

산화 티타늄 전극의 광학농도와 pH에 따른 광전기화학적 특성

박성용 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 화공부
(1993년 9월 10일 접수, 1994년 1월 21일 채택)

Photoelectrochemical Characteristics at the Titanium Oxide Electrode with Light Intensity and pH of the Solution

Seong-Yong Park, Byung-Won Cho, and Kyung-Suk Yun

Div. of Chem. Eng., Korea Inst. of Sci. and Tech., Seoul 136-791, Korea
(Received September 10, 1993, Accepted January 21, 1994)

요 약 : 아크용융방법으로 준비한 Ti-5Bi 합금을 산화시켜 제조한 산화티타늄의 에너지변환효율(η_e)을 광학농도, 광에너지에 따라서 측정하였다. 그리고 광학농도 및 전해액의 pH변화에 따른 플랫-밴드전압변화를 측정하였다. 광학농도와 광에너지가 증가하면 에너지변환효율은 증가하였으며 광학농도 $0.2W/cm^2$, 조사되는 빛의 에너지가 $4.0eV$ 에서 최대 에너지변환효율은 각각 3.2%, 13%로 나타났다. 에너지변환효율은 인가전압 의존성을 보여주었으며 $0.5V$ 의 전압을 인가하였을 경우 최대값을 보여주었다. 한편 전체 광전류의 발생은 산화티타늄 공핍층 내의 전자-정공쌍의 생성반응에 의해 율속되었다. 광학농도가 증가하면 플랫-밴드전압은 $-0.065V/decade$ 의 기울기를 나타내었으며 전해액의 pH가 감소하면 플랫-밴드전압은 양의 방향으로 이동하였으며 그 기울기값은 $0.059V/pH$ 로 Nernst 식의 기울기값과 일치하였다.

Abstract: Arc melted Ti-5Bi alloy was oxidized by thermal oxidation method. In the present study free energy efficiency(η_e) of titanium oxide electrode(TOE) was measured as a function of light intensity and light energy. Flat-band potential of TOE was measured as a function of the light intensity and the solution pH. The η_e of TOE increased with the increase of light intensity and light energy to maximum value of 3.2% and 13%, respectively, at $0.2W/cm^2$ and $4.0eV$. The η_e was strongly dependent on the magnitude of the bias voltage. Maximum value was found at $0.5V$ bias. Photocurrent of TOE was controlled by electron-hole pair generation in depletion layer. The flat-band potential of the illuminated TOE shifted to $-0.065V/decade$ with increasing light intensity. With the decrease of pH of electrolyte, flat-band potential shifted to anodic direction. The experimental slope was in good agreement with the Nernstian value of $0.059V/pH$ decade.

1. 서 론

광전기분해시 양극으로 사용되는 산화물 반도체 중에서 TiO_2 는 염기성 분위기에서 상당히 안정하다고 알려져 왔다. 그러나 띠틈간 에너지가 크기 때문에 에너지 변환효율이 작은 것이 단점으로 작용되고 있

다. 근래에는 TiO_2 전극이 빛을 흡수할 수 있는 광반응 영역을 가시광선쪽으로 이동시키기 위하여 V [1], Nb [2] 등 이물질들을 도핑시키는 방법과 티타늄 합금을 산화시켜 제조한 산화 티타늄에 관한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 Ti-Bi, Ti-Ni, Ti- Ga_2O_3 합금을 산화시켜 제조한 산화티타늄의 에너지 변환효

율이 Ti를 산화시켜 제조한 전극보다 2~4배 증가한 것으로 보고되었다[3, 4]. 한편 광전기분해시 광학적 농도와 pH변화에 따른 TiO₂전극의 공간 전하층 내에서의 전자-정공쌍의 거동과 표면 상태변화에 따른 플랫-밴드 전압 변화에 대한 연구가 있었다 [5].

본 연구에서는 Ti-Bi합금을 산화시켜 제조한 전극의 광학농도와 광에너지에 따른 산화 티타늄 전극의 에너지 변환효율을 측정하였으며 광학농도와 pH변화에 따른 산화티타늄 전극의 전위의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 TiO₂의 전기분해 실험에 사용하였던 장치를 그대로 이용하였다[6]. 광학적 농도는 농도조절필터(Neutral Density Filter 1%~100%)를 램프집에 결합하여 조절하였으며 광학적 농도는 광검류기로 측정하였다.

