

Ti-Bi 합금 위에 형성된 산화티타늄 피막의 광 전기분해시 에너지밴드와 안정성에 관한 연구

박성용 · 조병원 · 윤경석
한국과학기술연구원 화공연구부
서울 청량 P. O. BOX 131

A Study on Energy Band Change and Stability in Photoelectrolysis by Use of Titanium Oxide Films on Ti-Bi Alloy

Seong-Yong Park, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun
Chemical Engineering Div., KIST
P. O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 136-791 Korea

Abstracts : Ti-Bi alloy was prepared by arc melting of appropriate amounts of titanium and bismuth powder. The photocurrent (I_{ph}) of Ti-Bi oxide electrode was increased with the increase of Bi content, up to 10wt%. The maximum I_{ph} showed 7.6mA/cm² at V=0.5V vs. SCE. The band gap energy of Ti-Bi oxide electrode was observed to 3.0~2.87eV. Surface barrier (V_s) of Ti-10Bi oxide electrode showed maximum value(1.08V) but didn't exceed 1.23V, then it was impossible to run H₂ generation without any other energy sources other than the light. Ti-Bi oxide electrode was found to be quite stable under alkaline solution and showed no signs of photodecomposition.

1. 서론

산화물 반도체 전극인 TiO₂는 물을 광 전기분해하여 수소를 발생시키기 위한 양극으로 널리 사용되어지고 있다. TiO₂는 띠틈간 에너지가 3.0eV로 태양광 중에 400nm이하의 파장만을 흡수 할 수 있으므로 태양에너지 변환효율이 1% 이하로 작은 값을 갖는다. 즉 태양복사광선은 310~1100nm사이이며 특히 400nm이

이하의 파장은 전체 태양광의 약 3%¹⁾에 불과하기 때문에 태양 에너지를 보다 많이 이용하기 위해서는 띠틈간 에너지가 작은 반도체를 사용하여야 한다. 그러나 띠틈간 에너지가 작은 반도체 전극은 광 전기분해시 수용액에서의 안정성이 없으므로 광전기 분해의 전극으로 이용할 수 없다. 한편 TiO₂의 태양에너지 변환 효율이 작은 문제를 해결할 목적으로 이 물질을 도핑하는 방법이 널리 연구되어졌다. 그 중에서도 TiO₂-NbO₂²⁾와

같이 혼합 산화물을 형성시켜 티타늄의 에너지 밴드를 변화시켜 태양 에너지 변환효율을 증가시키는 방법이 연구되었으며 또한 혼합 산화물을 형성시키는 방법으로 티타늄 합금을 산화시킨 전극을 광 전기분해에 사용하여 태양 에너지 변환효율을 향상시키는 연구가 진행되었다. 그 중에서 Ti-Al-V 합금을 산화시킨 전극의 띠간 에너지가 감소 하였으며 플랫-밴드 전위가 변화되었다는 보고가 있었다³⁾. 그 외에도 Ti-Ni, Ti-Bi, Ti-Ga 합금을 산화시켜 제조한 산화 티타늄 전극의 에너지 변환효율이 2~4%로 향상되었다는 연구결과가 있었다⁴⁾. 그러나 이와같이 에너지 변환효율이 향상되었다 하더라도 태양에너지만을 이용하여 물을 분해할 수 있는지의 여부는 TiO₂ 전극의 에너지 밴드의 위치에 의존하며 또한 이 에너지 밴드의 위치가 광 전기분해시 전극의 안정성을 좌우하는 요인이 된다. 따라서 본 연구에서는 Ti-Bi 합금을 산화시킨 전극의 에너지 밴드와 전극의 안정성에 관한 특성을 살펴보았다.

2. 실험

Ti-Bi 산화티타늄 합금을 제조하기 위하여 Ti 분말 (Aldrich Co., 99.9%)에 Bi 분말 (Rare Metallic Co., 99.9999%)을 무게비로 1%, 5%, 10%, 15%, 20%로 혼합한 분말을 원판형의 펠렛으로 성형하여 아르곤 분위기의 아크로에서 용융시켰으며 균일한 조성의 합금을 만들기 위해 3번이상 재용융하였다. 이렇게 하여 제조된 티타늄 합금은 이전의 연구에서 제조한 것과 같은 방법을 사용하여 산화 티타늄 전극을 제조하였다⁵⁾.

