

## 전기화학적 방법에 의한 TiO<sub>2</sub> 피막의 생성기구

오한준<sup>†</sup> · 이종호\* · 장재명\*\* · 지충수\*\*

한서대학교 재료공학과

\*한서대학교 화학과

\*\*국민대학교 신소재공학부

### Formation Mechanisms of TiO<sub>2</sub> Layer by Electrochemical Method

H.-J. Oh<sup>†</sup>, J.-H. Lee\*, J.-M. Jang\*\*, and C.-S. Chi\*\*

Dept of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

\*Dept of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 352-820

\*\*School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

(2002년 5월 7일 받음, 2002년 6월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** A TiO<sub>2</sub> film for photocatalyst was prepared by anodic oxidation at 180V in acidic electrolyte and film formation mechanism was studied. The major part of anodic TiO<sub>2</sub> film consisted of anatase type structure and surface morphology exhibited a porous cell structure. The thickness growth rate of the oxide film with anodization time revealed two-stage slope corresponds to the surface morphology between anodic films. The growth of pores on cell structure and the growth rate of film with two-stage slope are related to the constant formation rate of the TiO<sub>2</sub> layer.

**Key words**: anodic oxidation, TiO<sub>2</sub>, porous cell structure, photocatalyst, anatase

### 1. 서 론

산업의 발달과 더불어 배출되는 환경오염물질들을 제거하기 위하여 많은 방법들이 시도되고 있으나 최근 광촉매를 이용하여 유해 유기물질들을 분해하는 방법이 부각되고 있다. 최근의 연구결과에 의하면 광촉매는 염색공장<sup>1)</sup>, 제지공업<sup>2)</sup>, 세척업분야<sup>3)</sup> 등의 여러 분야에서 활용 가능하며, 생물학적으로 쉽게 분해가 되지 않는 유기 오염 물질들이 매우 경제적이며 부작용이 없이 분해됨이 확인되었다. 또한 여러 광촉매 물질중에서 TiO<sub>2</sub>가 화학적으로나 생물학적으로 매우 안정한 물질일 뿐 아니라 강력한 광촉매 산화력을 지니고 있기 때문에 경제적으로 최대의 효율을 나타낼 수 있으므로 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 광촉매 용도로 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 주로 아나타제(anatase)의 결정구조를 갖는 분말을 얇은 박막상태로 코팅<sup>4)</sup>하여 사용하거나, 슬러지 형태로 혼합하여 반응시켜 사용하는데 사용되는 촉매가 일정한 형태로 이용될 경우에 제약을 받을뿐 아니라 가공성과 밀착성의 문제로 인하여 실제 제품에 적용하는데 어려움<sup>5)</sup>이 수반된다. 특히 폐수 처리등의 수질정화 용도로 사용할 경우 광촉매 코팅이 박리되거나, 분말을 이용할 경우 별도의 회수장치를 부착해야 되는 등의 사용상의 문제점이 수반된다. 따라서 이러한 단점들과 사용상의 문제점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 양극 산화법에 의해 기지에 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 피막을 형성시킴으로서 문제의 해결을 시도하였다.

일반적으로 전기 화학적인 방법으로 아나타제형 산화티타늄 광촉매를 제조할 경우 인가되는 전압과 전류, 전해액의 종류, 인가시간의 미세한 차이에 의해서도 광촉매의 표면조직은 다양하게 변화되고 이러한 조직변화에 대한 현상학적 분석에 대한 연구<sup>6)</sup>도 보고된다. 그러나 기공성의 TiO<sub>2</sub> 피막이 양극산화에 의해 생성되어 성장할 때 표면의 조직변화와 피막의 성장속도의 관계에 대한 보고는 거의 없다. 따라서 본 연구는 양극 산화되어 생성되는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 산화가 진행됨에 따라 표면의 셀조직의 기공크기의 변화가 TiO<sub>2</sub>의 생성에 미치는 영향에 대해 조사를 실시했다. 이러한 연구결과를 이용하면 TiO<sub>2</sub>광촉매 제조시 표면조직의 조절이 가능하게 되어 광(light)을 받을 수 있는 유효한 접촉표면적과 반응 표면적을 확장시킬 수 있으므로 광촉매 효율 증대에 기여할 것이다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 전기 화학적 방법으로 광촉매용 TiO<sub>2</sub>를 생성하기 위한 재료는 상업용 순도(99.6%)의 두께 300 $\mu$ m의 판상 티타늄을 이용하였으며 이 재료를 면적 30 $\times$ 70mm [W $\times$ T]로 절단하여 시편으로 사용하였다. 시료의 표면에서 유분, 오염물질을 제거하고 양극산화처리 후 산화피막의 미세조직을 균일하게 얻기 위하여 0.5 $\mu$ m까지 기계적 폴리싱을 행하였다.