2.2. 실험방법

Ti(99.9% Aldrich)분말에 무게비로 5%의 Bi(99.9999%, -#100mesh Rare Metal)분말을 섞어 혼합한 후 지름 2cm의 몰드로 성형하여 원판형태의 펠렛을 제조하였다. 성형된 펠렛을 아르곤 분위기의 아크로에서 용융하여 Ti-5Bi 합금을 제조하였다. 한편 5% Bi가 첨가된 합금을 산화시킨 산화 티타늄 전극의 광효율이 순수한 TiO₂의 경우보다 상당히 증가하였으며 광분해도 발생하지 않았기 때문에[3] 5%의 Bi를 첨가하여 합금을 제조하였다. 제조된 합금을 X-선 편광분석을 하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 각 피크들의 d-spacing과 intensity를 α -Ti(ASTM 5-0682)와 비교하여 결정면을 표시하였으며, Bi나 금속간 화합물인 Ti₃Bi의 피크는 검출되지 않았다. 그리고 α -Ti는 hcp구조로 a=2.95, c=4.686인데 반해서 제조된 Ti-5Bi합금의 격자 상수를 계산해 보면 a=2.965, c=4.724로 α -Ti에 비해서 넓어졌음을 알 수 있었다. 따라서 제조된 시편은 Bi가 고용된 합금임을 알 수 있었다. 이 합금을 다이아몬드 톱을 이용하여 지름 10mm, 두께 2mm의 원판 형태로 절단한 후 거칠기가 다른 연마지(SiC Paper #400~#1200)로 단계적으로 연마하고

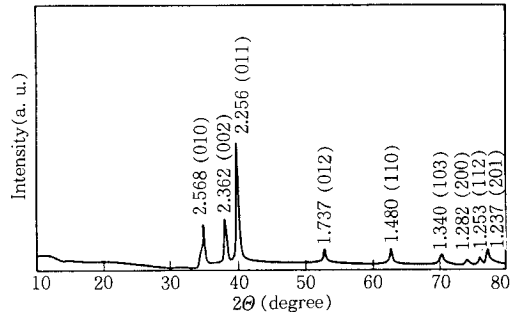


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ti-5Bi alloy.

1 μ m 다이아몬드 페이스트와 0.05 μ m γ -알루미나분말로 거울과 같이 연마를 하였다. 연마된 시편을 800 $^{\circ}$ C의 전기로에서 10분간 산화시켜 산화 티타늄을 제조하였다. 제조된 산화 티타늄 피막의 한쪽면을 연마지로 벗겨낸 후 구리로 된 도선을 실버 에폭시로 접착한 후 실리콘 고무로 봉입하여 전해액과의 접촉을 막았으며 전해액은 1M NaOH를 사용하였다. 이상과 같은 산화 티타늄 전극의 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다.

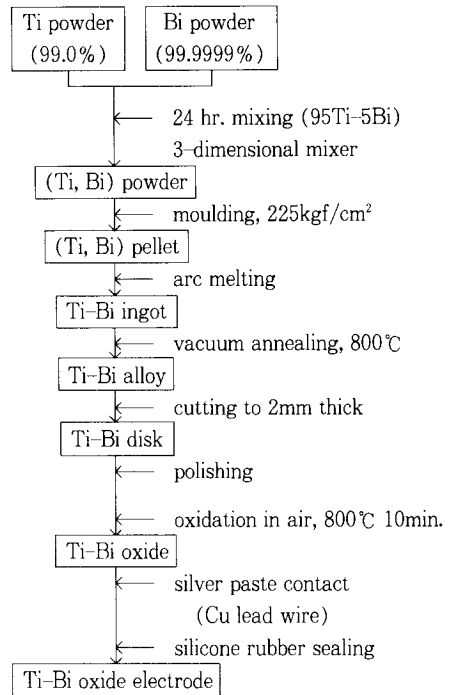


Fig. 2. Fabrication process of oxide film on Ti-5Bi alloy.

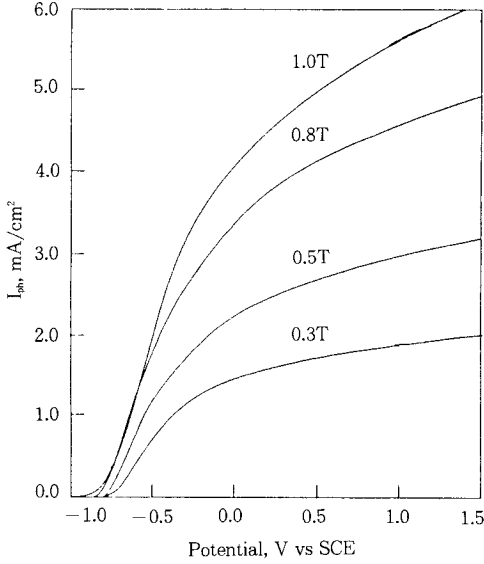


Fig. 3. I_{ph} -V curves of Ti-5Bi electrode with various light intensity for illumination of white light (1.0T : 0.2W/cm²).