광 전기분해시 광원은 150W의 제논램프를 사용하였으며 광 전류측정은 Potentiostat(EG & G M273)을 컴퓨터와 연결하여 측정하였다. 전위의 주사는 -1.5 ~ 1.5 V vs. SCE까지 동전압방법으로 시행하였으며 주사속도는 10mV/sec로 하였다. 한편 산화티타늄의 플랫-밴드 전압을 측정하기 위하여 Potentiostat와 주파수응답분석기(Frequency Response Analyzer, Solartron 1255)를 개인용 컴퓨터와 연결하여 임피던스를 측정하였다. 측정된 임피던스 자료를 M388 Electrochemical Impedance Software System(EG & G)

을 이용하여 분석하였다. 전기화학 셀에 인가되는 직류 전압은 Potentiostat를 이용하여 -1~1.8 V vs. SCE 로 하였다. 또한 전기화학 셀의 임피던스는 인가된 각각의 직류 전압에서 진폭이 5mV인 교류 전압을 5~10⁴ Hz로 변화시키면서 측정하였다.

광 전기분해셀로 3전극 전해조를 사용하였으며 이전의 연구에서 상세히 설명하였다⁵⁾. 전해액은 실험하기 전에 충분한 시간 동안 질소로 구축시켰으며 실험하는 동안 계속해서 질소를 구축하였다. 모든 전기화학 실험은 용액과 접촉되는 면적이 1cm²이며 300K로 유지된 셀내에서 행하여졌으며 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극을 사용하였다. 이상 모든 실험은 외부로부터의 빛에 의한 영향을 없애기 위하여 아크릴로 제작된 암실에서 하였다. 광 전기분해후 전극의 광분해가 발생하였는지를 알아보기 위해 전자주사현미경을 사용하여 전극의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화 티타늄 전극의 광전기화학적 특성

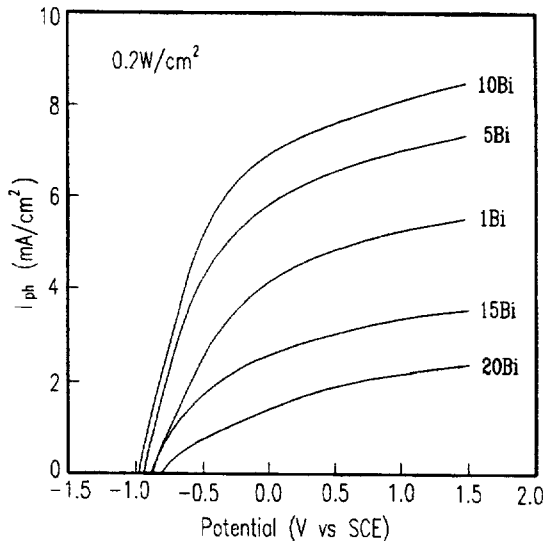


Fig. 1. I_{ph} -V curves of Ti-Bi oxide electrode for the illumination of white light.

Fig. 1은 Bi의 함량을 변화시켜 제조한 산화 전극의

광전류 밀도-전압 곡선을 나타낸 것으로 인가 전압이 증가함에 따라서 초기에는 광전류는 급격히 증가하다가 인가 전압이 더 증가하면 광전류는 포화되는 형상을 보여 주고 있다. 광전류가 포화되는 전압(V_{st})은 Bi함량에 관계없이 비슷한 값인 $-0.4V$ 를 보여 주었으며, 일정한 인가 전압에서 Bi함량에 따른 광전류 값은 Bi함량 증가에 따라서 10Bi전극까지는 증가하다가 15Bi, 20Bi전극은 감소하였다. 그리고 플랫-밴드전압의 위치를 대략적으로 나타내주는 광전류가 시작되는 전압(V_{on})은 Bi의 함량에 따라서 이동하는 경향을 보여 주었다.

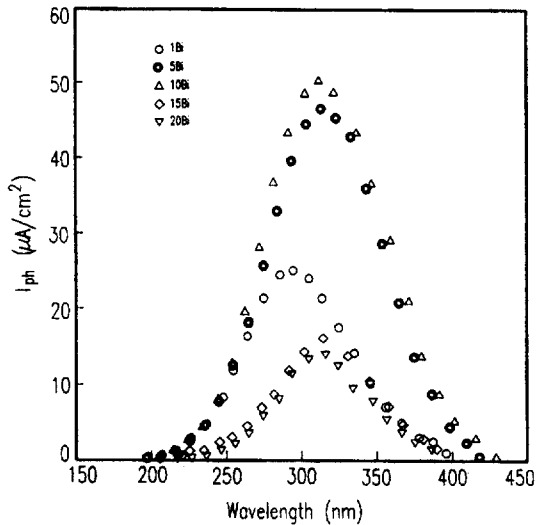


Fig. 2. $I_{ph}-\lambda$ plot for Ti-Bi oxide electrode.