탈지는 40%의 노르말 헥산(n-Hexane) 용액에서 6분간

<sup>†</sup> E-mail: hanjun58@hanseo.ac.kr

담근 후 증류수로 수세시켜 충분히 건조시킨 다음 양극 산화처리를 실시하였다. 이때 사용한 전해액으로는 1.5M 황산용액에 인산과 과산화수소가 첨가된 혼합용액을 사용하였으며, 전해전압은 180V로 인가하였다. 이때 음극으로는 스테인리스 스틸(STS304)이 사용되었으며 극간 거리는 6cm로 고정시켰으며 전류밀도는 30mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 각 30분간 양극산화를 실시하였으며 생성된 TiO<sub>2</sub> 산화피막 표면과 단면은 SEM을 통하여 관찰한 후, 이미지 분석(Image proplus, Media Cybernetics)을 실시하여 표면에 형성된 기공의 크기와 분포 등에 대하여 관찰하였다. 양극산화시 생성된 피막두께는 피막을 파단시킨 후 단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였으며 양극산화를 통해 생성된 산화피막의 결정구조는 X-선 회절 분석기(Philips, Model PW1710)를 사용하였으며, 입사각은 1.5도로 고정하고 2θ가 20도부터 80도 사이에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 TiO<sub>2</sub> 피막의 기공특성과 결정구조

양극산화에 의해 TiO<sub>2</sub> 피막을 생성시키기 위해서 초기에는 정전류로 인가한 후 전압이 서서히 상승하여 일정전압까지 도달하게 되면 정전압으로 유지하여 일정 시간동안 전압을 인가하는 방식을 사용했다. 이 과정에서 초기에는 정전류가 유지되면서 전압이 상승될 때 초기 불꽃 방전(spark discharge) 현상<sup>7~9)</sup>이 Ti 표면에서 발생되었고 본 실험의 인가전압인 180V에 도달될 때까지 계속 증가한 후 정전압법으로 양극산화가 진행됨에 따라 서서히 스파크현상이 감소되었으며 이러한 과정을 통하여 산화피막의 생성이 진행

되었다.

일반적으로 산화피막의 성장은 Ti 기저금속과 TiO<sub>2</sub> 계면에서 성장되며 전해액으로부터 산소이온이 피막내부로 확산되고, Ti 금속이온은 Ti/TiO<sub>2</sub> 계면에서 피막의 외부로 확산에 의해 성장된다. 이때 셀 조직과 기공의 직경이 성장되는 것은 기저부의 셀 벽(cell wall) 부위가 셀 벽의 중심에 비해 확산이 용이하고 금속이온과 산소이온의 이동이 상대적으로 활발하기 때문에 셀조직이 성장하는 것으로 사료된다. Fig. 1은 산성 전해액에서 180V의 양극전압을 인가한 후 5분, 10분, 20분, 30분간 유지시킨 후 생성된 TiO<sub>2</sub>의 표면조직을 나타냈으며 Fig. 2는 20분간 양극 산화된 피막의 단면을 나타낸 사진이다. 산화피막의 표면조직은 기공(pore)과 셀벽(cell wall)을 나타내는 셀(cell) 구조를 보여주고 있으며 양극전압의 인가시간과 더불어 기공의 직경이 커지며 셀조직이 성장하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 셀 조직이 양극 산화되는 동안 단위 면적당 기공부가 차지하는 면적비율과 셀의 벽부위의 면적 비율의 변화가 나타나게 되며 이때 변화는 image analyser로 측정하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 양극산화가 진행되는 동안 셀의 성장에 의해 셀 내부의 기공의 크기가 커짐에 따라 단위 면적당 기공부의 비율은 상승하며 반대로 셀의 벽 부위의 면적비율은 점차 감소하고 있음을 보여준다. 이러한 면적 비율의 변화는 TiO<sub>2</sub> 산화피막의 생성 거동과 빛과의 직접 반응할 수 있는 표면적의 변화를 의미하므로 광반응의 효율에 중요한 영향을 미치게 된다.

