

양극산화 TiO_2 피막의 화학 결합상태와 미세구조

장재명 · 오한준* · 이종호** · 주은균 · 지충수†

국민대학교 신소재공학부

*한서대학교 재료공학과

**한서대학교 화학과

Chemical States and Microstructures of Anodic TiO_2 Layers

J.M. Jang, H.J. Oh*, J.H. Lee**, E.K. Joo, 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 6월 11일 받음, 2002년 7월 6일 최종수정본 받음)

Abstract Anodic TiO_2 film on Ti substrate was fabricated at 180V in sulfuric acid solutions containing phosphoric acid and hydrogen peroxide. Effects of the anodizing conditions on the morphology of the oxide layers, and chemical states of the component elements of the layers were studied primarily using SEM, XRD, AFM, and XPS. The pores in the oxide layer was not uniform in size, shape, and growth direction particularly near the interface between the substrate and the oxide layer, compared with those of the surface layer. The formation of irregular type of pores seemed to be attributed to spark discharge phenomena which heavily occurred during increasing the anodic voltage. The pore diameter and the cell size increased, and the number of cells per unit area decreased with the increasing time. From the XPS results, it was shown that component elements of the electrolytes, P and S, existed in the chemical states of PO_4^{3-} , P_2O_5 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , P, S, etc., which were penetrated from the electrolytes into the oxide layer during anodization.

Key words: XPS, chemical states, anodic TiO_2 , electrolyte, pores

1. 서 론

산화티탄 (TiO_2)은 반도체성 물질로 밴드갭 (band gap) 에너지 이상의 광 (light)을 받으면, 활성 산소의 생성과 물 분자의 배위가 동시에 일어나 산소로부터는 수퍼옥사이드 음이온 (O_2^-)¹⁾이, 물로부터는 수산라디칼 ($\cdot OH$)이 생성되어²⁾, 이들에 의해 표면의 유기 또는 무기화합물을 분해시키는 것으로 알려져 있다.³⁾ 또한 여기된 (excited) 전자 (e^-)의 환원력에 비하여 정공 (h^+)의 산화력이 훨씬 강하기 때문에^{4~6)} 대기 오염물질의 분해뿐 아니라 항균, 방오, 탈취 등의 분야에 적용할 수 있으므로 환경 친화적 측면에서 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이러한 광촉매 물질의 제조공법으로는 화학기상 증착법, 스퍼터링법, 콜-겔법, 화학 합성법, 전기화학법 등이 있으나, 양극산화법은 제조공정이 간단하고 제조비용이 저렴하며, 전해공정 변수인 전압, 전류, 시간 등을 제어하기가 용이할 뿐만 아니라 피막에 미세기공이 형성되는 조직으로 성장시킬 수 있어 비표면적의 중대로 광촉매반응⁷⁾의 효율이 현저하게 증가된다.

그러나 전기화학 공정의 하나인 양극산화법은 전해조건에 민감하여 공정변수에 따라 아나타제형 (anatase-type)

TiO_2 피막의 형성과 미세조직의 형태가 결정되며, 또한 전해과정 중에 전해질 성분이 피막에 혼입되어 광촉매 반응의 효율에 영향을 미치는 중요한 요인이 될 수 있으나 이러한 연구 보고는 그리 많지 않은 실정이다. 따라서 본 실험에서는 양극산화법을 적용하여 효율성이 높은 광촉매용 산화피막을 제조하기 위한 일환으로 아나타제형 피막의 미세조직 구조와 양극산화 피막에 혼입되는 혼합 전해질 조성의 화학 결합상태 및 분포에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 TiO_2 산화피막을 형성시키기 위하여 상업용 순도 (99.6%)의 판상 타타늄을 사용하였으며, 시료 표면의 유분, 오염물질을 제거하기 위하여 40%의 노르말 헥산 (n-Hexane) 용액에서 탈지 후 증류수로 수세시켜 충분히 건조시킨 다음 양극 산화처리를 실시하였다. 이때 전해액으로는 1.5M 황산용액에 인산과 과산화수소가 첨가된 혼합용액을 사용하였으며, 양극산화를 위한 전해전압은 180V로 하였다. 전압인가 방식은 초기 전류밀도로 30mA/cm²인 정전류를 인가하면 전압이 상승하고, 일정 전압까지 도달된 후, 정전압 방식으로 변환시켜 일정하게 유지된 상태에서 양극산화 시켰다. 이때 타타늄 기지에 생성된