Fig. 2는 단색화 장치를 사용하여 일정한 인가 전압에서 측정된 광전류 밀도-파장 곡선으로 합금 원소의 함량에 따라서 나타내었다. 이 그림을 보면 파장이 감소함에 따라서 광전류는 증가하다가 최고점에 도달한 후 다시 감소하여 약 200nm의 파장에서는 광전류가 흐르지 않았으며 최고점을 기준으로 하여 파장이 증가함에 따라서 광전류는 감소하는 형태의 곡선을 나타내고 있다. 이와같이 반도체 전극에 조사되는 빛에너지의 증가에 따라서 광전류가 증가하다가 감소하는 이유는 본실험에 사용된 150W제논램프의 spectral irradiance가 300nm이하에서부터 급격히 떨어

지기 시작하기 때문이며 200nm이하의 파장은 방출되지 않으므로 이 이하에서는 광전류는 더이상 흐르지 않게 된다. 한편 광전류가 시작되는 파장(λ_{th})은 반도체 전극의 띠간 에너지에 해당하게 되며 따라서 광전류가 X축과 교차하는 값이 이 반도체 전극의 띠간 에너지가 된다. 그림에서 보면 10Bi 전극까지는 λ_{th} 가 다소 장파장 방향으로 이동하는 경향을 보여 주고 있으며 그 이상의 Bi함량을 갖는 15Bi, 20Bi전극은 λ_{th} 가 다소 단파장 방향으로 이동하였음을 알 수 있다. 1Bi 전극의 경우 Bi의 함량이 가장 작은 때 이때의 띠간 에너지가 2.9eV로 나타났으며 이 값은 일반적으로 알려져 있는 TiO_2 의 E_g 값인 3.0~3.2eV보다 작은 값이다. 다른 연구 결과에 의하면 TiO_2 의 E_g 값은 3.0 eV보다 작은 값을 갖는다는 보고도 있었으며⁶⁾ 이와같은 결과를 설명하기 위해서 Houlihan⁷⁾ 등은 화학양론적인 TiO_2 보다 띠간 에너지가 낮은 Magnely's phase의 생성 가능성을 예상하였다. 본 연구에서는 불순물로 첨가된 Bi가 산화될 때 Bi^{3+} 또는 Bi^{5+} 로서 TiO_2 의 밴드 내에 존재하게 되며, 이들이 donor 또는 acceptor의 역할을 하게 된다. 이와같이 에너지밴드내의 불순물의 분포때문에 순수한 TiO_2 의 띠간 에너지보다 작은 에너지를 갖는 광자에 의해서 가전자대의 전자가 전도대로 여기될 수 있으며 결과적으로 측정된 띠간 에너지가 TiO_2 의 띠간 에너지보다 작은 값이 나타난 것으로 사료된다. 이와같은 해석은 TiO_2 에 치환형의 iron-group 이온들을 주입하여 생성되는 불순물 준위가 벌크의 띠간 에너지 상태와 표면에서의 띠간 에너지 상태에 존재하게 되며 결과적으로 광 전기분해를 활성화시킨다는 Mizushima등⁸⁾의 연구 결과와 비교해 볼 때 타당성이 있다고 할 수 있다.

3.2 산화 티타늄 전극의 임피던스특성

Fig. 3은 산화 티타늄 피막의 인가 전압에 따른 정전 용량을 주파수 변화에 따라 나타내었다. 인가 전위가 증가함에 따라서 공간전하용량은 감소하다가 0V 근처에서는 거의 변화가 없었으며, 주파수가 감소함에 따라 정전 용량은 전 인가 전위 영역에서 증가하였다. 이와같은 곡선의 모양은 본 연구에서 제조된 산

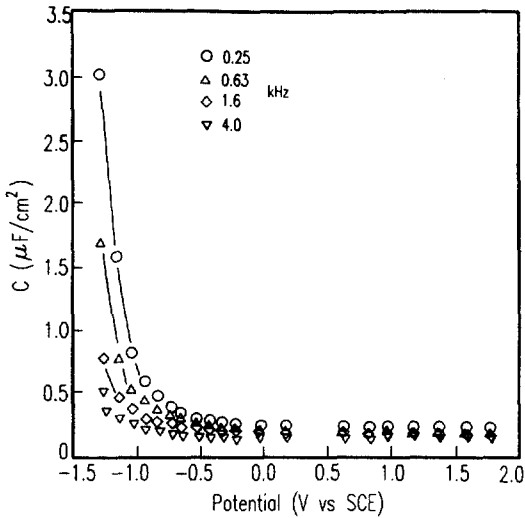


Fig. 3. Potential dependence of the space charge capacitance of 15Bi electrode measured at various frequencies.

화 티타늄 피막이 확실한 n-형 반도체 성질을 띠고 있으며 0V 근처에서 산화 피막이 완전하게 공간전하층으로 변화된다는 것을 보여 준다. 그리고 주파수 변화에 따라서 정전 용량이 변하는 것을 알 수 있으며 완전한 공간전하층이 형성된 후에도 같은 경향을 보여 주고 있다. 한편 공간전하층은 평행판 축전기로 볼 수 있으며 따라서 다음과 같은 식으로 표현된다⁹⁾.