또한 180V의 양극전압이 인가될 경우 산화 시간에 따라 피막 내에서 변화되는 기공의 크기와 분포상태에 대하여 통계적 방법을 통하여 관찰하였다. Fig. 3은 양극전압이 5분,

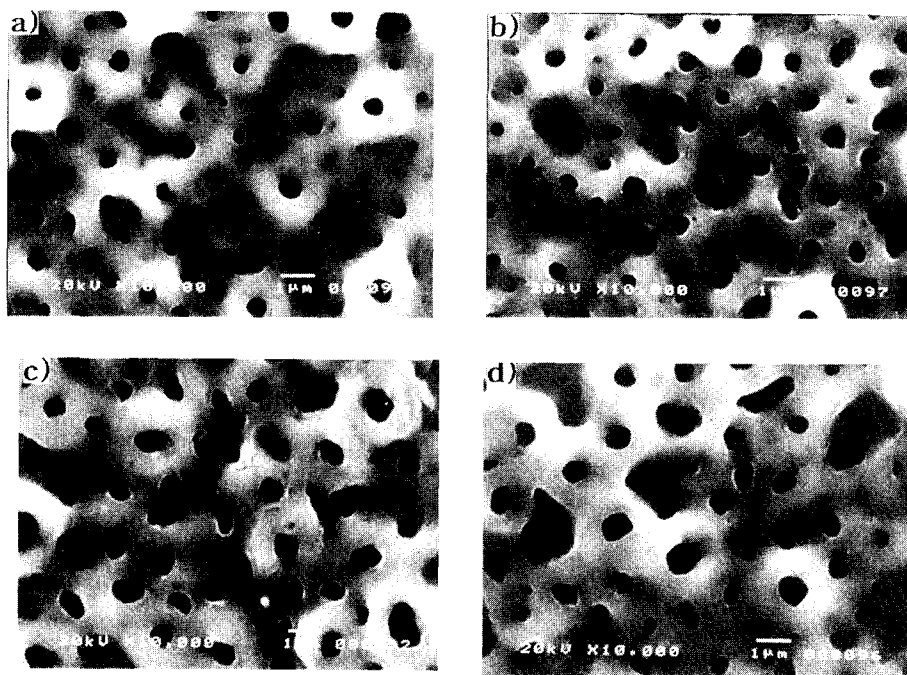


Fig. 1. The characteristics of micropores on TiO<sub>2</sub> layer formed by anodizing at 180V for a) 5min b) 10min c) 20min d) 30min.

Table 1. Changes of surface area fraction for pores and outer cell wall surface areas on TiO<sub>2</sub> layer formed under applied voltage of 180V with increasing anodization time.

Formation condition for TiO <sub>2</sub> layer	Ratio of occupied areas by pore area (%)	Ratio of occupied areas by cell wall area (%)
5 min at 180V	15.11	84.89
10 min at 180V	19.81	80.19
20 min at 180V	23.52	76.48
30 min at 180V	37.12	62.88



Fig. 2. Cross sectional structure of TiO<sub>2</sub> layer formed by anodization.

10분, 20분, 30분 인가될 경우 피막내의 기공들이 성장함에 따라 변화되는 기공의 크기와 분포상태에 대한 상대 분포를 나타낸 그림이다. 초기 5분의 산화 과정에서 약 0.2μm로 적은 직경을 갖는 기공들이 관찰 면적의 38%에 해당되는 가장 큰 비율로 존재하고 있으며 큰 직경의 기공들은 아주 적게 존재하고 있다. 양극산화가 10분간 진행되었을 경우 0.2μm 보다 적은 크기의 기공들의 존재비율이 상대적으로 감소하며 점차 0.4-0.7μm 정도의 크기의 기공이 존재하는 비율이 증가하였으며 20분간의 산화과정에서는 0.2μm 크기와 0.5μm 정도 크기의 기공비율이 감소한 반면 0.4μm와 0.7μm 크기의 기공 비율이 상승했으며 또한 1.0μm이상의 큰 기공도 존재하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 이 과정에서 0.2μm의 적은 기공은 0.4μm 정도로 성장되고 0.5μm의 크기는 0.7μm의 크기기공으로 성장되었으며 0.6μm 보다 큰 기공들은 부분적으로 1.0μm 보다 크게 성장한 것으로 사료된다. 또한 30분간의 산화과정에서 나타난 기공의 특성은 중간 크기인 0.4-0.9μm 직경의 기공이 비슷한 비율로 존재하며 0.9μm 보다 큰 기공의 비율은 큰 변화를 나타내지 않았다. 이것은 산화과정이 어느 정도 진행이 되면 적은 크기의 기공이 합쳐지면서 어느 정도 계속성장을 하나 일정크기 이상에서는 기공의 성장은 멈추기 때문인 것으로 사료된다.

