

광촉매용 Ti 양극산화 피막의 조직 및 성장거동

장재명 · 오한준* · 이종호** · 조수행 † 지충수†

국민대학교 신소재공학부

*한서대학교 재료공학과

**한서대학교 화학과

Microstructure and Growth Behaviors of Ti Anodic Oxide Film for Photocatalysis

J.M. Jang, H.J. Oh*, J.H. Lee**, S.H. Cho, and C.S. Chi †

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

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

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

(2002년 3월 6일 받음, 2002년 4월 24일 최종수정본 받음)

Abstract The microstructure and growth behaviors of anodic oxide layers on titanium were investigated. TiO_2 oxide films were prepared by anodizing at constant voltages of 180 and 200V in sulfuric acid electrolyte. The anodic TiO_2 layer formed at 200V showed a cell structure with more irregular pore shapes around the interface between the anodic oxide layer and the substrate titanium compared with that formed at 180V. Irregular shape of pores at the initial stage of anodization seemed to be attributed to spark discharge phenomena which heavily occurred during increasing voltages. The thickness of the anodic oxide film increased linearly at a rate of $1.9 \times 10^{-1} \mu m/min$. The oxide layers formed at 180 and 200V were composed mainly of anatase structure, and the anodizing process could be suggested as one of fabrication methods of photocatalytic TiO_2 .

Key words : anodizing, anatase, cell, photocatalytic TiO_2 , growth behavior

1. 서 론

산화티타늄은 일반적으로 anatase, rutile, brookite의 3종류¹⁾의 결정구조를 가지고 있으나 공업용과 광촉매 물질로 사용되고 있는 것은 tetragonal 결정구조를 갖는 rutile과 anatase이며 특히 광반응을 위한 촉매 물질로는 anatase가 주로 사용된다. 이것은 광여기에 의해 생성되어 분리된 전자와 정공의 재결합이²⁾ 쉽게 되지 않아 광촉매 물질로서 높은 효율을 나타낼 수 있기 때문이며³⁾, 이와같이 TiO_2 의 난분해성 유기 또는 무기화합물을 분해시키는 특성을 이용하여⁴⁾ 대기환경오염 방지, 수질개선, 그리고 위생분야 등과 같은 다양한 분야에서 오염물질 제거를 위한 중요한 환경친화성 소재로 사용되고 있을 뿐 아니라, 에너지 측면에서는 광감응 태양전지와 수소제조를 위한 촉매로서 이용가능성 때문에 다양한 연구가 진행되고 있다⁵⁾. 그러나 현재 사용되고 있는 광촉매용 산화티타늄의 경우 대부분은 분말을 그대로 이용하거나 또는 이 분말을 표면에 코팅하여 사용하므로 사용 후 분말의 회수, 표면의 박리현상 그리고 반복 이용 등에 있어서의 문제점 때문에 사용상의 많은 제약이 받아왔으며 최근 이러한 점들을 해결하기 위하여 광촉매 TiO_2 제조시 전기화학적 양극산화법이 적용되고 있으며 이를 통하여 위에서 언급된 문제점의 개선뿐 아니라 경

제적 측면과 제조공정의 간소화도 가능하게 되었다.

그러나 양극산화법에 의해 생성된 TiO_2 를 이용하여 다양한 유해물질을 용이하게 분해할 수 있도록 실용화하려면, 적용목적에 따라 TiO_2 의 성장기구, 결정구조, 표면조직과 광(light)의 반응 메커니즘을 상세히 파악하여 가능한 반응 효율을 향상시키는 것은 여전히 중요한 과제로 남아있다. 일반적으로 광촉매 효율을 증가시키는 방법으로는 산화티타늄 촉매 표면의 결정구조를 제어하여 전하의 분리가 일어나기 쉬운 형태로 유지하는 방법^{6,7)} 전자의 트랩으로 작용하는 귀금속 또는 용존산소의 환원반응 과전압이 낮은 귀금속을 촉매위에 담지시키는 방법^{8,9)} 등이 보고되고 있으며 이러한 방법들을 전기화학적 양극산화법에 적용시켜 광촉매 효율을 증가시키기 위해서는 티타늄 표면상으로 양극산화에 의해 형성되는 TiO_2 산화피막의 성장과정과 미세조직에 대한 이해가 선행되어야 하나 이에 대한 연구는 거의 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 전기화학적 양극산화법에 의해 생성되는 광촉매용 산화티타늄의 산화과정시 산화피막의 성장과 더불어 나타나는 표면현상과 피막두께, 기공성 셀의 변화 등 산화피막의 성장거동에 대한 조사를 목적으로 하였으며 이러한 연구결과는 환경친화적 고효율의 광촉매 TiO_2 제조에 활용될 수 있을 것이다.