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{W} \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 는 진공에서의 유전 상수, ϵ 는 반도체 전극의 상대유전상수, A는 전극의 면적, 그리고 W는 공간 전하층의 넓이를 나타낸다. 이 식에서 $\epsilon_0(8.854 \times 10^{-12} \text{F/m})$ 와 A는 상수이므로 주파수에 따라서 C값이 변한다는 것은 결국 ϵ 과 W값이 변하는 것으로 생각할 수 있다. 그런데 W값이 주파수와 무관하다고 가정하면 C값은 ϵ 에 비례하며 결국 주파수가 감소할 수록 C값이 증가하므로 ϵ 값도 증가할 것이다. Kim등⁹⁾의하면 양극 산화한 산화 티타늄 피막의 ϵ 이 주파수의 함수이며 그 값은 실험한 주파수 범위(5~10⁴Hz)에서 반도체에서의 값인 100을 넘었으며 이는

산화 티타늄 피막 내에 과다하게 존재하는 산소 공공에 기인한 space charge polarization 때문이라 하였다. 또한 Memming등¹⁰⁾이 다결정의 TiO₂에서 구한 ϵ_0 값은 130으로 역시 100을 넘었으며 일반적으로 잘 알려진 단결정 TiO₂도 173(c-축)으로¹¹⁾ 상당히 큰 값을 갖는다.

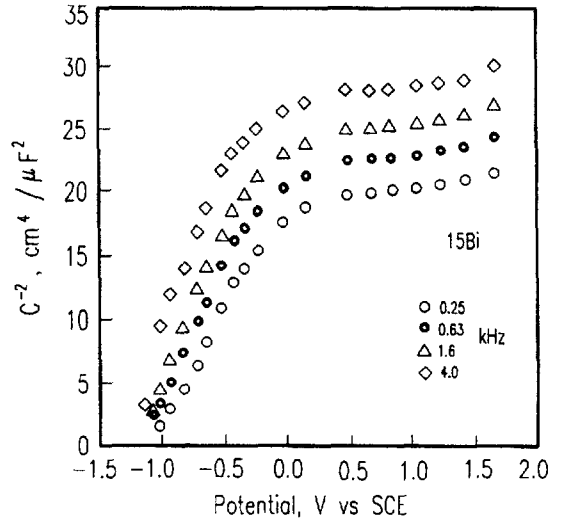


Fig. 4. Mott-Schottky plots for the 15Bi electrode.

Fig. 4는 주파수 변화에 따른 Mott-Schottky plot 으로서 횡축과 교차하는 전압이 바로 V_{fb} 값이 되며 이 직선 식으로부터 구한 기울기가 N_d 값이 된다¹⁰⁾. Bi의 함량이 7%인 산화티타늄의 V_{fb} 는 -1.21V로 가장 음의 값을 보여 주었으며 이때의 N_d 값도 가장 큰 값인 $120 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 값을 보여 주었다. 그러나 그 이상의 함량에서는 V_{fb} 는 양의 방향으로 이동하였으며 N_d 는 급격히 감소하는 경향을 보여 주었다. Mott-Schottky plot 으로부터 구한 V_{fb} 값이 I_{ph} vs. V 관계로부터 구한 값보다 대략 0.1~0.3V 음의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이와같은 이유는 빛의 세기를 더욱 증가시키면 띠의 구부러짐이 감소하여 플랫-밴드 조건에 도달하지만 플랫-밴드 조건에서는 전송자의 재결합 속도가 빠르기 때문에 이와같은 차이가 생기게 된다. 따라서 조사되는 빛의 세기가 플랫-밴드 조건에 도달할 만큼 크다면 이 차이는 감소하게 될 것이

다. 또한 이 결과는 Razzini등³⁾이 구한 값과 일치했다. 한편 Mott-Schottky plot으로부터 구한 단결정 TiO₂의 여러 연구자들이 보고한 N_d은 대략 10¹⁹~10²⁰이며¹²⁾ 본실험에서는 불순물의 첨가로 인해서 불순물의 함량에 따라서 10²⁰~10²²으로 증가하였으며 결국 본 연구에서 구한 V_{fb}, N_d는 Mott-Schottky plot의 비직선성에 크게 영향을 받지 않은 것으로 사료된다.

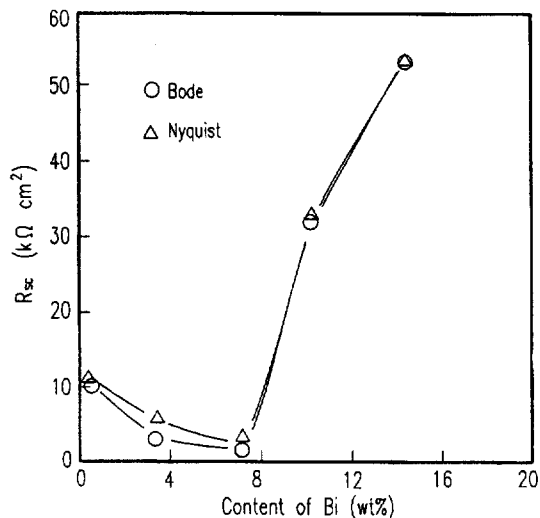


Fig. 5. Oxide film resistance obtained from Bode plot and Nyquist plot.