3. 결과 및 고찰

3.1. 광학적 농도와 광에너지 변화에 따른 에너지 변환효율

Fig. 3은 150W 제논램프의 빛을 여러 종류의 광학농도필터를 통과시켜 산화 피막에 조사하여 측정된 광전류밀도-전압 곡선으로서 빛의 투과율(Transmittance)이 1.0T인 경우 광학농도는 0.2W/cm²이며 투과율이 감소함에 따라서 광학농도는 직선적으로 감소한다. Fig. 3에서 보면 광학농도가 감소함에 따라서 광전류는 감소하고 있으며 광전류가 시작되는 전압(V_{on})부터 인가 전압이 증가함에 따라서 광전류는 급격히 증가하다가 포화되는 전형적인 곡선 모양을 갖고 있다.

Fig. 4는 광학농도를 변화시키면서 측정한 광전류 밀도-인가 전압 곡선으로부터 인가전압변화에 따른 에너지 변환효율[6]의 변화를 나타낸 그림이다. 광학농도가 증가함에 따라서 에너지 변환효율(η_e)은 증가하는 것을 알 수 있으며 0.5V의 인가 전압에서 에너지 변환 효율은 가장 큰 값을 보여 주고 있는데, 이와 같은 원인은 Ghosh 등의 연구결과에서 나타났듯이[7] η_e 는 인가전위에 의존하며 생성된 수소를 연료전지에 사용하였을 경우 1.23V의 전압을 생성할

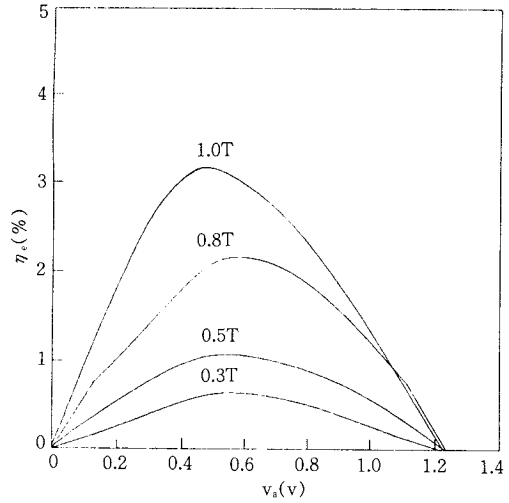


Fig. 4. Effect of applied bias voltage on the sun-light conversion energy efficiency of Ti-5Bi electrode with various light intensity for illumination of white light (1.0T : 0.2W/cm²).

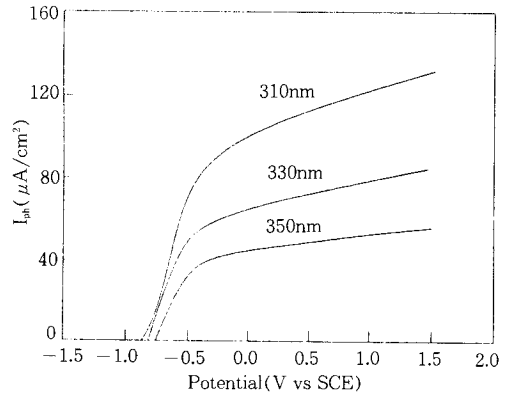


Fig. 5. I_{ph} -V curves of Ti-5Bi electrode with various wavelength for illumination of monochromatic light.

수 있다. 따라서 인가전압이 0V이면 η_e 는 0이 되며 인가전압이 1.23V에서도 η_e 는 0이 되므로 최대 η_e 는 0.6V 전후에서 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 5는 단색화 장치(monochromator)를 통과시켜 빛을 분리하여 원하는 파장을 전극에 조사시켜 측정된 광전류 밀도-전압 곡선으로서 인가 전위에 따라서 광전류는 파장 변화에 관계없이 증가하며 파장이 감소하면 다시 말해서 조사되는 빛에너지가 증

가하면 광전류는 증가하는 것을 알 수 있다. Planck 방정식에 의해서 광자가 갖는 에너지는 다음 식으로 표시된다[8].