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

2. 실험 방법

광촉매용 TiO₂ 산화피막을 제조하기 위하여 시편은 두께 300 μ m의 상업용 순도(99.6%) 판상(sheet) 티타늄을 30mm \times 70mm로 절단하여 사용하였다. 탈지는 40% 노르말 헥산(n-Hexane) 용액에서 6분간 담근 후 증류수로 수세를 하고, 더운 공기로 건조시킨 다음 양극산화처리를 하였다. 이때 사용한 전해액으로는 1.5M 황산에 인산 및 과산화수소를 첨가한 혼합용액을 사용하였으며, 전해전압은 180와 200V로 인가하였고, 전류밀도는 30mA/cm²로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 처리하였다. 이때 음극으로는 스테인레스 스틸(STS304)을 사용하였으며 극간거리는 6cm로 고정시켰으며 양극산화는 정전압 방식으로 각 30분간 실시하였다. 생성된 TiO₂ 산화피막 표면은 SEM을 이용하여 미세기공, 기공의 내부조직, 표면부의 미세조직 등을 관찰하였다. 산화 피막의 결정 구조 분석은 X-선 회절 분석기(Philips, Model PW1710)를 이용하였으며, 이때 입사각은 1.5도(degree)로 고정하고 2 θ 는 20도부터 80도 사이에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인가 전류 및 전압거동과 표면현상의 변화

양극산화법에 의한 산화티타늄을 제조하기 위해 양극에 인가되는 전류 및 전압의 변화는 Fig. 1과 같다. 양극산화는 양극시편에 30mA/cm²의 정전류를 인가하면 전압은 상승하게되며 일정 전압까지 도달된 후 정전압모드 방식으로 전환시켜 양극산화를 실시하였다. 정전류에서 정전압 방식으로 바뀌어 양극 산화될 경우 전류는 급격히 감소하면서 양극에서 산화티탄이 형성되게 된다.

또한 양극산화중 인가전압의 상승에 의해 티타늄 지지표면에서 spark discharge가 발생되며 이러한 spark discharge의 거동은 Fig. 2에 나타내었다. 양극산화를 시키기 위하여 초기 정전류를 인가하는 동안 전압이 상승하기 시작하여 약 96V까지 상승되면 시료표면의 국부영역에서 갑자기 spark discharge 현상이 일어나기 시작하고 이러한 현상은 전해전압과 시간의 증가에 따라 Fig. 2(a), (b), 그리고(c)에서 보듯이 spark의 세기가 차츰 커지면서 시료의

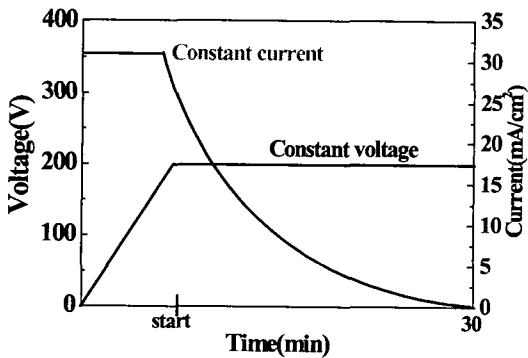


Fig. 1. Current and voltage behaviors on the formation of titanium oxide film during anodization at 180 and 200V.