Fig. 5는 측정된 임피던스를 분석하여 구한 Bode Plot, Nyquist Plot으로부터 이미 해석된 등가회로를 이용하여⁹⁾ 측정된 산화 티타늄 전극의 저항을 나타내었다. 산화피막의 저항은 Bi의 함량이 10wt%까지는 약간 감소하는 경향을 보이다가 이 이상에서는 급격히 증가하는 경향을 보여주고있다. 이와같이 산화 티타늄 피막의 저항이 10wt% 이상의 Bi의 합금을 산화한 전극에서 급격히 증가하는 원인은 이 이상의 합금 조성에서 TiO₂가 아닌 새로운 산화물이 생성되어 저항을 증가시킬 수 있으며 또한 산화 티타늄층의 두께가 증가하였기 때문으로 생각된다¹³⁾. 이와같은 원인을 규명하기 위해서는 티타늄 합금의 산화기구에 대한 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

한편 Bi의 함량이 증가하면 주입된 도너의 함량이 증가하게 되지만 15%, 20%의 Bi가 첨가된 경우 산화 피막의 저항은 상당히 크게 나타났으며 따라서 산화 티타늄 피막 내의 전기 전도도의 감소로 다수 전송자인 전자의 이동도가 급격히 감소하여 측정된 N_d는 감소하게 될 것이다. 또한 합금 원소를 증가 시킴에 따라서 도너농도가 계속해서 증가하지 않는 다른 원인은 TiO₂ 격자에 티타늄 원자의 자리수는 10²²/cm³이므로¹⁴⁾ 티타늄 자리에 도너가 치환 될 수 있는 자리수도 이 이상을 넘지 못한다. 그러므로 합금 원소의 함량을 증가 시켜 도너의 농도를 증가 시키더라도 측정된 N_d는 증가하다가 최대점에 도달하여 더이상 증가하지 않을 것이다.

3.3 합금 원소들의 농도 변화에 따른 에너지 밴드의 이동

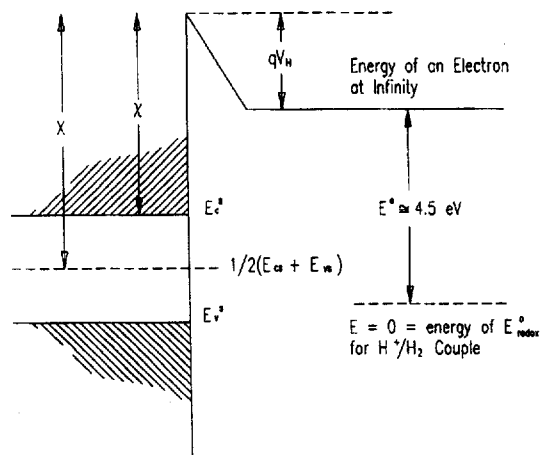


Fig. 6. Energy diagram to illustrate the parameters used in the calculation of the conduction band edge E_c^s .

Fig. 6에 E_c^s 를 계산하기 위해 필요한 인자들의 에너지 그림을 도식적으로 나타냈다. Butler와 Ginley는¹⁵⁾ 다음 식으로부터 전도대의 끝부분의 위치(E_c^s)를 계산하였다.

$$E_c^s = E^e - qV_{H1} - X = E_c^{s0} - qV_{H1} \quad (2)$$

여기서 χ 는 전자 친화도 즉 자유전자 에너지와 전도 대 끝사이의 에너지이며 E^e 는 수소 전극을 기준으로 했을 때의 자유전자의 에너지(4.5eV)이며 V_{11} 는 Helmholtz 전압 차이이다. 그리고 E_c^{s0} 는 pzc에서의 전도 대의 에너지이다. 그리고 V_{11} 는 pH를 알면 알 수 있으므로 E_c^{s0} 는 χ 값에 의해서만 의존한다. E_c^s 의 위치는 수용액에서 물이 분해되는 반응 중에서 H^+ 이온의 환원 반응이 일어나는 에너지 위치 때문에 매우 중요하다. 즉 E_c^s 가 E_{H^+/H_2} 보다 높거나 최소한 같아야지만 외부의 인가 전위가 없는 경우에도 물분해 반응이 에너지적인 관점에서 가능하며 따라서 χ 값이 다소 작은 값을 가져야 광 전기분해 반응이 잘 일어난다. 한편 많은 양이 도핑된 n-형 반도체의 $E_c^s - E_f(\mu)$ 는 상당히 작은 값을 가지며 상온에서 보통 0.1~0.2eV의 값을 갖는다. Fig. 7에 평형 상태에서 반도체/전해질