$$E = h\nu = \frac{ch}{\lambda} = ch\bar{\nu} \quad (1)$$

여기서 h 는 Planck 상수이며 ν 는 광자의 주파수이며 $\bar{\nu}$ 는 광자의 파장수이고 c 는 전자기적인 복사 속력이다. 파장에 따른 한 개의 광자가 갖는 에너지는 $1.2398 \times 10^3 / \lambda$ eV로 주어지므로 조사되는 빛의 파장이 감소하면 에너지는 증가하게 되며 본 실험에서 조사한 파장은 350nm(3.54eV), 330nm(3.75eV), 310nm(4.0eV)로 모두 TiO₂의 띠간 에너지(3.0eV)보다 큰 에너지라고 할 수 있으며 파장에 따른 광학농도는 각각 0.75, 0.65, 0.5mW/cm²으로서 파장이 감소할수록 광학농도는 약간 감소하였는데 이와 같은 원인은 단색화 장치의 파장을 분리하는 grating의 파장에 따른 분리도가 차이가 있거나 또는 본 실험에 사용된 150W 제논램프의 스펙트럼이 파장에 따라 다소 차이가 있기 때문으로 생각된다.

광전류가 포화되는 전압(V_{on})은 조사되는 빛의 파장이 350nm, 330nm인 경우 -0.5V로 나타났으며 V_{on} 은 조사되는 빛의 에너지가 증가함에 따라서 음의 방향으로 이동하는 경향을 보여주고 있는데 이와 같은 원인은 조사되는 빛의 에너지가 증가하면 산화 타타늄 전극의 띠의 구부러지는 정도가 감소하며 따라서 플랫-밴드 조건에 도달하게 되므로 측정된 V_{on} 은 음의 방향으로 이동하게 된다.

Fig. 6은 광전류 밀도-전압 곡선으로부터 구한 인가 전압에 따른 광전류 값을 이용하여 계산한 η_e 를 파장에 따라서 나타낸 그림이다. 에너지 변환효율은 인가전압(V_a)에 따라서 변했으며 최대 효율을 나타내는 전압은 0.5V로 백색광에서의 결과와 일치하였다. 이와 같이 빛의 파장과 세기에 관계없이 η_e 가 똑같은 인가 전위 의존성을 보이는 이유는 광전기분해에 의해 생성된 수소를 연료전지에 사용할 경우 나오는 기전력인 1.23V를 최대 기전력으로 정의하고 η_e 를 계산하였기 때문이다. 즉 수소가 발생하는 전압($V_{H^+}/_{1/2}$)은 1M NaOH용액에서는 -1.06(V vs. SCE)이며 광전류가 시작되는 전압(V_{on})은 파장이나 광학농도에 관계없이 $V_{H^+}/_{1/2}$ 값보다 양의 값을 가지므로 0V의 인가 전압에서는 광전류가 0이므로 효율은 0이 되며 1.23V의 인가 전압을 가한 경우는 외

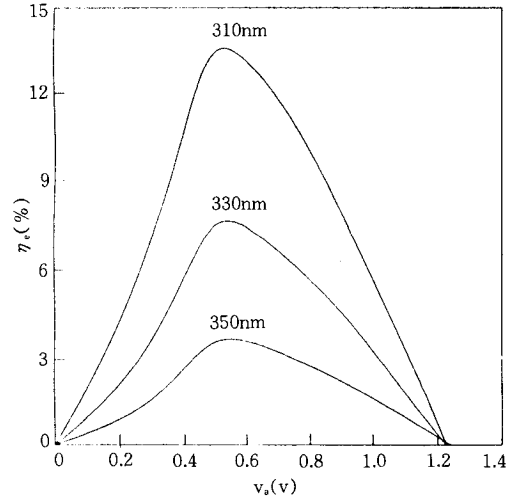


Fig. 6. Effect of applied bias voltage on the sun-light conversion energy efficiency of Ti-5Bi electrode with various wavelength for illumination of monochromatic light.

부에서 가해 주는 기전력이 연료전지에서 나오는 최대 기전력과 같으므로 효율은 0이 된다. 조사되는 빛의 에너지가 증가하면(파장이 감소하면) η_e 도 증가하는 경향을 보여 주었으며 310nm의 빛을 조사한 경우 최대 효율은 약 13%로 나타났으며 350nm의 빛을 조사한 경우는 최대 효율이 4%로 급격히 효율이 감소함을 알 수 있었다.

