2 gas saturated solution (a) and air saturated solution (b). Constant current density for anodic oxidation was 1.46 mA/cm^2 in $1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$. Scan rate was 20 mV/s .

환원전위도 더 양전위 방향에서 나타나는 것으로 보아 앞에서 지적한 바와 같이 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 전극은 결정성 산화물 피막이 충분히 성장하지 못함을 나타내고 있다.

잔류 전류를 보정한 산소의 환원 전류를 주사속도의 변화에 따라 측정하였으며, 이들을 Fig. 5에 나타냈다. 주사속도가 빠를수록 산소의 환원전류(i_p)는 증가하였으며 환원전위(E_p)는 더욱 음의 전위로 이동하였다. 또한 이들 반응 과정에서 최대 환원전류에 대응하는 환원전위는 SCE에 대한 표준 전극 전위보다 훨씬 더 음전위에서 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과들로 미루어 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적(totally irreversible reaction)으로 이루어지는 반응이 진행된다고 볼 수 있다. 잔류 전류를 보정한 산소의 환원전류 i_p 를 다음과 같은 식 (2)에 따라서 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

여기서 i_p 는 산소의 환원전류, n 은 반응에 관여한 전자수, α 는 이전 계수, n_a 는 반응속도 결정단계에 관여된 전자수, A 는 TiO_2 전극의 면적, C_0^* 는 산소의 바탕농도, D_0 는 산소의 확산계수(cm^2/s), 그리고 v 는 주사속도를 나타낸다. $v^{1/2}$ 에 따른 환원전류 i_p 가 직

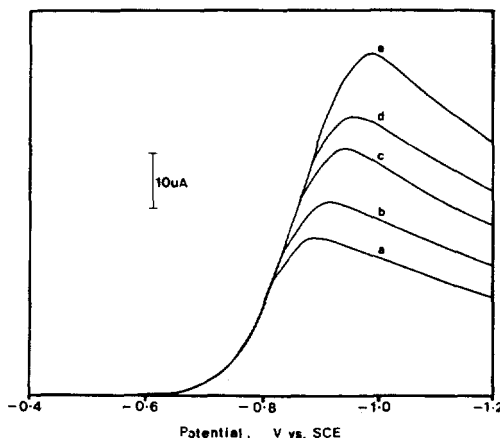


Fig. 5. Background compensated voltammograms recorded for anodic oxidation TiO_2 electrode in 1 M NaOH solution. Scan rate was (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, and (e) 50 mV/s , respectively.

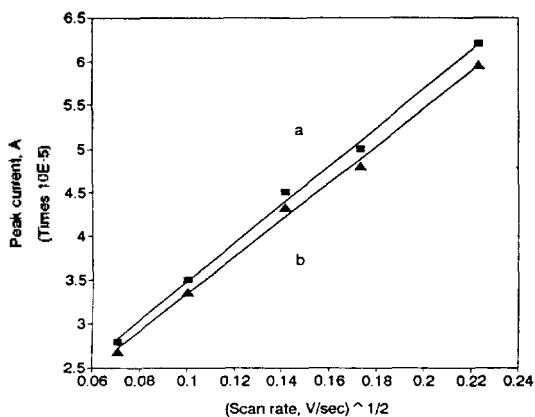


Fig. 6. Plots of peak current vs. $v^{1/2}$. Constant current density for anodic oxidation were 1.46 mA/cm^2 (a) and 2.92 mA/cm^2 (b) in $1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ at 25°C .

선으로 주어지는 것으로 보아 TiO_2 전극에서 진행되는 산소의 환원반응은 확산제거적인 반응이 진행된다고 본다⁴⁴. 또한 다음과 같은 식 (3)으로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시하여 Fig. 7에 나타냈다.

$$i_p = 0.227 n F A C_0^* k^0 \exp[-(\alpha n_a F / RT)(E_p - E^0)] \quad (3)$$

여기서 k^0 는 교환 속도상수(cm/s), 그리고 E^0 는 산소의 형식전위를 나타낸다. 식 (2)에 따라 도시한 Fig. 7의 직선의 기울기로부터 반응속도론적 인자(kinetic parameter) αn_a 을 얻을 수 있다. 이로부터 얻은

an_0 를 Fig. 6의 직선의 기울기에 대입하면 산소의 환원반응에 관한 전자수를 4로 간주할 때^{37,45} 확산계수 D_0 를 구할 수 있다. 또한 1 M NaOH 용액에 용해되는 산소의 용해도를 고려한 C_0^* 는 0.17 mM⁴⁶이었으며 이 값을 Fig. 7로부터 얻은 Y축 절편 0.227 $nFAC_0^*k^0$ 에 대입하여 k^0 를 구할 수 있다. 이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들을 Table 2에 나타냈다. 이들 결과에서 볼 수 있듯이 D_0 , an_0 , 및 k^0 는 전극의 제조 방법 및 제조 온도 조건에 무관하게 실험적 오차내에서 일정한 값으로 주어짐을 볼 수 있다.