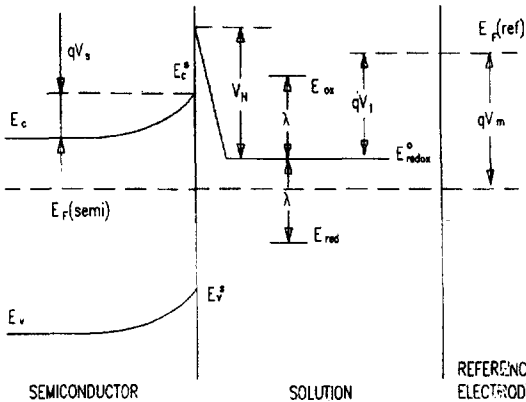


Fig. 7. Energy level model for the semiconductor/solution interface.

계면의 에너지 준위 모델을 나타냈다. 이 그림에서 V_m 은 기준 전극(본실험에서는 SCE)과 반도체 전극 간의 전압차이며 V_s 는 surface barrier이며 이 값은 인가 전위에 따라서 변하며 E_c^s 는 V_s 가 0이 되었을 때의 V_m 값이 된다. 즉 V_s 는 인가 전압에 따라서 변하므로 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_m = V_s + V_{fb} \quad (3)$$

그러므로 V_s 가 0일 때 측정된 V_m 은 다음과 같이 나타낼 수 있으며

$$qV_{m, V_s=0} = qV_{fb} = E_c^s - \mu \quad (4)$$

V_{fb} 를 측정하면 E_c^s 를 알 수 있으므로 따라서 V_s 도 알 수 있다. 또한 E_c^{s0} 는 측정된 E_c^s 를 pzc까지 외삽하면 구할 수 있다.

Mott-Schottky plot으로 부터 구한 V_{fb} 와 측정된 E_g 값을 이용하여 식 (4)로부터 Bi함량에 따른 E_c^s , E_v^s 그리고 V_s 를 Table 1에 각각 나타내었다. 여기서

Table 1. Energy band positions and minimum bias potential of

Ti-Bi oxide electrode,					
Electrode	E_c^s (eV)	E_g^s (V)	E_v^s (V)	V_s (V)	$V_{min-bias}$ (V)
1Bi	-1.04	2.95	1.91	0.9	1.33
5Bi	-1.17	2.91	1.74	1.03	0.2
10Bi	-1.22	2.87	1.65	1.08	0.15
15Bi	-1.13	2.96	1.83	0.99	0.39
20Bi	-0.98	2.98	2.0	0.84	0.39

$m^* = 9m_0$, 도너농도가 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 놓고 계산한 μ 값(0.14eV)¹⁶⁾을 대입하여 V_s 를 계산하였으며 도너농도에 따른 μ 값의 변화는 n-형 반도체의 경우 거의 무시할 수 있을 만큼 작은 값을 갖을 것으로 예상된다. 또한 이 셀을 구동시키는데 필요한 인가 전압($V_{min-bias}$), 즉 $1.23 - V_s$ 값을 함께 나타내었다. 5Bi, 10Bi, 15Bi 전극의 E_c^s 는 E_{H^+/H_2} 보다 음의 값을 보이며 따라서 V_s 가 1.23V보다 큰 값을 갖는다면 외부의 인가전압 없이 빛의 조사에 의해서 광 전기분해가 가능하게 된다. 그러나 모든 전극의 V_s 값은 1.23V보다 작은 값을 가지므로 외부의 인가 전압이 없는 경우에 빛의 조사만에 의해서 물을 전기분해할 수는 없으나 합금 원소와 함량에 따라서 $V_{min-bias}$ 가 변하는 것을 알 수 있으며 가장 작은 값을 갖는 전극은 10Bi 전극으로 0.15V의 인가 전압이 필요하게 된다.

3.4 산화 티타늄의 안정성

Fig. 8은 산화 티타늄 전극들이 광 부식 현상이 일어나는 지를 알아보기 위해서 -0.5V의 인가 전압을 가하면서 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ (1sun)의 백색광을 240시간 광 전기분해하는 동안 광전류 밀도의 변화를 나타내었다. 그림에서 초기에 약간의 광전류의 감소가 있는 후 240시간 동안 광전류는 변하지 않고 일정하게 유지되었다.