3. 2. 광학농도 변화에 따른 전자-정공쌍의 거동 및 플랫-밴드 전압의 변화

Fig. 7은 인가 전위의 변화에 따른 백색광의 광학농도와 광전류 밀도와의 관계를 보여 주는 그림으로써 모든 인가 범위 영역에서 광학농도가 증가함에 따라서 광전류는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 또한 0V(vs. SCE)의 인가 전압에서는 광학농도가 증가할수록 광전류의 변화는 직선 관계로부터 벗어나는 것을 알 수 있으며 더욱 큰 광학농도에서는 광전류는 포화될 것이라는 것을 예측할 수 있었다. 이와 같이 광학농도가 증가함에 따라서 광전류가 포화되는 원인은 광학농도가 커짐에 따라 가전자대에 잉여 정공의 생성물이 전도대의 잉여전자의 생성물보다 크므로 페르미 준위의 격리가 일어나며 따라서 표면 쪽으로 올수록 페르미 준위는 변하게 되어 띠의 구부러짐은 작아지며 광전압의 변화는 증가하지만 이

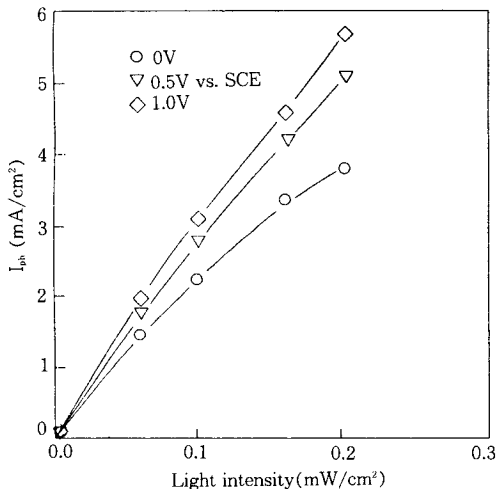


Fig. 7. I_{ph} change of Ti-5Bi electrode with light intensity at different applied potential.

값이 최대값이 되기 전에 공핍층 내의 전장이 없어져서 전자와 정공의 격리가 불가능해지고 재결합이 일어나게 되므로 효율은 급격히 감소하게 된다[6]. 인가 전위가 0V (vs. SCE)인 경우는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 광전류의 비직선성이 나타나나 그보다 큰 인가 전압인 0.5V(vs. SCE), 1V(vs. SCE)에서는 본 연구에서의 최대 광학농도 영역까지도 거의 직선성을 보여주고 있다. 인가 전압이 증가하게 되면 공핍층 내의 전기장이 증가하게 되며 전자와 정공이 더욱 잘 생성되며 따라서 광학적 농도를 증가시켜도 전자와 정공의 재결합이 일어나지 않아 광전류는 직선적으로 증가하게 된다. 그런데 인가전압이 작은 경우에는 공핍층 내의 전기장이 감소하여 광학농도가 증가하면 띠의 구부러지는 정도가 더욱 줄어들며 공핍층 내의 전기장이 감소하므로 전자와 정공의 재결합이 급격히 일어나 광전류는 직선적으로 증가하지 않고 포화되는 경향을 보이게 된다.

일정한 인가 전위에서 광학농도에 따른 광전류의 변화에 대한 이론은 이미 Gartner에 의하여 유도되었으며 식(2)와 같이 표현된다[9].

$$J = J_{dep} + J_{diff} = q\phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (2)$$

0V의 인가 전압을 가한 경우 대략 150mW/cm²까지는 직선 식을 만족하며 더욱 큰 인가 전압에서는 200mW/cm²까지 직선성을 갖는다. 이와 같은 결과

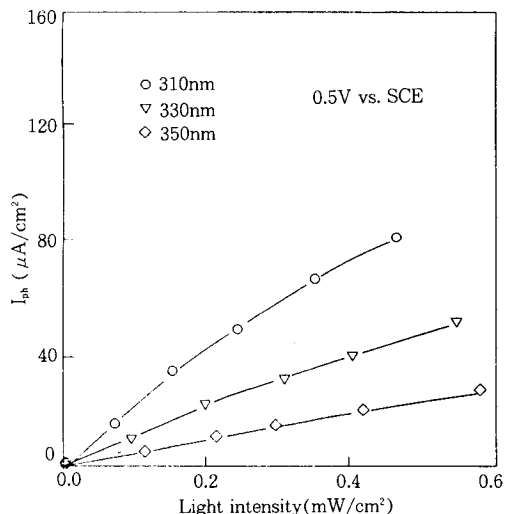


Fig. 8. I_{ph} change of Ti-5Bi electrode with light intensity at different wavelength.