이러한 양극산화에 의해 형성된 피막 내 기공크기에 대해서는 일반적으로 단위 면적당 존재하는 기공크기의 평균값 (mean value)으로 나타낼 수 있으나 만약 기공의 분포상태가 평균값에서 대칭적으로 나타나지 않고 편차가 심할 경

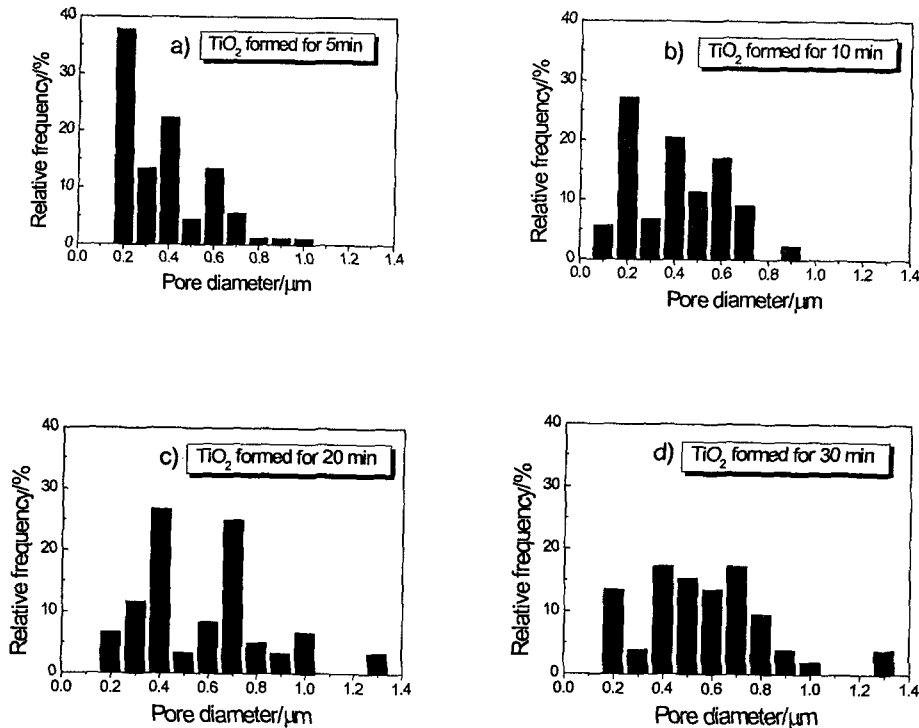


Fig. 3. Relative frequency distribution graphs of diameter size and distribution of micro pores formed on TiO<sub>2</sub> layer as a function of anodization time for a) 5 min, b) 10 min, c) 20 min and d) 30 min.

Table 2. Characteristics of pores formed on TiO<sub>2</sub> layer under applied voltage of 180V as a function of anodization time.

	5 min	10 min	20 min	30 min
Average of pore diameters (mean value)	0.32 μm	0.36 μm	0.519 μm	0.560 μm
Pore diameter as median value	0.25 μm	0.38 μm	0.49 μm	0.51 μm
Standard deviation of pore diameters	0.1878	0.2161	0.2579	0.3503

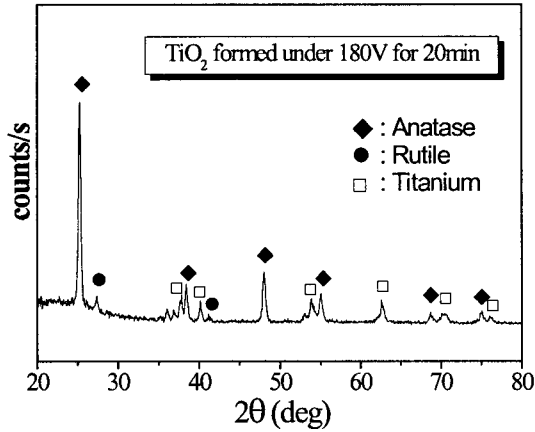


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> layer formed by anodization.