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

TiO_2 산화피막은 SEM을 이용하여 기공의 미세조직 및 피막의 단면을 관찰하였다. 또한 TiO_2 피막을 조성하는 원소의 화학 결합상태는 XPS를 이용하여 분석하였다. 이때 이온화 X-선으로는 Mg K α 선을 가속전압 15 kV, 양극전류 30mA, 동작 진공도 1.8×10^{-10} torr 이하의 조건에서 분석하였다. 측정된 각 성분의 XPS 스펙트럼은 화학 결합상태를 조사하기 위하여 과형분리를 하였다. 또한 EDS를 이용한 선분석 (line analysis)을 행하여 TiO_2 피막의 단면의 Ti, O, P 및 S의 분포 상태를 조사하였고 산화피막의 결정구조는 XRD를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 양극산화과정의 초기에 정전류 (constant current) 모드에서 전압이 서서히 상승하여 약 96V 이상에서 spark discharge 현상^{8,9)}이 Ti 표면에서 국부적으로 일어나고 있다. 인가전압이 180V에 도달했을 경우에는 Fig. 1(b)에서와 같이 spark의 세기가 더욱 격렬하게 진행된 후 정전압 모드로 양극산화가 진행됨에 따라 서서히 그 세기와 분포가 Fig. 1(c)와 같이 감소되면서 양극산화가 진행되었다. 이러한 현상은 초기 정전류 인가시에는 Ti 표면에 매우 치밀한 초기 산화피막이 생기고 산화가 진행됨에 따라 장벽층 (barrier layer)이 성장됨과 더불어 점차 전압이 상승하고, 96V 이상이 되면 장벽형 층의 표면부에서 breakdown^{10~12)}에 의해 spark가 Fig. 1(a)에서처럼 발생하기 시작하는 것으로 판단된다. 이때 장벽층의 피막이 파괴되면서 Fig. 2(a)와 같이 기공과 같은 형상이 표면에 형성되고 인가된 전장하에서 혼합 전해질 용액 중의 음이온과 양이온이 TiO_2 피막을 통해 이온전류가 흐르면서 TiO_2 피막이 성장된다.

또한 인가전압이 180V로 상승되어 일정하게 유지된 후, 시간이 5, 10, 20 및 30분이 경과됨에 따라 변화되는 기공의 크기와 분포상태는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)의 경우는 180V의 양극 산화조건에서 5분간 산화시킨 피막의 기공상태를 나타낸 사진으로 초기의 정전류 조건에서 생성된 장벽형 피막이 breakdown 현상에 의해 기공이 형성되기 시작하였으며 그 크기가 비교적 작고 또한 불균일하다. 그러나

계속하여 양극산화가 진행됨에 따라 미세기공의 크기는 Fig. 2(b)와 같이 증가되었고 기공의 형태도 원형을 갖추면서 보다 균일한 상태가 되었다. 그리고 Fig. 2(c), (d)에서는 단위 면적당 기공의 수는 감소되었고 기공의 직경은 증가하였는데 이는 주변에 인접해 있는 기공들이 전해전압과 시간의 경과에 따라 기공들이 주 기공에 흡수되고, 미성장된 기공의 모양은 타원형을 유지하다가 점차 원형의 기공 형태를 이루는 것을 보여주고 있다. 또한, 기공성 피막에서 나타나는 미세 기공 및 셀 조직은 spark discharge의 발생에 의해 다소 거칠고 조대하게 성장되며, 형성된 산화피막의 표면형상은 인가 전압, 전해시간과 전해질에 의한 용해현상도 영향을 미치는 요인으로 보인다.