UV 영역에서 광전류를 측정하여 Fig. 8에 나타냈

다. 전보⁴⁷에서 보고한 바와 같이 수증기 산화에 의해 제조된 TiO₂ 전극과 단결정 TiO₂ 전극에서 최대 광전류는 330 nm 근처에서 나타남을 보고한 바 있다. 그러나 Fig. 8의 (a)에 나타낸 바와 같이 양극산화에 의해 제조(constant current density: 1.46 mA/cm², 전해질 용액: 25°C로 유지된 1 M CH₃COOH 용액)된 TiO₂ 전극에서는 이보다 더 단파장인 300 nm 근처에서 최대 광전류 peak이 나타났으며, 전류밀도도 더 낮은 값으로 주어졌다. 또한 Fig. 9에 나타낸 Visible 영역에서의 광전류 측정 결과에서도 수증기 산화에 의해 제조된 TiO₂의 경우(Fig. 9(b))에는 3개의 peak가 뚜렷이 나타나나 양극산화에 의한 TiO₂ 전극의 경우 최대 광전류 peak을 구분할 수 없을 정도이고, 광전류 밀도도 상당히 낮게 나타남을 볼 수

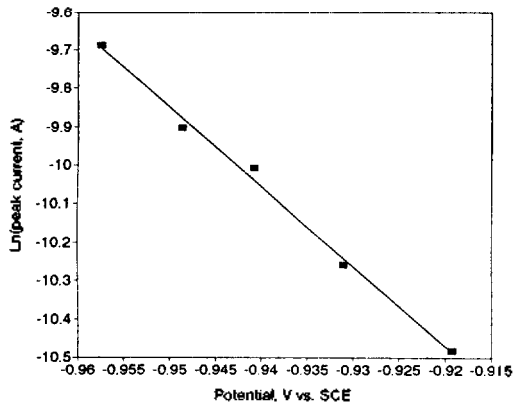


Fig. 7. Plot of $\ln(i_p)$ vs. E_p . Constant current density for anodic oxidation were 1.46 mA/cm² in 1 M CH₃COOH at 25°C.

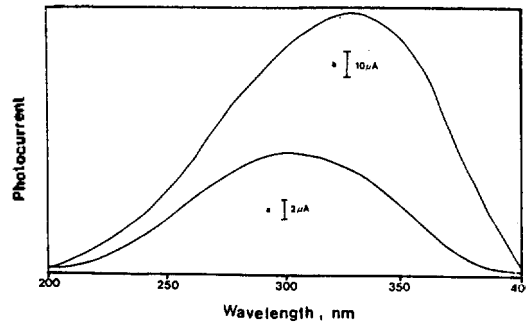


Fig. 8. Photocurrents observed at UV-region in 1 M NaOH solution for a TiO₂ electrode prepared by anodic oxidation at 25°C (a) and water vapor oxidation for 5 min at 900°C (b).

Table 2. Electrokinetic parameters for oxygen reduction of TiO₂ thin film prepared by anodic oxidation

Electrolyte	Constant current density mA/cm ²	Temperature (°C)	an_0	K^0 , cm/s	D^0 , cm ² /s
1 M CH ₃ COOH	1.56	25	0.42	4.2×10^{-9}	1.8×10^{-5}
		40	0.37	1.7×10^{-9}	2.1×10^{-5}
	2.92	25	0.40	2.8×10^{-9}	1.9×10^{-5}
		40	0.40	3.5×10^{-9}	2.2×10^{-5}
	4.39	25	0.37	6.1×10^{-9}	1.9×10^{-5}
		40	0.38	2.7×10^{-9}	2.3×10^{-5}
0.2 M (NH ₄) ₂ HPO ₄	1.46	25	0.39	2.1×10^{-9}	2.2×10^{-5}
		40	0.38	3.8×10^{-9}	1.9×10^{-5}
	2.92	25	0.42	4.1×10^{-9}	1.9×10^{-5}
		40	0.39	1.9×10^{-9}	2.0×10^{-5}
	4.39	25	0.38	2.6×10^{-9}	2.1×10^{-5}
		40	0.34	2.6×10^{-9}	1.9×10^{-5}