우에는 단위면적당의 기공크기의 중앙값 (median value) 이 평균값 보다 더 의미가 있다. 이와 같이 양극산화에 의해 형성된 TiO<sub>2</sub>의 산화시간에 의한 기공의 크기를 Table 2에 나타냈으며 180V의 인가전압에서 10분과 20분의 양극산화에서 형성된 기공의 경우 평균값과 중앙값의 차이가 거의 나타나지 않아 생성된 기공의 크기는 평균값을 중심으로 작은 기공과 큰 기공이 대칭적으로 존재하고 있음을 알 수 있으며 5분과 10분의 산화경우에서 나타난 피막에서는 평균값이 중앙값보다 크게 나타난 것은 갯수는 적으나 직경이 크게 성장된 기공이 다수를 차지하기 때문에 작은 직경의 기공에 비해 계산 과정에서의 비중이 크게 나타났기 때문이다. 또한 양극산화 시간의 증가에 따라 표준편차의 값이 크게 나타나는 것은 평균크기로부터 벗어나는 편차가 크기 때문이며 이는 산화 과정에서 기공이 성장하는 과정에서 작은 크기의 기공이 소멸하는 비율보다는 중간정도 크기의 기공들이 성장하는 비율이 크기 때문에 작은 크기와 큰 직경의 기공이 혼합되어 있는 정도가 커졌기 때문에 나타난 것으로 사료되며 이것은 Fig. 3의 결과에서도 관찰할 수 있다. 또한 양극산화에 의해서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막의 결정구조를 알기 위하여 X-선 회절분석을 실시하고 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>는 rutile, anatase, brookite의 3종류<sup>10)</sup>의 결정구조를 가지고 있으나 공업용과 광촉매 물질로 사용되고 있는 것은 tetragonal 결정구조를 갖는 rutile과 anatase이며 특히 광반응을 위한 촉매 물질로는 anatase가 주로 사용되며 이것은 광 여기에 의해 생성되어 분리된 전자와 정공의 재결합이 쉽게 되지 않아 광촉매 물질로서 높은 효율<sup>11)</sup>을 나타낼 수 있기 때문이다. Fig. 4에서 180V의 인가전압으로 생성된 TiO<sub>2</sub> 산화피막은 주로

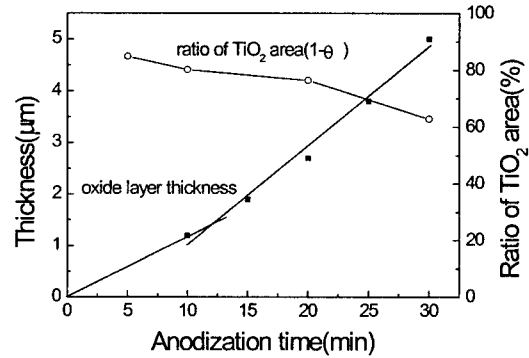


Fig. 5. Thickness formation rate of the TiO<sub>2</sub> layer as a function of anodization time and area fraction between pore and outer surface area on oxide layer, where φ is the ratio of occupied areas by pore per unit area of 1cm<sup>2</sup>.

anatase와 Ti의 회절피크가 나타났으며 아주 약하게 rutile의 피크가 나타났다. 이것으로 보아 산화피막의 조직은 대부분 anatase이며 약간의 rutile이 혼합된 상태로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 Ti 피크가 나타난 것은 양극산화되어 나타난 TiO<sub>2</sub> 피막의 두께가 비교적 얇기 때문에 지지조직인 Ti의 회절피크가 나타난 것으로 보인다. 따라서 180V의 양극 전압에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막은 대부분이 광촉매 특성이 우수한 anatase 결정구조의 산화피막으로 나타났다.

### 3.2 양극산화 TiO<sub>2</sub>의 피막 생성률

180V의 양극전압을 인가한 후 양극산화 유지 시간의 변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 생성두께의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 결과에서 양극산화 피막의 성장속도는 기울기 0.19 μm/min의 기울기를 갖는 1차식으로 나타났으며 이식을 외삽하면 양극 산화후 약 5분간의 시간이 지나도 산화피막이 생성되지 않아야 되나 실제로는 양극 산화후 1-2분안에 spark discharge현상이 일어나 산화피막이 생성되고 성장되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 초기단계에 반드시 산화피막이 생성되어 있고 2단계의 과정의 기울기 외삽을 통하면 초기 단계에서 산화피막의 생성이 되어 있지 않은 결과가 나타나므로 이 두 과정을 동시에 충족시키기 위한 가정은 초기와 후기의 산화피막의 성장속도 기울기의 변화가 나타나는 경우이다. 이러한 기울기의 변화는 10분간의 짧은 구간이기 때문에 직선이라 가정을 해도 큰 무리는 없을 것이라 사료된다. Fig. 5를 통한 선형회귀분석 (Linear Regression Analysis) 결과 180V의 인가전압에서 TiO<sub>2</sub>의 생성속도는 산화시간에 따라서 2단계의 기울기를 나타내었다. Fig. 5에서 보여지듯 양극산화 과정은 기울기의 차이가 급격하지는 않으나 초기 단계 (I-단계)와 그 이후의 어느