그러나 인가전압이 180V에 도달한 이후에는 spark discharge 현상이 점차 사라지는데, 이는 양극전류에 의해 피막이 성장될 때 기지 금속인 Ti와 TiO_2 피막계면에서 성장이 시작되므로 장벽층의 성장이 촉진되고, 더불어 기공과 셀의 성장이 이루어진 것으로 판단되어 진다. 한편, 기공이 성장한 후 셀의 형태가 갖추어지고, 셀의 성장이 증가하는 경향은 Ti 기지금속과 산화피막의 계면에서 새로운 피막이 균일하게 생성되기보다는 불균일한 이온전류의 분포 차이에 의해 먼저 기공이 형성된 후 cell이 점차 성장되는 것으로 사료된다. 이때 성장된 표면의 거칠기는 AFM을 이용하여 분석한 결과 $0.173\mu\text{m}$ 정도 (Fig. 3)로 나타났으며 전해시간의 증가에 따라 TiO_2 피막의 비표면적이 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 산화피막 표면의 XPS 스펙트럼으로 각 조성원소의 결합 에너지 상태를 나타내고 있다. 양극산화에 의해 형성된 TiO_2 피막 표면에서 각 성분의 화학 결합상태를 조사하기 위하여 각 스펙트럼에 대한 과형분리를 하였다. 각 원소의 조성은 O(1s), Ti(2p), P(2p), S(2p)이 각각 62.24, 32.73, 4.24, 0.80%이며 S 원소의 농도가 가장 낮게 나타났다 (Table 1). 한편, TiO_2 산화피막 중의 Ti 2p 결합에 대한 스펙트럼은 Fig. 5와 같이 TiO_2 의 화학 상태로 나타났으며 산화피막의 XRD 분석결과 (Fig. 11)와 일치하는 경향이었다. 피막 중의 O 1s 결합은 Fig. 6과 같이 P_2O_5 , TiO_2 로 나타났고, P 2p 결합은 P 및 약간의 PO_4^{2-}

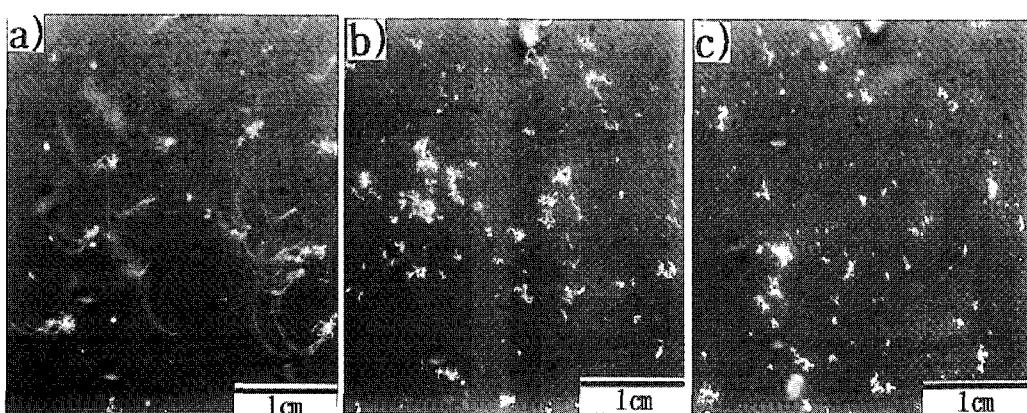


Fig. 1. The spark discharge phenomena on Ti substrates during anodization a) at 96V, b) at 180V, and c) for 2min after reaching 180V.