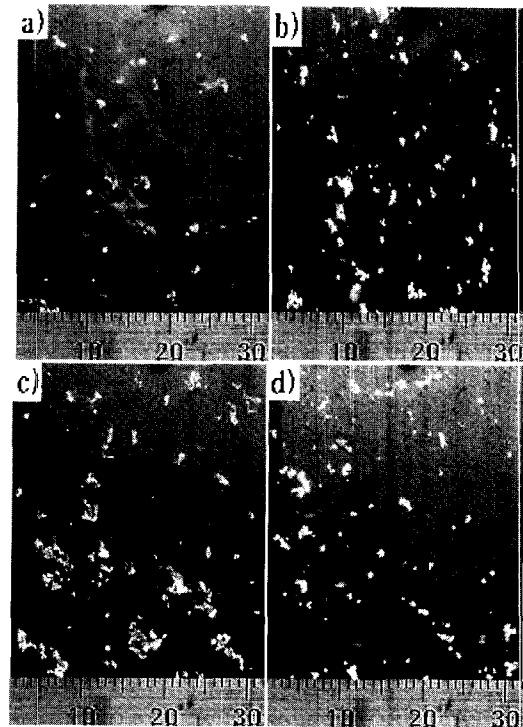


Fig. 2. The spark discharge on titanium surface during anodization of a) 97V, b) 160V, c) 200V, and d) 5 min. after reaching 200V.

다른영역으로 확산되어 더욱 격렬히 발생하는 것을 알 수 있다. 특히 최대 인가전압 200V에 도달하는 시기까지는 spark discharge 현상¹⁰⁾의 분포량이 증가하다가 200V에 도달하여 5분정도 경과한 후 부터는 서서히 감소되면서 spark의 세기와 퍼짐도 미약해지는 것으로 나타났다.

이러한 경향은 Fig. 1에서와 같이 30분간 양극산화시 정전압(constant voltage)이 유지되는 동안 인가되는 전류가 서서히 하강하는 시기와 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 정전류가 인가되는 초기상태에는 티타늄 표면이 양극산화에 의해 매우 치밀하고 얇은 베리어 층(barrier layer)³⁾의 산화피막이 형성되고 이때 생성되는 산화티타늄은 전도성이 거의 없으나 외부에서는 계속적으로 양극전류가 일정하게 인가되므로 산화피막이 어느 정도 형성된 후 Fig. 1의 96V 부근에 이르러 베리어 층의 표면이 breakdown^{11,12)}되면서 spark discharge현상이 발생하는 것으로 사료된다. 이때 발생한 spark는 정전류가 유지되면서 전압이 상승하는 구역까지 격렬히 진행되고 정전압 모드로 변환되어 전류가 감소됨에 따라 Fig. 2(d)에서와 같이 spark의 세기와 분포량도 감소되는 것을 알 수 있다. 따라서 양극 산화시 시편의 표면에서 발생하는 spark discharge에 의해 산화티타늄 피막의 성장이 촉진되므로 이러한 현상은 피막의 미세기공 및 산화피막의 조직변화뿐 아니라 양극산화 중 발생한 spark 열에너지에 의해 TiO₂의 결정조직^{12~14)}에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.2 미세 기공의 형성과정