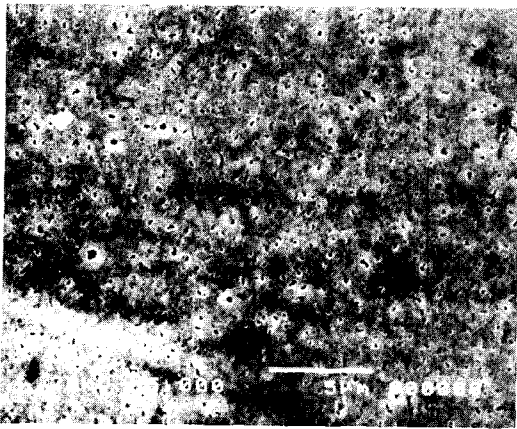


Fig. 6. SEM micrograph of  $\text{TiO}_2$  layer formed at 180V for 3min

정도 산화 피막이 생성된 후에 진행되는 피막생성단계(II-단계)로 나눌 수가 있으며 양극산화 초기의 약 10분 동안 생성되는 산화 피막의 두께변화는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$d_I = \alpha_1 \cdot t_I, \quad (0 \leq t_I \leq 10\text{min}) \quad (1)$$

이때  $d_I$ 는 생성되는 피막의 두께( $\mu\text{m}$ )이며  $\alpha_1$ 는 초기 단계의 피막 생성률을 나타내는 기울기 상수( $\alpha_1 = 0.12 \mu\text{m}/\text{min}$ ),  $t_I$ 는 양극전압 인가시간(min)이다. 또한 초기 산화피막이 생성된 후에 계속적으로 생성되는 II-단계의 산화피막의 두께 생성은 아래의 식으로 표현될 수 있다.

$$d_{II} = \beta_{II} + \alpha_{II} \cdot t_{II}, \quad (10 \leq t_{II} \leq 30\text{min}) \quad (2)$$

$d_{II}$ 는 생성되는 피막두께( $\mu\text{m}$ ),  $\beta_{II}$ 는 상수( $-0.88 \mu\text{m}$ ),  $\alpha_{II}$ 는 피막 생성률의 기울기 상수( $\alpha_{II} = 0.19 \mu\text{m}/\text{min}$ ),  $t_{II}$ 는 양극전압 인가시간(min)으로 표현되며 양극산화 초기(I-단계)와 그 이후(II-단계)의 피막 생성률은  $0.12 \mu\text{m}/\text{min}$ 와  $0.19 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 나타나 일정 전압을 인가하였을 경우 피막 두께의 성장속도는 초기 I-단계에 비하여 II-단계 과정에서 피막의 두께가 빨리 생성되는 것으로 나타났다.

이는 초기(I-단계)에 형성되는 산화피막의 경우는 기공의 발생이 거의 없는 barrier상의 피막이 형성되어 성장되거나 또는 barrier상의 피막이 성장 후 계속되는 산화와 더불어 작은 크기의 기공이 표면에서 일정 부분만 생성되는 단계이므로, 비교적 치밀한 상태의 피막을 생성시키는 단계라고 볼 수 있으며, II-단계는 산화에 의해 기공의 성장과 더불어 피막이 형성되기 때문에 이때 생성되는 산화피막은 피막상태가 치밀하지 못하며 밀도도 초기단계에 비해 작을 것으로 예상된다. 일반적으로 정전압 방식의 양극산화시 인가시간이 지남에 따라 점차 양극전류는 감소하게 되며 이때 전류는 산화피막의 형성에 기여하게 된다. 그러나 10-30min의 인가시간에서 전류는 급격하게 감소되지 않으며 생성되는 피막은 초기의 조밀한 피막에 비해 밀도가 적은 기공성의 피막을 만들기 때문에 피막의 두께 생성률이 높게

나타난 것이며 이것은 전류에 의해 생성되는 피막의 생성률이 많은 것을 의미하는 것은 아니다. 이러한 초기 상태에 생성되는 I-단계의 피막상태와 기공의 성장과 더불어 형성되는 II-단계 과정의 피막 상태와 비교를 위하여 180V의 양극전압 인가 조건에서 3분간 산화에 의해 생성된  $\text{TiO}_2$ 의 표면관찰 사진을 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6은 초기의 기공이 없는 barrier상의 피막에서 기공성의 피막으로 변화되기 시작하는 상태로서 아주 미세한 기공들이 부분적으로 형성되어 있는 모습을 보여주며, II-단계 과정의 표면상태(Fig. 1, Fig. 2)에 비하면 비교적 치밀한 표면 상태를 나타내고 있다. 따라서 양극 전압을 인가되는 동안 산화과정에서  $\text{TiO}_2$ 의 피막 성장률은 2 단계로 나타나는 것은 산화 과정에서 생성되는 피막조직의 차이 때문인 것으로 사료된다.