는 150W의 제논램프를 양극 산화한 산화 티타늄 전극에 조사시켜 광전기분해 실험을 한 Bicelli 등의 실험 결과와 잘 일치하고 있다[10]. 이와 같은 관계로부터 알 수 있는 것은 광전기분해 반응에서 전체 반응을 율속하는 단계는 빛에 의한 전송자의 생성 속도가 되며 반도체-전해질 계면에서 발생하는 전기 화학적인 반응이 아니라는 것이다. 또한 전자-정공의 재결합과 열에 의한 전송자의 생성을 무시할 수 있다[9]. 그러므로 본 실험에서 관찰된 비직선적인 광전류의 변화는 여러 가지 형태의 재결합 자리가 존재하기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 일정한 인가 전압 하에서 파장 변화에 대한 광전류 밀도-광학농도 그림으로 백색광을 조사시켰을 때와 마찬가지로 광학농도에 따라서 광전류는 직선 관계를 보여주므로 이와 같은 관계로부터 빛에 의한 전자-정공쌍의 생성이 전체 반응을 율속한다고 할 수 있으며 따라서 반도체-전해질 계면은 반도체-금속 계면과 유사한 간단한 Schottky 모델로 고려할 수 있으므로 Gartner이론에 의해서 광전류 밀도는 식(2)와 같이 표현할 수 있으며 이 식을 이용하여 플랫-밴드 전압(V_{fb}), 양자 효율(η_q), 띠간 에너지(E_g)를 측정할 수 있다.

한편 V_{on}은 반도체 전극의 에너지 준위 가운데 중요한 요소인 플랫-밴드 전압의 기준전극에 대한 상대적인 위치를 나타내준다. 평형상태에서의 정공

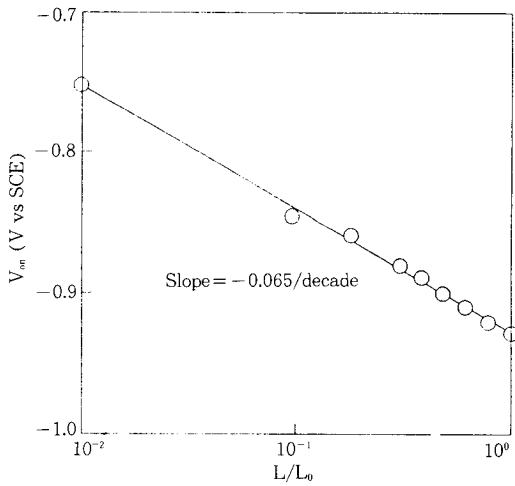


Fig. 9. Onset potential of a Ti-5Bi electrode as a function of the logarithm of the ratio of the light intensity L/L_0 .

(hole)의 농도가 광학농도에 비례하면 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[5].

$$V_{on} = V_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} - 2.303 \frac{RT}{F} \log\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (3)$$

여기서 V_0 는 상수이며 R 은 기체상수 T 는 절대온도, L_0 는 백색광 실험할 때 보통 조사되던 광학농도 ($0.2W/cm^2$)이며 L 은 광학농도 조절 필터를 사용하여 광학농도를 변화시킨 광학농도이다. 본 연구에서는 $V_{on} = V_{f0}$ 라고 할 수 있으므로[6] 플랫폼-밴드전압의 변화를 광전류밀도-전압곡선으로부터 알 수 있다. 이와 같은 관계식으로부터 V_{on} vs. $\log(L/L_0)$ 의 그래프를 그려보면 Fig. 9와 같이 나타나며 직선의 기울기는 $-0.065V/decade$ 이며 이론식의 기울기 ($-0.059V/decade$)와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이 그림으로부터 산화 티타늄 전극에 조사되는 광학농도를 증가시키면 V_{on} 은 V_{H1+H2} 보다 음의 값을 가질 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러므로 외부의 인가전압 없이 산화 티타늄 전극에 빛을 조사하여 대전극에서 수소를 발생시킬 수 있다. 그러나 Fig. 9에서 알 수 있는 것은 본 실험조건인 1M NaOH에서 수소 발생 전압은 $-1.06V$ vs. SCE이며 V_{on} 이 이 값보다 음의 값을 갖기 위해서는 조사되는 광학농도를 100배 정도 증가시켜야 하기 때문에 광학 농도를 증

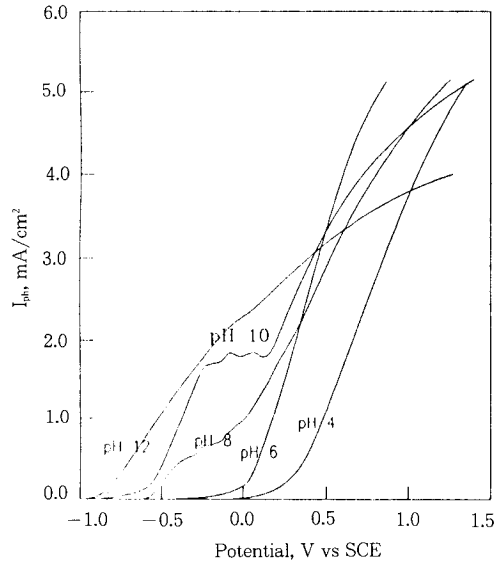


Fig. 10. I_{ph} - V curves of Ti-5Bi electrode in solution of different pH.