Fig. 3은 양극 산화 초기의 정전류 인가에 따라 96, 120,

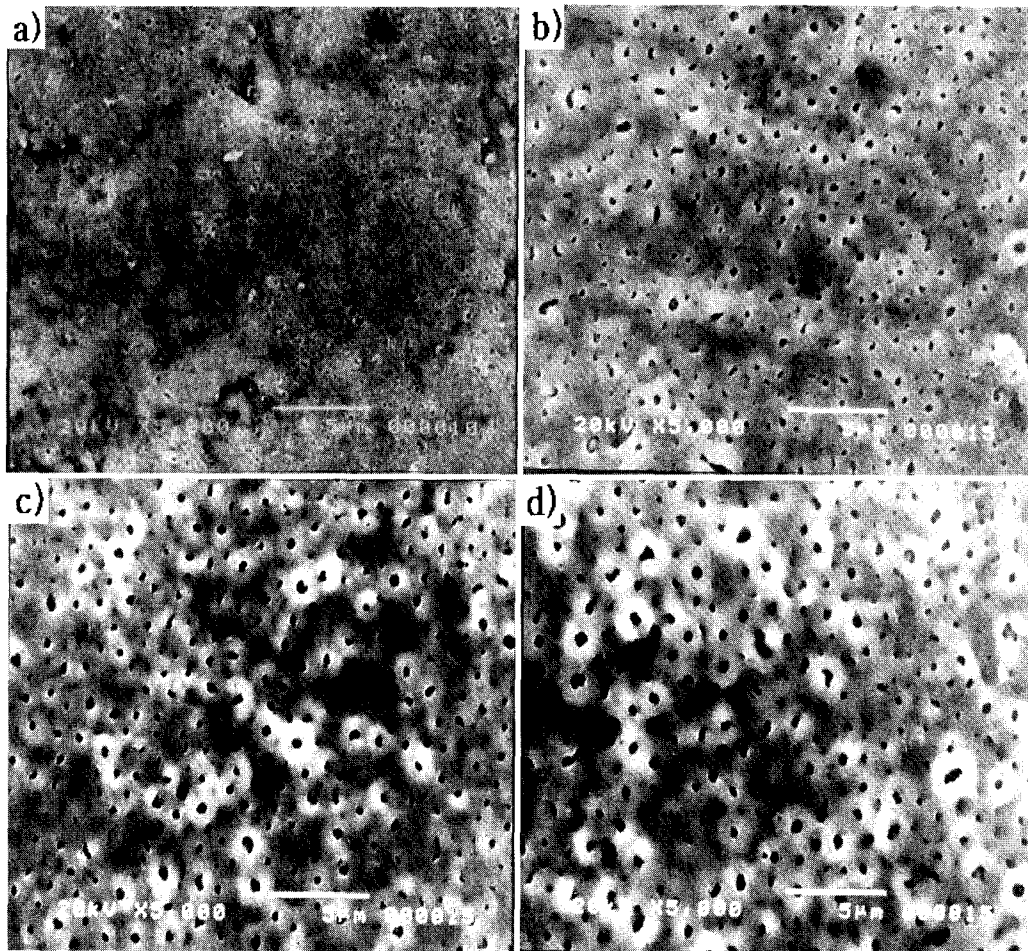


Fig. 3. The surface morphologies anodized under constant current of $30\text{mA}/\text{cm}^2$ at a) 96V, b) 120V, c) 140V, and d) 160V

140, 160V에서 TiO_2 피막의 표면 미세조직을 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)는 초기 spark discharge 현상이 발생하기 시작할 때의 조직으로 산화 피막에서 기공의 형상은 아직 확실하게 나타나지 않고 있으며, 단지 초기 spark가 발생한 흔적의 극부영역에서만 조밀한 미세 기공들이 생성되기 시작했다.

이와 같은 경향은 Fig. 3(b)에서부터 점차 기공이 분명한 모양으로 나타나는데 전압의 상승에 따라 cell의 형태도 갖추어지고, 인가전압 96V 이상에서는 기공과 cell의 형태가 성장하기 시작함을 알 수 있다. 이는 96V이하에서 양극 산화에 의해 형성된 얇고 치밀한 비전도성의 베리어 층이 정전류가 인가되고 있는 상태에서 spark discharge에 의해 TiO_2 산화피막을 통해 이온전류가 흐르면서 산화물 피막의 생성과 미세기공의 성장이 이루어진 것으로 보인다.

이러한 미세기공의 형성은 Fig. 3(c)에서 보다 뚜렷이 나타나며 Fig. 3(b)보다 기공이 발달되었고 그 형태도 비교적 원형으로 되었으며 기공과 기공벽이 하나의 cell 형태를 이루며 성장하기 시작함을 알 수 있다. Fig. 3(d)에서는 비교적 크게 형성된 cell 주위에 성장이 중지된 작은 cell들이 존재하고 있으며 이러한 작은 cell들은 양극산화가 계속 진행될 경우 성장되는 큰 cell에 의해 흡수되기 때문에

양극산화가 계속될수록 cell의 크기와 pore의 지름은 증가하나 단위 면적당 cell과 pore의 개수는 감소된다. 이러한 관계는 Fig. 3(c)와 3(d)의 비교를 통해서도 알 수 있다. 또한 전압에 따라 기공의 직경의 크기는 97, 120, 140, 160V에서 각각 0.12, 0.23, 0.26, 0.29 μm 로 나타났으며, 이때 기공의 성장률은 $1.98 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{sec}$ 로 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

3.3 산화피막의 성장기구와 결정구조

Fig. 4는 기공성의 산화티타늄 피막의 성장과정을 조사하기 위하여, 피막내부에서 형성된 기공의 중앙을 지지와 수직으로 자르고 SEM을 통해 관찰한 파단면 조직사진이다. Fig. 4(a)와 (b)는 전해질 용액에서 180V 및 200V의 전압으로 30분간 양극산화시킨 피막을 관찰한 것이며 Fig. 4(c)는 산화속도가 피막의 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전해질에 산화제인 H_2O_2 를 1.5M 첨가하여 200V의 전압에서 30분간 양극산화시켜 비교하였다. Fig. 4(a)의 경우 대체로 기공의 성장 방향은 성장초기에는 뚜렷한 방향성을 보이지 않으며 어느 정도 피막이 성장된 후에는 차츰 지지표면과 수직으로 성장해 나가는 것을 알 수 있다.

