

Ti 양극 산화 피막의 성장 거동과 XPS 분석
(Growth Behavior and XPS Analysis on Anodic Ti Oxide Film)

국민대 유창우, 조수행, 지충수
 한서대 오한준, 이종호

1. 서론

광촉매용 산화 티탄늄은 밴드갭 이상의 광에너지를 조사해 주면 가전자대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 광여기 되면서 산소로부터 super oxide(O_2^-)와 물로부터 hydroxy radical(-OH)을 생성하여 난 분해성 유기 또는 무기·화합물을 이차 오염 물질의 발생 없이 분해시키고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 산화 티탄늄 제조 방법중의 하나인 양극산화법은 공정과 비용 면에서 기타 다른 방법보다 유리한 조건을 가지고 있다고 보고되어져 있다. 일반적으로 양극 산화 방법은 전해 조건에 민감하게 변화하여 인가 전압과 전류, 전해액의 종류 및 인가 시간에 따라 피막 구조와 결정학적인 구성, 피막내의 전해질 함유물의 차이 등에 영향을 미친다고 보고되어져 있지만, 광촉매 효율을 높이기 위해 어떠한 형태로 TiO_2 피막이 생성되며, 양극 산화 시 피막 내부에 흡입된 전해질 원소들의 결합적 상태에 대한 보고가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 anatase type의 TiO_2 피막을 산성 용액에서 생성시킨 후 미세조직과 구성원소들의 화학적 거동에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

판상 Ti 이용하여 광촉매 효율을 나타내는 anatase type의 TiO_2 피막 제조를 위해 양극 산화 실험을 하였다. 먼저 Ti 표면의 불순물 제거하기 위해 mechanical polishing과 n-Hexane 용액에서 탈지를 실시하였으며, H_2SO_4 과 H_3PO_4 및 H_2O_2 혼합용액에서 180V의 정전압 방법으로 피막을 성장 시켰다. 이 때 생성된 피막의 성장 거동을 조사하기 위해 SEM과 image analyser를 이용하여 미세조직 변화 추이를 관찰하였다. 생성된 피막 구성원소들의 거동을 mapping 분석을 통해서 조사하였으며, 이러한 원소들의 화학적 거동은 XPS depth profile을 실시하여 알아 보았다. 또한 X-ray diffraction을 이용 산화피막의 결정을 조사하였으며, 광촉매 효율 특성을 알아 보기위해 aniline blue 용액에서 고압 수은등을 사용하여 염료 분해율을 측정하였다.

3. 실험결과

혼합 전해질 용액에서 생성된 TiO_2 피막은 pore와 pore wall로 이루어진 cell의 형태를 지니고 있으며, pore size와 pore density는 시간에 따라 증가하고 두께 방향의 성장 속도가 시간의 경과에 따라 점점 감소하는 것으로 보아 cell의 성장거동은 어느 일정 시간이 지나면 용해 현상이 cell의 성장속도 보다 크기 때문에 cell의 size가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 피막내부는 Ti, O, P, S로 구성되어 있으며, Ti는 기저 부근에서 O는 표면 부분에서의 분포율이 크고, 소량의 P와 S를 확인할 수 있었다. XPS depth profile 분석 결과 표면에서는 anatase type의 TiO_2 , 전해질 이온의 혼입으로 인한 P_2O_4 , P_4O_{10} , SO_4^{2-} , SO_3^- 의 화학적 결합 상태로 나타나다가 기저 방향으로 들어 갈수록 $TiOH$, Ti_2O_3 가 혼재되어 존재하며 P_2O_4 , P_4O_{10} , SO_4^{2-} , SO_3^- 의 결합 상태는 점점 감소하는 경향을 보였다.