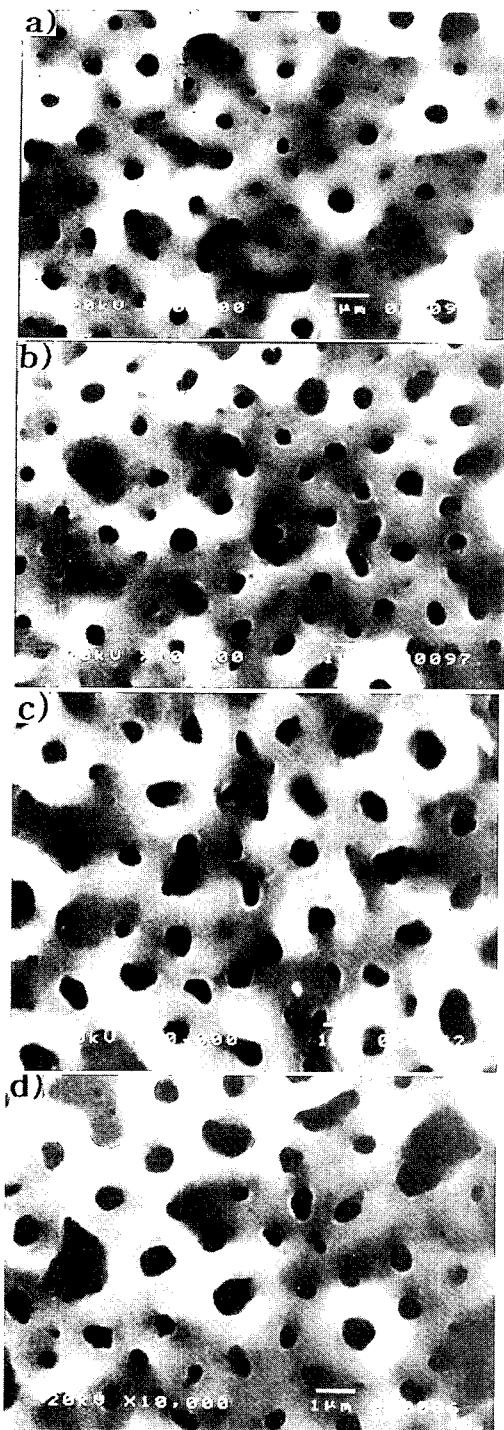


Fig. 2. SEM images of the micropores in anodic TiO_2 layers formed at 180V for a) 5min, b) 10min, c) 20min, and d) 30min.

(Fig. 7) 결합상태를 갖으며, S 2p의 경우는 Fig. 8에서와 같이 SO_3^{2-} (166.7eV) 및 SO_4^{2-} (167.4, 168.5 및 169.0eV) 이온 상태로 피막에 혼입되어 있는 것으로 확인되었다. 따라서 양극산화 피막의 주 조성은 TiO_2 이며, 양극 산화 과정 중에 전해질 성분 요소인 P와 S가 피막에 침투되어 P_2O_5 , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 및 P, S 등으로 존재하고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9(a)는 생성된 TiO_2 피막 단면에서 cell wall 부분인 ①과 pore wall 부분인 ② 부위를 EDS를 이용하여 선

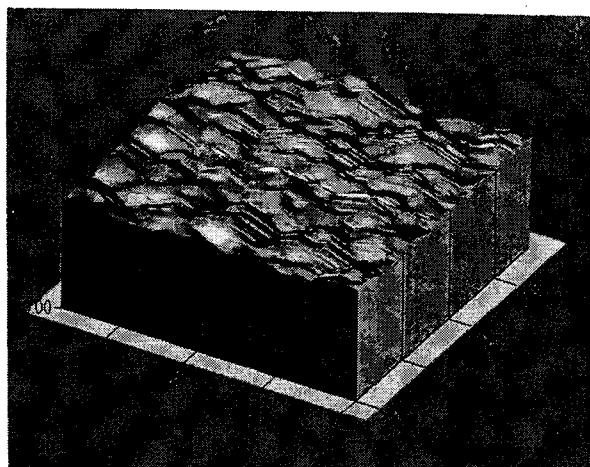


Fig. 3. AFM image of the TiO_2 layer anodized at 180V.