이것은 피막성장 초기에는 높게 인가되는 양극전류에 의

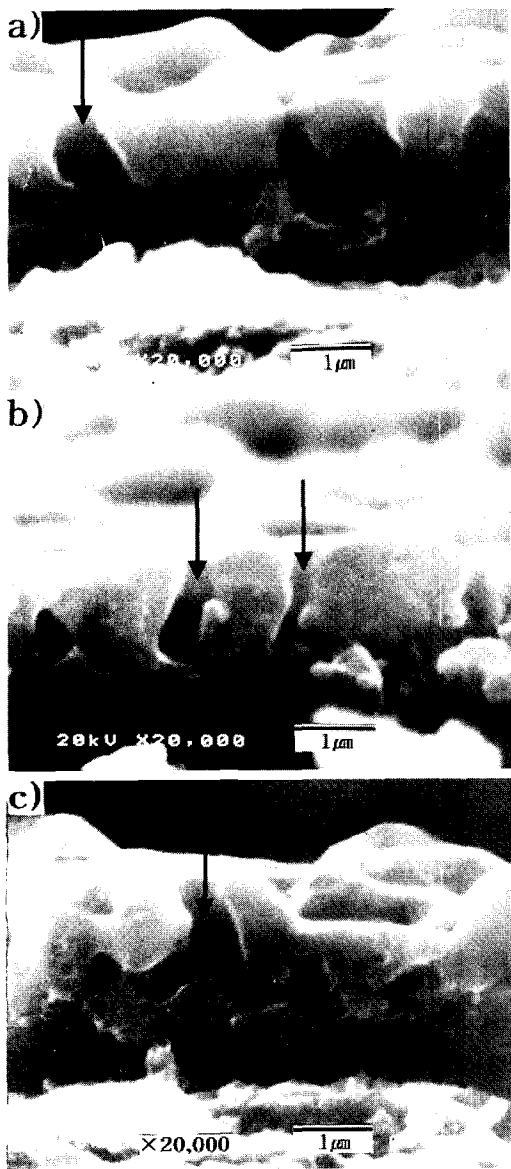


Fig. 4. Cross section of TiO₂ layer formed in the solution with an additive of 1.5M H₂O₂ for 30 min under constant voltages of a) 180V, b) 200V, and c) 200V.

하여 산화티타늄의 피막이 생성되고 부도체인 베리어 형태의 피막이 생성된 후에도 계속되는 인가 전류로 인한 spark discharge에 의해 피막의 성장이 촉진되기 때문에 기지 금속 부근의 피막의 기공(Fig. 4의 화살표 부분)은 뚜렷한 방향성을 보이지 않으며, 일부분 산화피막이 성장한 후에는 spark discharge 현상이 급격하게 감소된다. 이때 약한 양극전류에 의하여 산화피막이 균일하게 성장되며 기공의 방향성도 피막의 하단부에 비하여 비교적 수직방향으로 평행하게 나타나는 것으로 보여진다.

또한 양극 산화의 초기에는 높게 인가되는 양극전류에 의해 기존에 형성된 베리어 피막층의 국부적인 용해와 산화피막의 성장이 동시에 일어나 진행된다. 그리고 초기에 형성되는 피막의 기공은 불규칙한 다공층으로 성장되므로 서로 접하게 되어 기공이 고립되는 형태를 갖는 경우가 많이 나타난다. 따라서 양극산화의 초기상태에서 인가전압이 높을