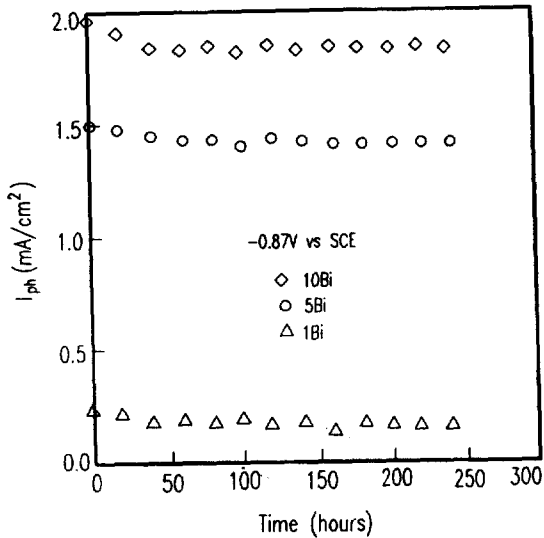


Fig. 8. I_{ph} for Ti-Bi oxide electrode as a function of time of continuous white light illumination.

Fig. 9에 광 전기분해 전과 후의 Ti-Bi산화 피막의 표면 형상의 SEM사진을 나타내었다. 광 전기분해를 하기 전에는(a) 산화 피막은 매우 균일하며 치밀한 표면 구조를 가지고 있었으며 육안으로 관찰했을 때 옅은 회색을 나타냈는데 티타늄이 산화될 때 제일 바깥 층에 생성되는 TiO_2 의 색과 비슷했다. 한편 Ti합금을 산화할 때도 역시 반도체적 성질을 나타내는 TiO_2 가 제일 바깥 층에 생성되므로 광반응을 나타내며 측정된 시간 에너지(E_g) 값도 3.0eV에서 크게 벗어나지 않았다. 사진들 중 (b)는 240시간 동안 광 전기분해 한 다음 관찰한 전극 표면의 구조를 나타낸 것으로 광 전기분해 전의 표면과 거의 차이가 없는 것을 알 수 있었으며, 이것으로부터 전극의 광 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

반도체 전극의 광 분해 거동을 고려할 때 네가지 경우를 생각할 수 있다. 이들을 Fig. 10에 나타내었다. 만일 분해 페르미 준위가 반도체의 띠 바깥에 위치한다면 반도체는 안정할 것이며 만일 하나 또는 두개가 띠의 안쪽에 위치하면 한 방향 또는 두 방향의 분해시 불안정해진다. 이 경우에 각 띠 끝으로부터 분해 페르미 준위의 거리가 멀수록 분해 반응이 더욱더 쉽

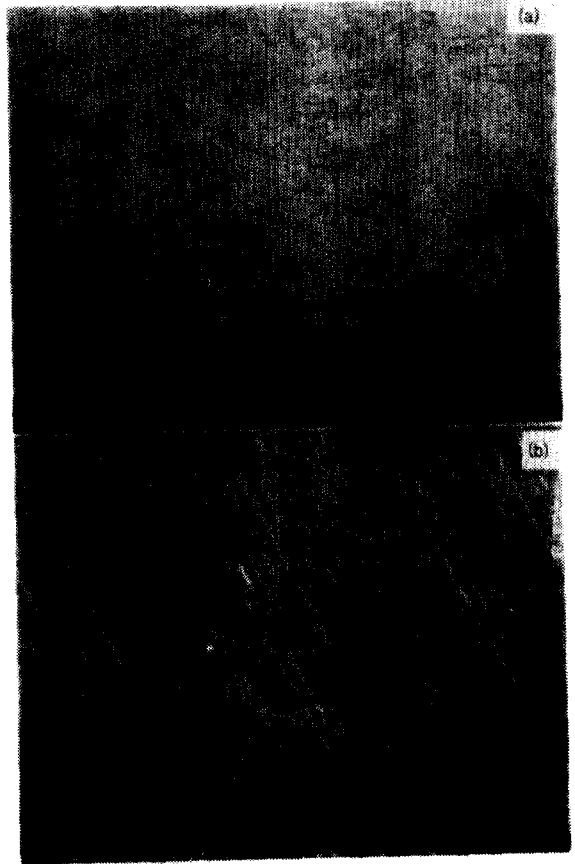


Fig. 9. SEM micrographs of surface morphology of oxide film on 5Bi alloy. (a) before photoelectrolysis (b) after photoelectrolysis for 10days at $0.1W/cm^2$ white light.

게 일어난다. 불행스럽게도 어떠한 반도체 전극도 광 분해에 대해서 절대적으로 안정한 Fig. 10의 (a)의 범위에 들어가지 않는다. 현재까지 알려진 모든 반도체는 (b) 또는 (c)의 범위에 속하며 따라서 최소한 양극 광 분해가 일어나기 쉽다. (b)범위에 들어가는 반도체는 빛이 조사될 경우 광 분해가 더욱 잘 일어난다.