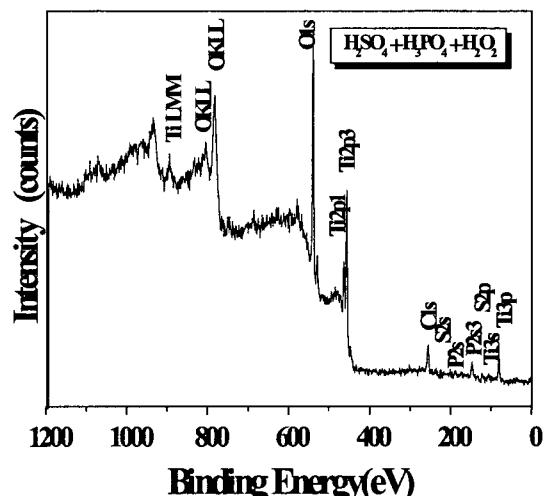


Fig. 4. XPS spectra from the anodized TiO_2 layers formed at 180V.

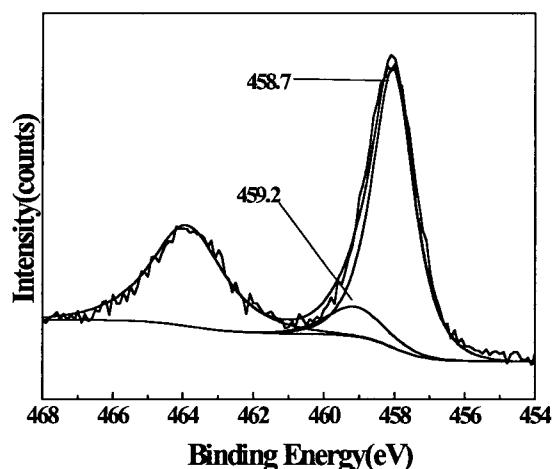


Fig. 5. Ti 2p spectra of Fig. 4.

Table. 1. Atomic concentration in anodic TiO_2 layer.

atomic	Atomic concentration			
	O 1s	P 2p	S 2p	Ti 2p
%	62.24	4.24	0.80	32.73

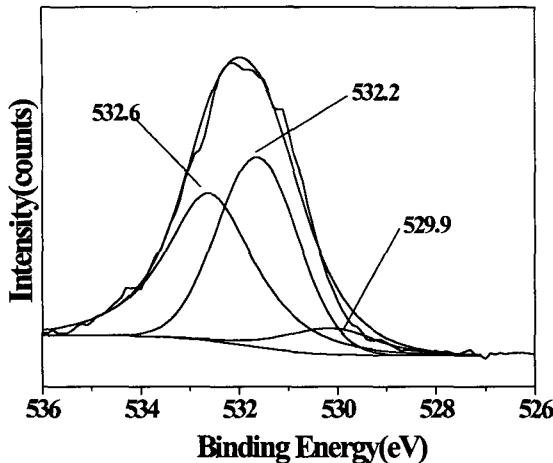


Fig. 6. O 1s spectra of Fig. 4.

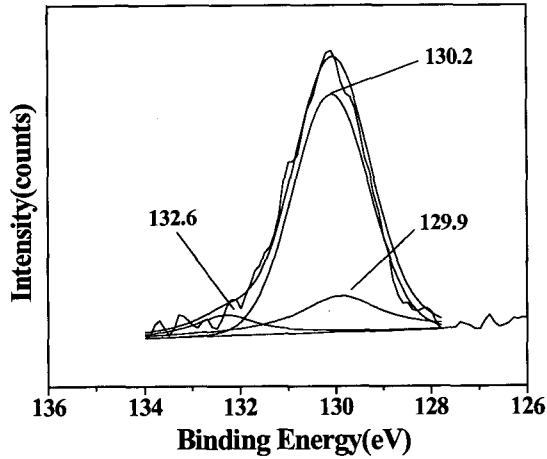


Fig. 7. P 2p spectra of Fig. 4.