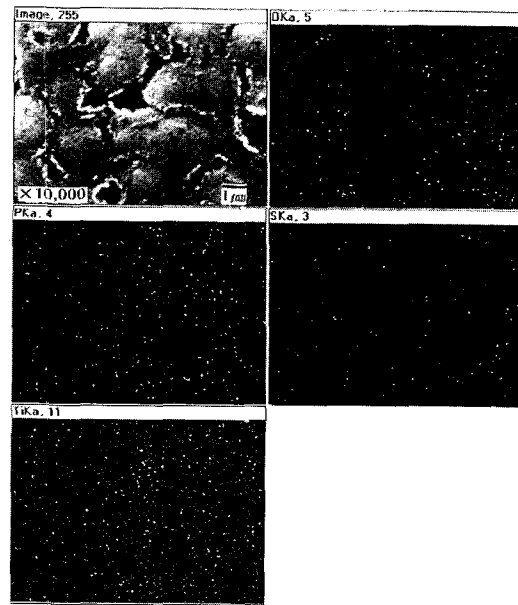


Fig. 5. X-ray mapping images showing elemental distributions of O, P, S and Ti for the TiO₂ layer side of the cell base interface formed at 180V for 30 min.

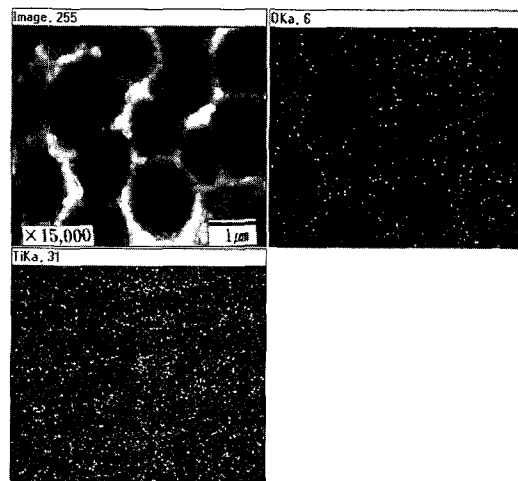


Fig. 6. X-ray mapping images showing elemental distributions of O and Ti for the substrate side of the cell base interface formed at 180V for 30 min.

수록 또는 산화제의 첨가에 의해 초기 산화가 활발해 질수록 산화피막의 기저층 부분의 기공형태는 불균일하게 나타나는 것을 Fig. 4(b)와 (c)에서 보여주고 있다.

성장된 산화피막과 기지사이의 성분원소의 분포상태를 조사하기 위하여 원소에 대한 X-선 mapping을 실시하였다. 시료는 180V에서 30분간 성장된 산화티타늄의 피막을 cell base 계면에서 기지금속과 분리시킨 후 피막 및 기지 금속 면에 대한 분석 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5에서는 산화피막의 cell 기저부에서 산소와 티타늄의 성분이 시료전체에 균일하게 분포되어 있을 뿐 아니라 전해질 용액 내에 있던 음이온인 P와 S가 양극산화와 더불어 그 양이 많지 않지만 산화피막 내부로 확산 침투되어 피막내부에 분포되어 있음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6의

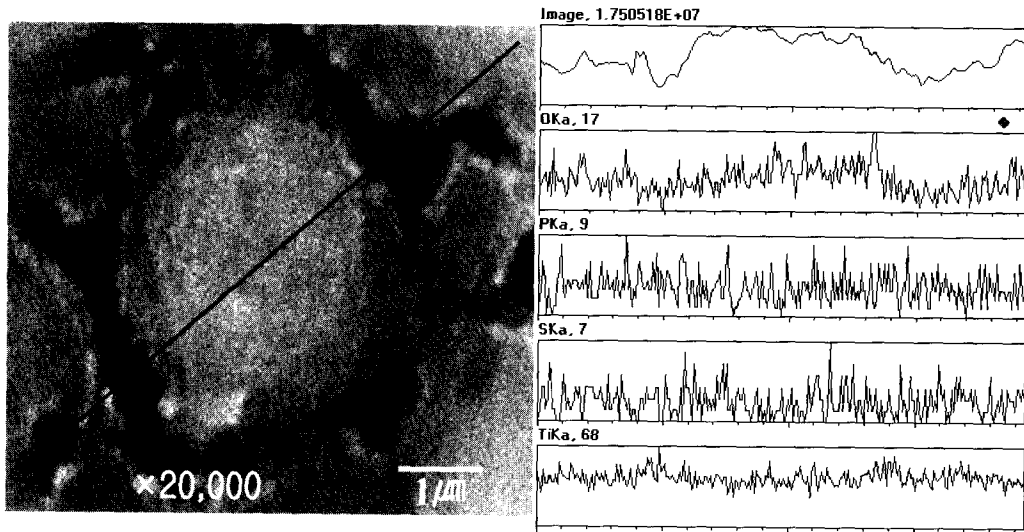


Fig. 7. Elemental EDS line profiles of O, P, S and Ti elements for the TiO₂ layer side of the cell base interface formed at 180V for 30 min.

