

Ti 양극산화 피막에서 Ti 및 O 원소의 화학결합 상태

유창우, 오한준*, 이종호**, 장재명, 지충수

국민대학교 신소재공학부, * 한서대학교 재료공학과, ** 한서대학교 화학과

Chemical Binding States of Ti and O Elements in Anodic Ti Oxide Films

C. W. Yoo, H. J. Oh*, J. H. Lee**, J. J. Chang, 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

Abstract

To investigate behaviors of Ti and O elements and microstructures of anodic titanium oxide films, the films were prepared by anodizing pure titanium in H_2SO_4 , H_3PO_4 , and H_2O_2 mixed solution at 180V. The microstructures and chemical states of the elements were analyzed using SEM, X-ray mapping, AFM, XRD, XPS (depth profile). The films formed on a titanium substrate showed porous layers which were composed of pore and wall, and with increasing anodizing time a hexagonal shape of cell structures were dominant and surface roughness increased. From the XRD result the structure of the TiO_2 layer was anatase type of crystal on the whole. In the XPS spectra it was found that Ti and O were chemically bonded in forms of TiO_2 , $TiOH$, Ti_2O_3 at Ti 2p, and TiO_2 , Ti_2O_3 , P_2O_5 , SO_4^{2-} at O 1s respectively. Concentration of TiO_2 decreased as the depth increased from the surface of the oxide film towards the substrate, but to the contrary concentrations of $TiOH$ and Ti_2O_3 increased.

Keywords : Chemical states, depth profile, anatase, anodization

1. 서 론

공업화로 인해 발생하는 환경오염을 제거하기 위한 주요 방법으로 화석 연료를 이용한 열분해 반응 및 화학 물질을 이용한 방법이 있으나 에너지 소모 및 이차 유해 물질 발생 등의 많은 어려움을 갖고 있다. 그러나 최근 들어 광 에너지를 이용해 오염 물질을 제거할 수 있는 광촉매 재료를 개발함으로써 이차 유해 물질을 방출하지 않고 다양한 화합물들을

제거할 수 있게 되었으며, 또한 광촉매 재료는 항균, 살균, 초 친수성 등의 환경 친화적인 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 청정에너지로서 주목받고 있는 물 분해¹⁾를 통한 수소 생산이 가능하기 때문에 국내외에서 큰 관심의 대상이 되고 있다.

광촉매용 재료는 반도체적 성질을 가지고 있으며 단일 밴드갭 이상의 광에너지²⁾를 조사해 주었을 경우 가전자대 (valence band)의 전자가 전도대 (conduction band)로 광여기 되면서 주위 산소로

부터 super oxide (O_2^-)와 물로부터 hydroxy radical ($-OH$)³⁾을 생성하여 난 분해성 유기 또는 무기 화합물을 분해⁴⁾시키는 것으로 알려져 있다. 광촉매 반응을 일으킬 수 있는 재료로서 TiO_2 (anatase, rutile), ZnO, CdS, V_2O_5 등과 페로브스카이트형 복합 금속산화물 ($SrTiO_3$)⁵⁾ 등이 있으며, 이중 산화티타늄은 전자와 정공이 광여기 상태에서도 안정하여 재결합을 피하면서 전하가 이동할 수 있기 때문에 많은 연구가 되어지고 있다. 일반적으로 광촉매용 TiO_2 로는 tetragonal system의 anatase 및 rutile⁶⁾ 결정구조가 있으며, 상업적으로는 anatase type이 이용되고 있는데 이는 anatase type의 밴드 갭 에너지 (3.1eV)가 rutile type의 갭 에너지 (3.0eV)보다 더 높으나 전도대의 위치가 수소의 환원전위보다 더 마이너스 쪽에 있기 때문에 환원력이 보다 강하기 때문이다. 따라서 양극 산화에 의해 생성된 anatase type의 TiO_2 피막은 광촉매용 재료로서 적합하다고 할 수 있다.

광촉매 TiO_2 의 제조방법으로는 황산법, 염산법, 수열합성법, 졸-겔법 등이 있으며 주로 분말 형태로 제조한 다음 코팅하는 방법⁷⁾과 슬러리 상태로 혼합하여 사용하는 방법이 있다. 그러나 분말과 기저와의 박리 현상, 광분해 효율이 높은 아나타제 결정⁸⁾을 만들기 위한 추가적인 열처리, 일정기간 사용후 분말 회수를 위한 후처리가 필요하기 때문에 많은 비용과 관리가 요구되는 반면, 전기 화학적인 방법에 의해 티타늄 기저위에 산화 티타늄을 형성시키게 되면 이와 같은 문제점들이 해소될 수 있고, 특히 수질 정화 측면에서 장점이 많다고 할 수 있다.