### 3.3 기공성 $\text{TiO}_2$ 피막의 성장기구

양극 산화시 생성되는  $\text{TiO}_2$  피막은 초기에 barrier 형태의 피막이 생성된 후 점차 기공성의 셀조직으로 변환되고 피막 내의 기공 직경이 커지면서 피막의 두께가 성장된다. 이러한 기공성의 산화피막의 성장기구를 고찰하기 위해서 양극 전압이 인가되는 동안 셀조직 내의 기공 크기의 변화와 피막두께의 변화가 단위면적당 생성되는  $\text{TiO}_2$ 량에 미치는 영향에 대하여 조사했다. 또한 180V의 인가전압에서 형성되는 피막의 단위 면적 중에서 기공부를 제외한  $\text{TiO}_2$  산화피막의 면적비(Table 1)를 Fig. 5의 위 부분에 나타내었다.

일반적으로 양극 전압이 인가되어 산화가 진행되는 동안 단위면적( $1\text{cm}^2$ )당 생성된  $\text{TiO}_2$ 의 체적은 다음의 식으로 간단히 구할 수 있다

$$V_0 = (1-\theta) A \cdot d \quad (3)$$

여기서  $V_0$ 는 생성된  $\text{TiO}_2$ 의 체적이며  $\theta$ 는 단위면적당의 기공점유율,  $A$ 는 단위면적( $\text{cm}^2$ )이며  $d$ 는 양극 전압시 생성된 피막의 두께이다. 그러나 식(3)에서 양극산화에 의하여 생성되는  $\text{TiO}_2$ 의 부피는 피막내의 기공 성장에 의한 점유율과 피막두께의 증가에 의존되고 이들 변수들은 모두 시간에 따라 변하므로 양극산화가 진행되는 동안 단위 면적당 생성되는  $\text{TiO}_2$ 는 시간에 따라 변화하게 된다. 따라서 Fig. 5의 실험 결과를 통하여 I-단계와 II-단계에서 시간 변화에 따라 생성되는  $\text{TiO}_2$ 의 양은 아래 식으로 구할 수 있다.

I-단계( $0 \leq t \leq 10\text{min}$ )에서 시간에 따라 생성되는  $\text{TiO}_2$ 의 부피  $V_u$ 는

$$V_u = d_u \cdot (1-\theta_u) \cdot A \quad (4)$$

여기서 시간에 따른 피막성장률,  $d_u = 0.12 \mu\text{m}/\text{min} \cdot t$ 이며 시간 변화에 따른 기공의 점유율  $\theta_u$ 이므로  $(1-\theta_u) = (90-t)/100$ , 또한 단위면적  $A = 1\text{cm}^2$ 으로 하면 식(4)는 식(5)로 표현될 수 있다.

$$V_u = 1.08 \times 10^{-5} \cdot t - 1.2 \times 10^{-7} \cdot t^2 (\text{cm}^3) \quad (5)$$

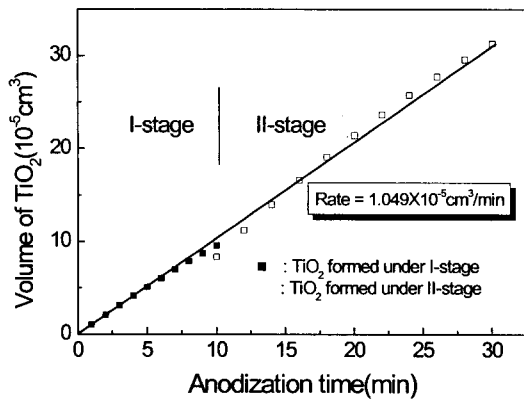


Fig. 7. Formation rate of the TiO<sub>2</sub> volume per unit area (1cm<sup>2</sup>) formed by anodization at applied voltage of 180V as a function of anodization time.