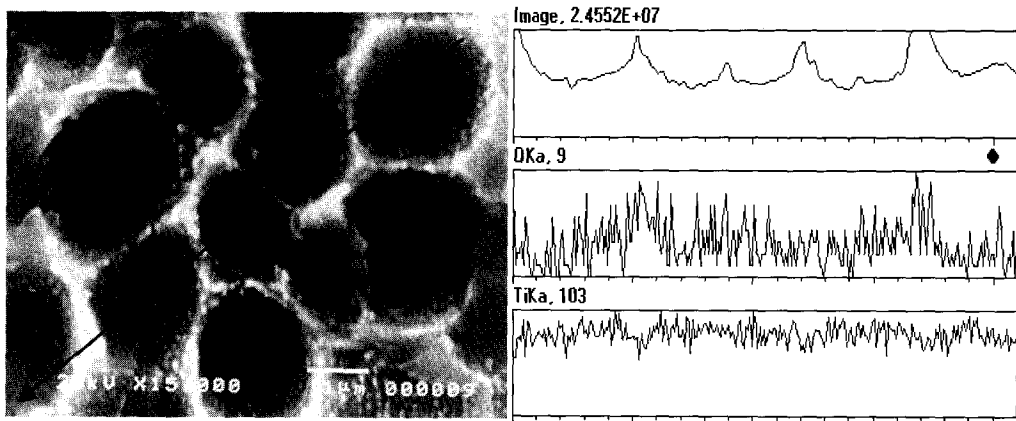


Fig. 8. Elemental EDS line profiles of O and Ti elements for the substrate side of the cell base interface formed at 180V for 30 min.

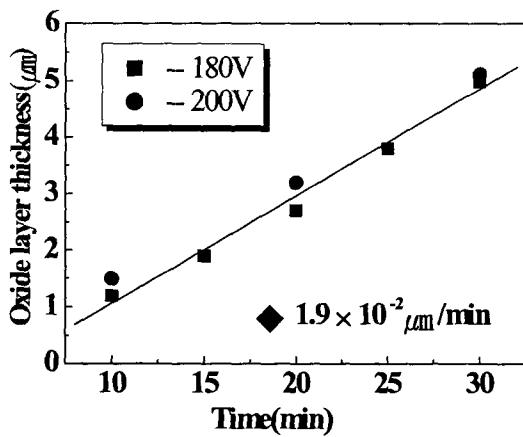


Fig. 9. Growth rates of the TiO₂ layer thickness as a function of anodization time under constant voltages of 180 and 200V.

경우 산화피막과 접촉된 기지금속에서는 주로 Ti 원자가 대부분이며 산화피막의 일부가 완전히 박리 되지 않아 피막

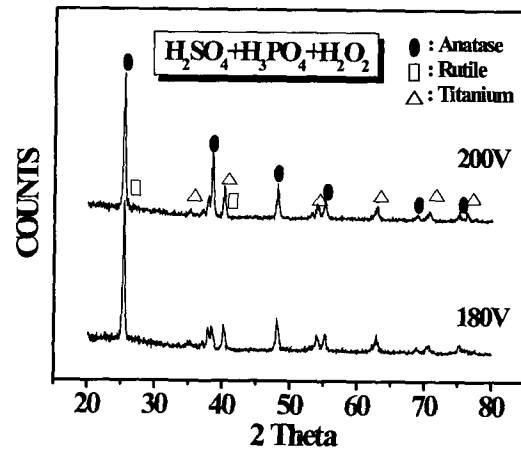


Fig. 10. XRD patterns of anodized oxide layers formed in H₂SO₄ solution with H₃PO₄ and H₂O₂.