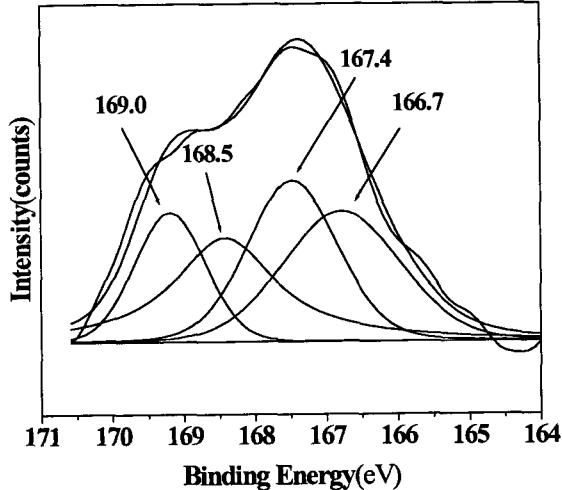
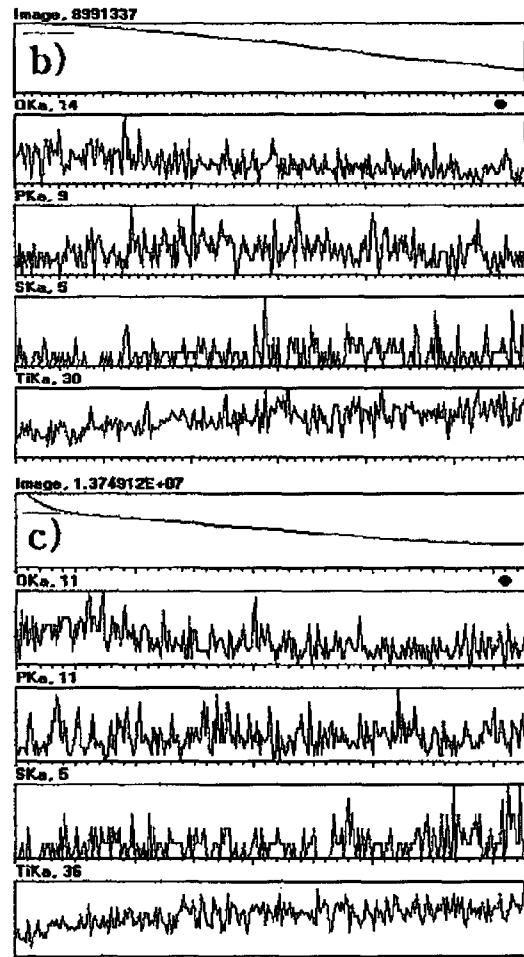
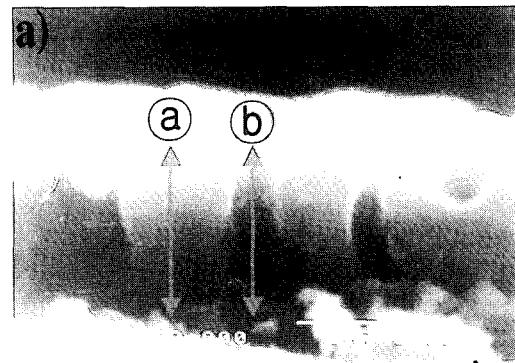


Fig. 8. S 2p spectra of Fig. 4.

분석(line analysis)을 하였으며, Fig. 9(b)는 ④부위, Fig. 9(c)는 ⑤부위에 대해 line profile을 통한 각 원소들의 분포를 조사한 결과이다. Fig. 9(b), (c)에 나타난 것처럼 Ti, O, P 및 S 등의 원소들이 pore wall과 cell wall 부위에 분포되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 전해질 조성 원소는 양극 산화시 사용된 혼합 전해질 용액중의 H_2SO_4 는

Fig. 9. Cross sectional image and line profiles for the TiO_2 layer.
(a) Cross sectional image of the porous layer, (b) Line analysis for ④ of the cell wall, (c) Line analysis for ⑤ of the pore wall.