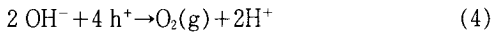
가시켜 외부의 인가 전압없이 수소를 발생시키는 것은 어렵다는 것을 알 수 있다. 그리고 광학농도를 증가시키면 전자와 정공의 재결합이 발생하여 광전류는 시간이 지남에 따라서 급격히 감소할 것이다.

3.3. 전해액의 pH변화에 따른 플랫폼-밴드 전압의 변화

Fig. 10은 전해액의 pH변화에 따른 광전류 밀도-전압 곡선을 나타내었다. pH 완충용액은 0.5M Na_2SO_4 를 사용하였으며 산성용액(pH4, pH6)은 완충용액에 H_2SO_4 용액을 혼합하여 만들었으며 염기성용액(pH8, pH10, pH12)은 NaOH용액을 혼합하여 만들었다. 제조된 완충용액의 특성 중 광전류에 영향을 줄 수 있는 요소(pH, 투과도, 전도도)들을 관찰해 볼 필요성이 있었다. 광전기분해 실험 전후의 용액의 pH 변화는 없었으며 용액의 투과율도 거의 변화가 없었다. 한편 광전기분해시 모든 완충용액들의 IR 전압 강하에 의해서 광전류에 영향이 있을지를 예측하기 위하여 완충용액의 전도도를 conductivity bridge(Yellow Springs Instrument Co. Model 31)를 사용하여 측정하였다. 완충용액의 전도도 값을 Table 1에 나타내었다. 완충용액의 전도도는 pH에 관계없이 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있었으며 1M NaOH용액의 전도도값($2.4 \times 10^4 \mu mho$)과 비슷한 값

을 보여 주었다.

Fig. 10에서 알 수 있듯이 인가 전압이 증가함에 따라 전해액의 pH에 관계없이 광전류는 증가하며 V_{on} 은 pH에 따라서 이동하는 경향을 보여 주었다. 주목할 만한 현상은 약 염기성 용액(pH 8~10)에서는 인가 전위가 $-0.3V \sim 0V$ vs. SCE에 걸쳐서 한계 전류밀도영역이 나타났으며 산성과 강염기성 용액에서는 이와 같은 현상은 관찰되지 않았다[5]. 물의 광전기분해 실험 동안 광전류-전압 곡선에 확산 율속인 평평한 영역이 관찰되는 현상은 서로 다른 광전기화학 계에서 공통되는 현상이다[11]. 이와 같은 현상이 나타나는 이유를 Anderman과 Kennedy는 [12] 다음과 같이 두 가지의 다른 기구로써 설명하였다. 한 가지는 물을 광분해하는 동안 생성된 H^+ 이온의 축적과



pH에 의존하는 플랫-밴드 전압의 양의 방향으로의 이동에 의해서 반도체-전해질 계면에서 부분적인 pH 감소 때문이라고 하였다[13]. 이와 같은 현상은 광전류(I_{ph})가 전해액 중의 OH^- 이온(OH_b^-)의 확산과 관계하고 있는 한계전류밀도(I_{lim})를 초과할 경우 특히 약염기성용액(pH 8~10)에서 뚜렷이 나타난다. 즉 전압을 양의 방향으로 주사하는 동안 광전류는 $I_{ph} > I_{lim}[OH_b^-]$ 조건에 도달하며 부분적 pH가 감소하기 시작하며 띠의 구부러짐은 고정되며 따라서 $I_{ph} - V$ 곡선에 평평한 영역이 나타나게 된다. 이와 같은 거동은 국부적 pH가 산성에 도달하여 $I_{ph} < I_{lim}[H_3^+]$, ($[H_3^+] \geq [OH_b^-]$)일 때까지 지속된다. 그런 다음 양의 방향으로의 V_b 의 이동은 멈추게 되며 띠의 구부러짐은 증가하기 시작하며 I_{ph} 는 다시 증가한다. 또다른 기구로써 Anderman과 Kennedy는 광전류의 평평한 영역이 나타나는 원인이 OH^- 이온의 산화반응에서 H_2O 의 직접 산화반응으로의 전이가 일어나기 때문이라고 하였다[12].