에 잔존하고 있는 산소가 미세하게 검출되고 있고 동일한 시편의 X선 선분석 결과인 Fig. 7에서도 비슷한 경향을 보

여주고 있다. Fig. 8의 산화피막 cell 기저부에서는 산소원의 강도가 cell wall 부위에 비해 약간 높게 나타나며 다른 P, S 원소들은 미량으로 피막내에 분포하고 있었다.

티타늄 기지상에 양극산화에 의해 제조한 TiO_2 산화피막의 성장속도는 전해액의 종류와 인가전압 등의 영향을 받으며 180V에서 30분동안 양극산화시 산화피막의 평균 두께는 약 $4.84\mu m$ 정도로 성장되었고, 200V에서는 $5.12\mu m$ 로 되어 인가전압에 의한 산화피막의 두께 성장률은 Fig. 9에 서와 같이 $1.9 \times 10^{-1} \mu m/min$ 으로 나타났다. 또한 생성된 산화티타늄의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였으며 Fig. 10과 같이 200V와 180V에서 30분간 양극산화시킨 TiO_2 피막은 거의 대부분 anatase의 체적분율이 크게 나타나 본 실험에서와 같이 양극 산화법에 의해 제조된 산화티타늄의 경우도 광촉매 재료로서 적합한 것으로 사료된다.

4. 결 론

전기화학적 양극산화법에 의해 생성되는 광촉매용 산화티타늄의 산화과정시 산화피막의 성장과 더불어 나타나는 표면현상과 피막의 성장거동에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양극산화 피막은 초기 Ti 금속표면에서는 베리어 타임의 산화티타늄 피막이 형성되며 피막의 성장과 더불어 금속표면에서 방전 현상에 의해 산화피막은 셀조직의 특성을 나타내며 셀조직내의 기공은 초기에는 임의의 방향과 불균일한 크기로 성장되나 산화과정의 진행과 더불어 셀조직들이 흡수성장이 진행되어 일정한 크기로 성장한 후에는 주로 기지금속과 수직인 방향으로 평형하게 성장되었다.

2) 산화반응 초기에 생성된 산화티타늄의 표면조직은 셀조직들의 상호 흡수 통합에 의해 형성되어기 때문에 셀내부의 기공의 형상변화가 심하고 이 경향은 산화제 첨가량이 많을수록 인가전압이 높을수록 현저하게 나타났다.

3) 산화피막의 성장시 전해질 용액에 존재하는 음이온들

이 산화피막 내부로 확산 침투되어 분포하였다.

4) 정전압 인가시 산화피막의 성장은 인가 전압에 의존하였으며 산화티타늄의 두께 성장률은 $1.9 \times 10^{-1} \mu m/min$ 으로 나타났고 생성된 TiO_2 산화피막의 결정조직은 대부분 anatase이며 광촉매 소재로서 적합한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. F.C. Gennari, J. Am. Ceramic Society, **82**, 1915 (1999).
2. S. Goldstein, G.C. Zapski, and J. Rabani, J. Phys. Chem., **98**, 6586 (1994).
3. T. Shibata, Corros. Sci., **37**, 253 (1995).
4. R.W. Matthews, Water Resour., **20**, 569 (1986).
5. A.L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates Jr., Chem. Rev., **95**, 735 (1995).
6. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, and M.J. Visca, Am. Chem. Soc., **103**, 6324 (1981).
7. A. Scalfani, L. Palmisano, and E. Davi, New J. Chem. **14**, 265 (1990).
8. H. Kominami, S. Murakami, Y. Kora, and B. Ohtani, Catalysis Lett., **56**, 125 (1998).
9. M. Anpo, H. Yamashita, and Y. Ichihashi, J. Phys. Chem. B, **101**, 2632 (1997).
10. K. Shimizu, G.M. Brown, and H. Habazaki, Corros. Sci., **40**, 973 (1998).
11. C.K. Dyer, and J.S. Leach, J. Electrochem. Soc., **125**, 1032 (1978).
12. J.F. McAleer, and L.M. Peter, J. Electrochem. Soc. **129**, 1252 (1982).
13. J. Yahalom, and J. Zahavi, Electrochim. Acta, **15**, 1429 (1970).
14. P. Aroal, and R.J.P. Corriu, J. Mater. Chem., **6**, 1925 (1996).