또한 II-단계 (10 ≤ t<sub>an</sub> ≤ 30min) 에서 시간에 따라 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 부피 V<sub>an</sub>는 식 (2) 에서 사용된 피막 성장률과 시간에 따른 기공의 점유율 θ<sub>an</sub>를 이용하여 (1 - θ<sub>an</sub>) = (90.17 - 0.85t)/100이므로 식 (6) 으로 표현할 수 있다.

$$V_{an} = -7.94 \times 10^{-1} + 1.79 \times 10^{-1} \cdot t - 1.6 \times 10^{-3} \cdot t^2 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (6)$$

따라서 양극산화 과정중 시간 변화에 따라 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 체적변화를 I-단계와 II-단계의 각각에 대해 식 (5)와 식 (6)에서 나타난 결과를 Fig. 7에서 점으로 나타냈다. 이 결과에서 양극산화시 비교적 치밀한 조직에서 기공성의 조직으로 변화되는 I-단계와 II-단계의 전이 영역을 제외하고는 전반적인 기울기는 일정하게 나타났다. 또한 전 영역에 걸쳐 선형회귀법에 의해 plot한 직선을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 결과에 의하면 양극 산화되어 성장하는 TiO<sub>2</sub> 산화피막은 산화과정시 기공부의 성장 등으로 인한 복잡한 형태로 피막이 생성되고 Fig. 5에서 2단계로 피막 두께 성장률이 달라짐에도 불구하고 단위 면적당 형성되는 TiO<sub>2</sub>의 체적 증가율은 일정한 것으로 나타났다. 즉 이 결과에 의하면 1cm<sup>2</sup>의 단위 면적에서 생성되는 TiO<sub>2</sub>는 양극 산화되는 시간에 따라 체적 증가율이 1.049 · 10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>으로 일정하게 나타나며 이러한 조건을 만족시키면서 셀조직의 기공부와 피막두께가 변화되며 성장하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

광촉매용 TiO<sub>2</sub>을 산성의 혼합 전해액에서 양극 산화법으

로 제조할 경우 양극 산화되어 생성되는 TiO<sub>2</sub> 피막표면의 조직 변화와 표면의 셀조직의 기공크기의 변화가 TiO<sub>2</sub>의 생성에 미치는 영향에 대해 조사를 실시한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 양극산화에 의해 형성되는 TiO<sub>2</sub>피막은 표면이 셀조직으로 형성되며 산화가 진행됨에 따라 셀조직의 성장과 더불어 기공부위의 직경이 커지며 이로 인하여 단위면적당의 기공이 차지하는 비율은 점차 증가하였다.

2) 180V의 양극 전압을 인가하여 산화피막을 생성시킬 경우, 초기에 생성되는 피막과 그 이후에 생성되는 피막의 특성차이에 의해 인가시간에 따른 피막 생성률은 2단계의 변화를 나타냈다.

3) 양극산화에 의해 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 경우 셀 조직의 기공직경의 성장과 피막두께의 생성속도는 단위면적당 생성되는 TiO<sub>2</sub>량과 밀접한 관계를 갖는 것으로 나타났다. 즉 단위 면적에서 생성되는 TiO<sub>2</sub>는 양극 산화에 의해 분당 체적 증가율이 1.049 · 10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 나타나며 이러한 조건을 만족시키면서 표면의 조직과 피막두께는 성장되는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Matthews, Water Resour., **25**, 169 (1991).
2. M. Duran, M. Dezotti and J. Rodriguez, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **62**, 269 (1991).
3. D. Weichgrebe, A. Vogelpohl, D. Bockelmann and D. Bahuemann, Proc. of the 1st Inter. Conf. on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, p.579 (1993).
4. Y. Paz and A. Heller, J. Mater. Res., **12**, 2759 (1997).
5. J. Kuraki and H. Tada, Hyomen Gijutsu, **12**, 1171 (1999).
6. J.M. Jang, S.K. Kim, H.J. Oh, J.H. Lee and C.S. Chi, Kor. J. Mater. Res., **11**, 61 (2001).
7. C.K. Dyer and J S. Leach, J. Electrochem. Soc., **125**, 1032 (1978).
8. J.F. McAleer and L.M. Peter, J. Electrochem. Soc., **129**, 1252 (1982).
9. J. Yahalom and J. Zahavi, Electrochim. Acta, **15**, 1429 (1970).
10. L. Choy and B. Su, J. Mater. Sci. Lett., **18**, 943 (1999).
11. S. Tokuyoshi, JETI, **44**, 63 (1996).