반도체의 띠의 위치와 광 분해가 일어나는 전압을 알면 광 분해가 일어나는지 예측할 수 있는데 TiO_2 의 경우 Fig. 10(c)와 같으며 열역학적 관점에서 볼 때 양

극 분해반응에 의해서 광 분해가 일어날 것으로 예상

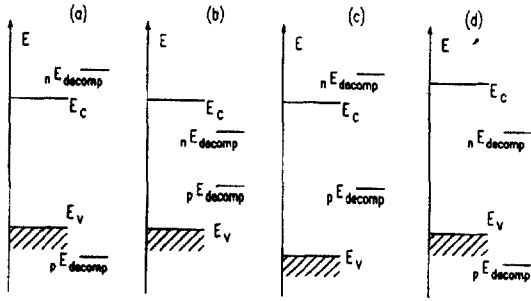


Fig. 10. Thermodynamics of photodecomposition of semiconductors. Four typical cases : (a) stable, (b) anodically and cathodically unstable, (c) cathodically stable, (d) anodically stable.

되지만 TiO_2 의 경우 산소가 발생하는 유효 과전압(effective overpotential)이 양극 분해반응의 유효 과전압보다 크므로 산소발생반응이 먼저 일어난다¹⁷⁾. 그러므로 전극의 안정성을 좌우하는 것은 E_v^s 의 위치보다는 광분해 전위와 산소발생반응의 상대적인 위치라 할 수 있으며 이것으로부터 유효 과전압과 같은 속도론(kinetics)이 전극의 광 분해가 일어날 수 있는지를 결정하는 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이상과 같은 원인에 의해서 Bi가 도핑된 산화 티타늄 전극의 광분해가 발생하지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ti-Bi 합금을 산화시켜 제조한 산화 티타늄 전극의 광 전기분해 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi가 10% 함유된 산화 티타늄 전극의 광반응이 가장 크게 향상 되었으며 0.5V의부전압을 인가한 경우 광전류는 $7.6mA/cm^2$ 으로 나타났다.
2. Ti-Bi 합금 위에 형성된 산화 티타늄 전극의 띠틈 에너지는 3.0~2.87eV로 나타났다.
3. 에너지 밴드의 위치를 살펴본 결과 Ti-Bi 합금 위에 형성된 산화 티타늄 전극으로 광 전기분해를 하였을 때 외부의 인가전압이 없이 물을 분해할 수 없는 것으로 나타났다.
4. 1M NaOH 전해액에서 Ti-Bi 합금 위에 형성된 산화 티타늄 전극에 240시간 광 전기분해를 하였

을 경우 광 분해현상은 나타나지 않았으며 수용액에서 안정성이 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. K. L. Hardee and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 123(7), 1025 (1976).
2. J. Gautron, P. Lamasson, B. Poumellec and J. F. Marucco, Sol. Energy Mater, 9, 101 (1983).
3. L. P. Bicelli, G. Razzini, C. Malitesta and L. Sabbatini, Int. J. Hydrogen Energy, 12, 219 (1987).
4. S. Y. Park, B. W. Cho, E. C. Lee and K. S. Yun, "Photoelectrochemical Behaviour and Impedance Characterizations of Oxide Films on Ti-Bi, Ti-Ga and Ti-Ni Alloys", The 1st West Pacific Electrochemistry Symposium, Tokyo, P. 55-56. 1992.
5. 박성용, 조병원, 윤경석, 이용조, 수소에너지, 3(2), 25 (1992).
6. J. F. Houlihan, D. B. Armitage, T. Hoover, D. Bonaquist and L. N. Mulay, Mater. Res. Bull., 13, 1205 (1978).
7. J. F. Houlihan, D. P. Madaesi, E. J. Walsh and L. N. Mulay, Mater. Res. Bull., 11, 1191 (1976).
8. K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida and J.B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids, 40, 1129 (1979).
9. 김창하, 변수일, 수소에너지, 1, 48 (1989).
10. R. Memming, et al., J. Electrochem. Soc., 121, 1160 (1974).
11. F. A. Grant, Rev. Modern Phys., 31, 646 (1959).
12. E. C. Dutoit, F. Cardon and W. P. Gomes, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 80, 475 (1976).
13. S. Y. Park, B. W. Cho, E. C. Lee and K. S. Yun, "Photoelectrochemical Characterization of Oxide Films on Ti-Bi, Ti-Ga and Ti-Ni Alloys", The 1st West Pacific Electrochemistry Symposium, Tokyo, P. 55-56. 1992.

- ristics and Semiconducting Properties of Oxide Films on Ti-Ni Alloy", Proceedings of the 1st International Conference on New Energy Systems and Conversions, Frontiers Science Series No. 7, P. 435-440 (1993).
14. D. P. Madaesi, L. A. Kappers and J. F. Houlihan, Phys. Stat. Sol., (b)91, K105 (1979).
15. M. A. Butler, D. S. Ginley, J. Electrochem. Soc., 125, 228 (1978).
16. 박병철, 김연희, 김화택, 최규원, New Physics (Korean Physical Society), 21, 162 (1981).
17. M. A. Butler, D. S. Ginley, J. Mat. Sci., 15, 1 (1980).