$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ 로 전리되며 HSO_4^- 이온이 장벽층(barrier layer)에 혼입되고, HSO_4^- 이온이 다시 $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 로 분리되어 H^+ 이온은 가해진 전장에 의해 전해액 쪽으로 이동하고 최종적으로는 페막에 SO_4^{2-} 이온 형태로 잔류되어 있는 것으로 생각된다. 또한 전해질 중의 H_3PO_4 도 황산의 경우와 같이 전해질 중에서 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 로 해리되고 H_2PO_4^- 이온이 페막중에 혼입되면 H^+ 이온이 빠져나가고 HPO_4^{2-} 상태로 되며 최종적으로는 PO_4^{3-} 이온상태로 존재하는 것으로 판단되며, P_2O_5 , P, S 등은 이온이 아닌 상태로 산화 페막이 전해질 용액과 직접 접촉되어 있는 표면부에 주로 존재하고 있는 것으로 보인다. Fig. 9(b), (c) 및 Fig. 10

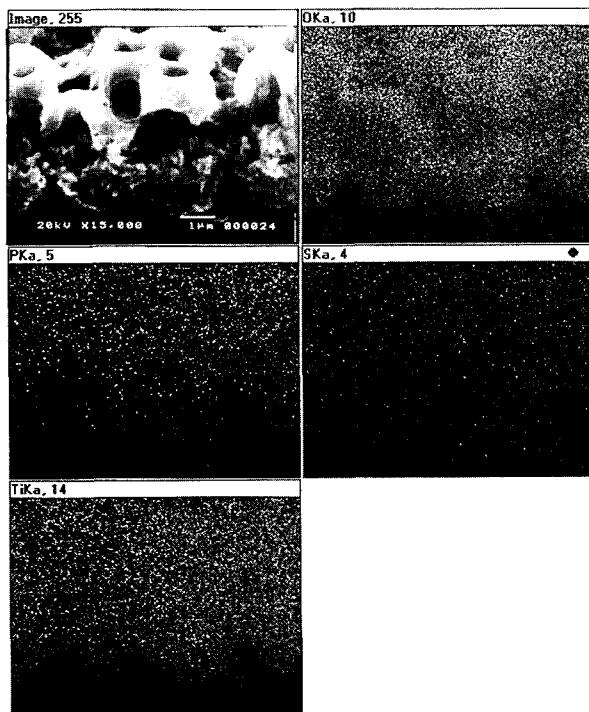


Fig. 10. Mapping images showing elemental distributions of Ti, O, P, and S for the TiO_2 layer formed at 180V for 30min.

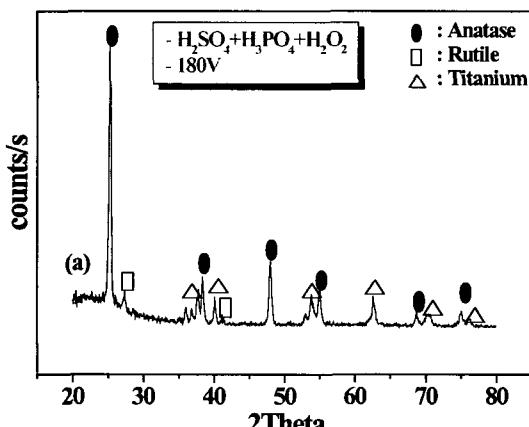


Fig. 11. XRD patterns of anodized oxide layers formed in the ascidic solution.