Fig. 11은 전해액의 pH 변화에 대한 V_{on} 의 변화를 나타낸 그래프로써 직선 관계를 나타내며 이 직선의 기울기를 계산하면 $59mV/pH$ 로 여러 가지 금속 산화물 반도체 전극에서 측정된 값들과 일치하는 Nernstian 거동을 보여 주고 있으며 이는 전극 표면에서의 protonation/deprotonation평형과 관계가 있다[14]. 이와 같은 거동은 전극 표면에서의 OH^- 이온의 결합과 관계가 있으며 따라서 이와 같은 거동

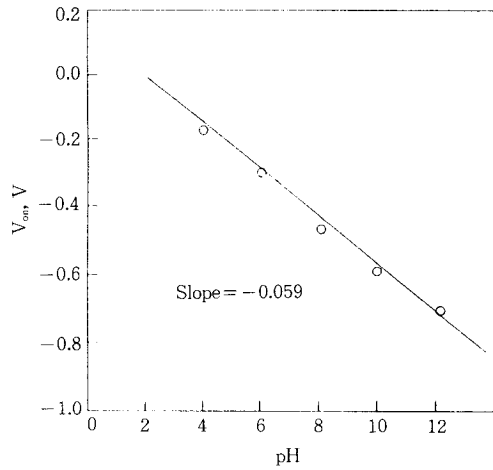


Fig. 11. pH dependence of V_{on} of Ti-5Bi electrode.

은 Helmholtz층의 pH 변화에 따른 전압 변화(V_H)와 일치하며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 [11].

$$V_H = B + kT \ln[H^+] = B - 2.3kT(pH) \quad (5)$$

여기서 B는 상수이다. 이와 같이 pH 변화에 따라서 V_{on} 이 이동한다는 것은 띠가 구부러지는 정도($E_{on} - E_{H_2O/H_2}$)가 변하는 것을 의미하는 것은 아닌데 그 이유는 전해액에서 일어나는 E_{H_2O/H_2} 도 또한 $0.059V/pH$ 로 이동하기 때문에 띠의 구부러짐은 일정한 값을 유지하게 된다. 실질적으로 이 그림으로부터 내릴 수 있는 중요한 결론은 이론적인 빛에너지로부터 화학적 에너지로의 변환 효율은 V_{on} (또는 V_b) vs. pH값이 $0.059V/pH$ 의 직선 관계에 있는 한 pH에는 무관하다는 것을 알 수 있으며 서로 다른 광전기분해 계에서 pH를 달리하여 실험을 하는 이유는 전극의 부식, 양극과 음극의 안정성, 전자의 이동속도 등과 같은 다른 인자들을 조절하는데 기초가 되기 때문이다.

4. 결 론

1. 광학농도와 광에너지가 증가하면 에너지 변환효율은 증가하였으며 광학농도 $0.2W/cm^2$, 광에너지 $4.0eV$ 일 때 최대 에너지 변환효율은 각각 3.2%, 13%이다.

2. 에너지 변환효율은 인가전위 의존성을 보여 주었으며 $0.5V$ 의 전압을 인가한 경우 최대값을 나타냈다.

3. 전체 광전기분해반응은 산화티타늄 공핍층 내의 전자-정공쌍의 생성반응에 율속하였다.
4. 광학농도의 증가에 따라서 V_{on} 은 $-0.065V/decade$ 로 이론식과 거의 일치하였다.
5. 전해액의 pH가 감소함에 따라서 플랫-밴드 전압은 양의 방향으로 이동하였으며 그 값은 $0.059V/pH$ 로 Nernstian 거동을 보여 주었다.

참고문헌

1. G. Campet, J. Verniolle, J. P. Doumerc, and J. Claverie, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1135(1980).
2. J. Claverie, J. Verniolle, G. Campet, J. P. Doumerc, and P. Hagenmuller, *ibid.*, **16**, 1019 (1981).
3. 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", *West Pacific Electrochem. Symp.*, **1**, 55-56(1992).
4. S. Y. Park, B. W. Cho, E. C. Lee, and K. S. Yun, "Photoelectrochemical Characteristics and Semiconducting Properties of Oxide Films on Ti-Ni Alloy" *Proc. Int. Conf. New Energy Sys. & Conv.*, **1**, 435-440(1993).
5. W. Gissler, P. L. Lensi, and S. Pizzini, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 9(1976).
6. S. Y. Park, B. W. Cho, J. B. Ju, E. C. Lee, and K. S. Yun, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 88(1992).
7. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1516(1977).
8. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", **4**, *John Wiley & Sons*(1982).
9. W. W. Gartner, *Phys. Rev.*, **116**, 84(1959).
10. L. Peraldo Bicelli, P. Pedefferri, and G. Razzini, *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**, 647(1986).
11. S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press. New York(1980).
12. M. Anderman and J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 21(1984).
13. J. Gandia, M. Pujadas, and P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 69(1988).
14. H. Tamura, H. Yoneyama, C. Iwaruka, and T. Murai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 753(1977).