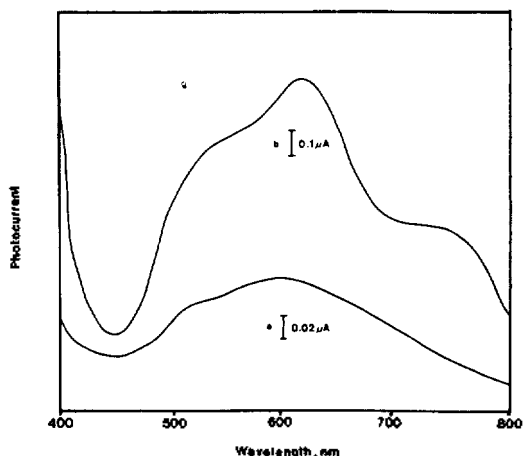


Fig. 9. Photocurrents observed at Vis-region in 1M NaOH solution for a TiO₂ electrode prepared by anodic oxidation at 25°C (a) and water vapor oxidation for 5 min at 900°C (b).

있다. 이와 같이 양극산화에 의해서 제조한 TiO₂ 전극의 광전류 밀도가 단결정 TiO₂나 수증기 산화에 의해 제조된 TiO₂보다 다소 작게 나타나는 이유는 양극산화에 의해서 제조된 전극이 결정형이라기 보다는 오히려 무정형에 가깝기 때문이라 생각되며, 광전극으로 사용하기 위해서는 결정화를 시킬 필요가 있다고 생각한다.

Mott-Schottky plot으로부터 얻은 V_{fb} 값이 타당한지를 알아보기 위해 TiO₂ 전극 전위의 변화에 따른 광전류를 측정하여 V_{fb} 값을 추정하였다. 앞서 설명한 바와 같이 TiO₂ 전극에 광을 조사했을 때 300 nm 근처에서 나타나는 광전류 peak는 외부로부터 전극에 가해진 전위가 음으로 갈수록 점점 작아져 -0.8 V 근처에서는 거의 나타나지 않았다(not shown). 반도체 전극과 전해질 사이의 Schottky model에 의한 광전류 밀도와 전극 전위와의 관계식은 Butler⁴⁸에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$V - V_{fb} = (I_{ph}/e\phi_0\alpha w_0)^2 \quad (4)$$

I_{ph} : photocurrent density, e : charge transferred per ion, α : optical absorption coefficient, ϕ_0 : incident photon flux, w_0 : depletion layer width, V_{fb} : flat band potential.

용액속의 전극 전위에 따라 양극산화에 의해 제조

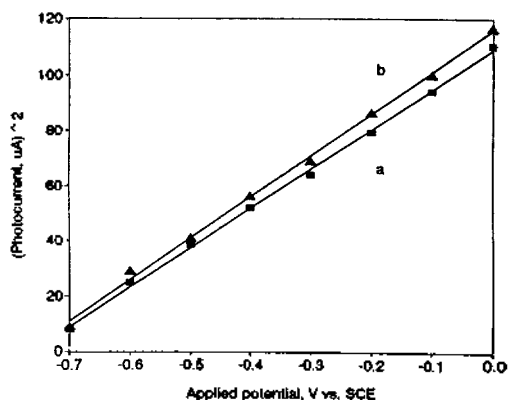


Fig. 10. Plot of (photocurrent)² vs. applied potential for a TiO₂ electrode prepared by anodic oxidation at 25°C.

(constant current density: 1.46 mA/cm², 전해질 용액: 25°C로 유지된 1M CH₃COOH 용액)된 TiO_{2-x} 전극의 광전류를 측정하였으며 300 nm 근처에서 나타나는 최대 광전류 값을 식 (4)에 따라 전류밀도 (I_{ph})²에 대해서 V 를 도식하여 Fig. 10에 나타냈다. (I_{ph})²와 $(V - V_{fb})$ 사이에 좋은 직선관계가 성립함을 알 수 있고 (I_{ph})²=0일 때 $V = V_{fb}$ 인 관계로부터 얻은 V_{fb} 를 Table 1에 나타냈다. Table 1에 나타낸 바와 같이 Mott-Schottky plot에 의한 V_{fb} 값은 Butler plot에 의한 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 이상과 같은 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

결론

1. 양극산화에 의해 제조된 TiO₂ 전극의 V_{fb} 는 -0.9 V vs. SCE 근처의 값으로 단결정 TiO₂나 수증기 산화에 의해 제조된 시료보다 약 0.2 V 정도 양전위 값으로 주어졌다.

2. 순환 전압 전류법에 의해 추정된 산소의 환원 반응에 대한 반응 속도론적 인자들은 본 실험에서 양극산화에 사용한 전해질 용액 및 온도 변화에 따라 그다지 큰 영향을 받지 않았다.