으로부터 cell wall과 pore wall의 피막층의 깊이에 따라 P 및 S의 분포는 큰 차이 없이 비교적 비슷하다고 볼 수 있으나 cell wall의 경우는 P가 cell wall의 중간 부위에서 약간 농도가 증가한 상태를 나타내고 있고, 기공의 경우는 P 및 S가 바닥 부분, 즉 장벽층 부근이 표면에 비해서 약간 높은 상태이다. 기공성 산화피막은 피막표면에서는 단순히 산에 의해 용해작용이 일어나고 전기화학적 반응은 기공 바닥 부분에 있는 장벽층을 통해서 진행되므로 장벽층 피막에 인가된 전장에 의해 H^+ 이온이 기공 바닥 부위에 계속 공급되어 이것과 평형을 유지하기 위한 음이온이 기공 표면의 bulk 용액으로부터 공급되어 bulk 농도에 비해 약간 증가되는 경향으로 사료된다.

Fig. 11은 XRD 분석 결과로서 생성된 TiO_2 산화피막은 주로 anatase와 rutile 화질피크가 혼재되어 나타났으며

anatase의 체적분율이 지배적이었다. 일반적으로 anatase 형 TiO_2 는 광여기에 의해 생성되어 분리된 전자와 정공의 재결합이¹³⁾ 쉽게 되지 않아 광촉매 물질로서 높은 효율을 나타내는 것으로 알려져 있고, 또한 위에 언급된 바와 같이 양극산화에 의한 기공성 조직의 생성으로 양극산화 TiO_2 는 광촉매 소재로서 반응 효율이 높을 것으로 판단된다.

4. 결 론

산성전해질 용액에 의해 광촉매용 TiO_2 피막을 제조하고 피막의 미세구조, 화학 결합상태 및 전해질 원소의 분포상태를 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 기공의 형태 및 크기는 양극산화 전해과정의 초기에 특히 불규칙하였으며 이는 spark discharge 현상에 주로 기인하는 것으로 보인다.
- 2) 180V의 인가전압에서 양극산화 시간의 증가에 따라 TiO_2 피막의 셀 조직과 기공크기는 증가하였고, 단위 면적 당 기공의 수는 감소하였으며 피막의 표면 거칠기는 증가하였다.
- 3) 양극산화 피막의 Ti 2p 화학 상태는 TiO_2 의 결합 상태이며, O 1s, P 2p 및 S 2p의 경우는 PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , P_2O_5 , P 및 S의 결합 상태로 나타났다.
- 4) TiO_2 피막 단면의 line profile 결과 기공의 내면과 cell wall 부위에서 전해질에서 유입된 P, S 등의 원소들이 존재하였다.

참 고 문 헌

1. R.H. Michael, S.T. Martin, W.Y. Choi, and W.B. Detlef, Chem. Rev., **95**, 69 (1995).
2. S.T. Martin, and M.R. Hoffmann, Trans. Faraday Soc., **90**, 3315 (1994).
3. R.W. Matthews, Water Res., **20**, 569 (1986).
4. E.R. Carraway, A.J. Hoffmann, and M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. **25**, 786 (1994).
5. C. Kormann, D.W. Bahneemann, and M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. **22**, 798 (1988).
6. A.J. Hoffmann, E.R. Carraway, and M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. **28**, 776 (1994).
7. K.W. Boer, Survey of Semiconductor Physics, Van Nostrand Reinhold, New York, 249 (1990).
8. H. Ishizawa, and M. Ogino, J. Mater. Sci., **31**, 6279 (1996).
9. B. Sun, M. Sato, A. Harano, and J.S. Clements, J. Electrostatics, **43**, 115 (1998).
10. C.K. Dyer, and J.S. Leach, J. Electrochem. Soc., **125**, 1033 (1978).
11. J.F. McAleer, and L.M. Peter, J. Electrochem. Soc., **129**, 1252 (1982).
12. J. Yahalom, and J. Zahavi, Electrochim. Acta. **15**, 1429 (1970).
13. A. Sclafani, L. Palmisano, and E. Davi, New J. Chem., **14**, 265 (1990).