3. TiO₂ 전극을 photo-anode로 사용하여 UV-영역에서 광전류를 측정할 경우 양극산화에 의한 전극에서는 단결정 TiO₂나 수증기 산화에 의해 제조된 TiO₂ 전극에서 보다 약 30 nm만큼 단파장쪽으로

이동되어 300 nm 근처에서 나타났으며 전류밀도도 감소되어 나타났다.

4. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 양극산화에 의해 제조된 TiO₂ 전극들은 단결정 TiO₂와 다소 다른 성질을 갖는다고 볼 수 있으며 광전극으로 사용하기 위해서는 결정화를 시켜야 한다고 생각한다.

인 용 문 헌

1. E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci.*, **9**, 561 (1839).
2. W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, *Bell Syst. Tech. J.*, **34**, 129 (1955).
3. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
4. M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Elli, D. L. Morse, and A. Linz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **72**, 1518 (1975).
5. K. L. Hardee and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 739 (1975).
6. A. J. Nozik, *Nature (London)*, **257**, 383 (1975).
7. J. G. Mavroides, D. I. Tchernev, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1023 (1975).
8. M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, and D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
9. J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 241 (1976).
10. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1325 (1976).
11. J. H. Kennedy and K. W. Frese, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1683 (1976).
12. M. S. Wrighton, D. L. Morse, A. B. Ellis, D. S. G. Inley, and H. B. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 44 (1976).
13. R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505 (1960).
14. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1635 (1976).
15. W. W. Anderson and Y. G. Chai, *Energy Convers.*, **25**, 85 (1976).
16. R. A. L. Vanden Berghe, and W. P. Gomes, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **76**, 481 (1972).
17. H. Yoneyama, H. Sakamoto, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **20**, 341 (1975).
18. A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 150 (1976).
19. R. M. Candea, M. Kastner, R. Goodman, and N. Hickok, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2734 (1976).
20. Y. Matsumoto, T. Shimizu, and E. Sato, *Electrochim. Acta*, **27**, 419 (1982).
21. K. J. Harting and H. Getoff, *Int. J. Hydrogen Energy*, **8**, 603 (1983).
22. D. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 236 (1983).
23. H. Morisaki, M. Hariya, and K. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 7 (1977).
24. F. Decker, J. F. Juliano, and M. Abramovich, *ibid.*, **35**, 397 (1979).
25. W. T. Kim, C. H. Choe, and Q. W. Choi, *ibid.*, **39**, 61 (1981).
26. B. H. Chen and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3534 (1982).
27. N. Zaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, and R. Mercier, *ibid.*, **90**, 2733 (1986).
28. D. Tafalla and P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 225 (1987).
29. D. Niel Furlong and D. Wells, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1922 (1985).
30. K. Kong, H. Yoneyama, and H. Tamura, *ibid.*, **84**, 1705 (1980).
31. H. Al-Ekabi and N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726 (1988).
32. J. Pacheco, M. Prairie, and L. Yellowhorse, Solar Engineering-1991, The Am. Soc. of Mechanical Engineers, United Engineering Center, New York, 1991.
33. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1516 (1977).
34. Y. K. Choi, S. S. Seo, K. H. Chjo, Q. W. Choi, and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1803 (1992).
35. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7427 (1975).
36. R. N. Noufi, P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 246 (1978).
37. B. Parkinson, F. Decker, J. F. Juliano, and M. Abramovich, and H. C. Chagas, *Electrochim. Acta*, **25**, 521 (1980).
38. Q. W. Choi, C. H. Choi, K. H. Chjo, and Y. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 4 (1985).
39. C. K. Dyer and J. S. L. Leach, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1032 (1978).
40. J. Yahalom and T. P. Hcan, *Electrochem. Acta*, **15**, 877 (1970).
41. J. Zahari and J. Yahalom, *ibid.*, **16**, 89 (1971).

42. D. M. Lakhiani and L. L. Shreir, *Nature*, **183**, 49 (1960).
43. Yu. V. Pleskov, "Solar Energy Conversion-A Photoelectrochemical Approach", Springer-Verlag, Berlin, 1990.
44. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 6, Wiley, New York, 1980.
45. J. F. Juliano, F. Decker, R. Brenzikofer, and M. Abramovich, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2067 (1980).
46. D. R. Lide, Editor, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
47. Y. K. Choi, K. H. Chjo, Q. W. Choi, J. K. Oh, and J. S. Seong, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**, 549 (1993).
48. M. A. Butler, *Appl. Phys.*, **48**, 1914 (1976).