양극산화법에 의한 제조공정은 인가 전압과 전류, 전해액의 종류 및 인가 시간에 따라 피막의 미세 구조와 결정학적인 요인 등이 광촉매 활성에 영향을 미친다고 보고되어져 있으나, 양극 산화시 피막 내부에 혼입되어지는 전해질 원소들의 화학적 결합 상태에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 전해질 원소들에 의한 광활성에 미치는 영향을 조사하기 위한 일환으로, 티타늄을 기저로하여 황산, 인

산, 과산화수소의 혼합 전해질에서 양극산화법에 의해 산화티타늄 피막이 생성될 때 기저 원소 Ti 및 전해질에 함유되어 있는 성분인 O 원소의 화학 결합 형태와 산화 피막의 미세 구조를 분석하였다.

2. 실험 방법

광촉매용 TiO_2 피막을 제조하기 위해 판상의 티타늄(순도 99.6%)을 이용하여 시편을 3×7 (W×D) cm로 절단하고 기저와의 밀착성을 양호하게 하기 위해 표면을 $0.5 \mu m$ 까지 mechanical polishing을 하였다. 그리고 40% normal Hexane에 침지하여 표면의 유기분 등의 오염 물질을 제거하였으며 증류수로 수세 후 건조시킨 후 양극 산화를 실시하였다. 양극 산화 시 인가되는 전압은 180V로, 전해액은 황산과 인산 및 과산화수소의 혼합용액⁹⁾을 사용하여 실시하였으며 전압-전류모드는 초기 인가 전압 상승시까지 정전류 ($30 mA/cm^2$)를 흘려 주다가 인가 전압에 도달시 정전압 모드로 변환하였다 (Fig. 1).

양극 산화에 의해 생성된 TiO_2 피막의 미세 구조를 관찰하고 피막 성분을 분석하기 위해 SEM, EDS, AFM를 이용하였다. TiO_2 피막의 결정상태는 XRD (philips, Model PW1710)로 분석 하였으며, 이때의 조건은 1.5° 의 입사각과, 2θ 의 범위는 20° ~ 80° 사이로 측정하였다. 또한 피막내 각 원소들의 거동을 알아 보기 위해 XPS의 depth profile을 이용하였고,

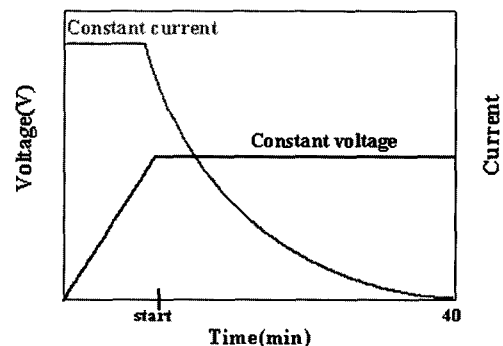


Fig. 1 DC current and voltage behaviors for anodizing process.

측정은 Mg K α 이온화-X선을 15kV의 가속 전압과, 30mA의 양극전류, 10⁻¹⁰torr의 진공도에서 실시 하였으며, 피막 표면에서 기지 방향으로 300Å씩 에칭해 나가면서 spectrum을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 피막을 형성 시키기 위해 인가 전압을 상승시키는 과정 (Fig. 1)에서 전압이 96V에 이르게 되면 Fig. 2(a)와 같이 표면의 일부에서 spark discharge¹⁰⁾ 현상이 발생하기 시작하고 전압이 계속적으로 인가됨에 따라 시편 전체로 확산되며 세기는 더 강렬하게 진행되었다. 이 때 발생하는 spark discharge는 절연층인 TiO₂ barrier layer가 Ti 표면에 생성되면 국부적인 피막의 절연 파괴로 인하여 발생하는 break down¹¹⁾ 현상에 의한 것으로 보이며, 양

극산화 설정 전압인 180V에 도달 후 피막은 점차 pore와 pore wall 형태의 구조 (Fig. 2(b))로 발달되기 시작하여 다공성의 TiO₂ 피막이 성장하고 약 30분 후에는 Fig. 2(c)에서와 같이 육각 cell의 형태로 성장하고 AFM 분석 결과 표면의 거칠기가 0.164 μ m로 증가하였다 (Fig. 2(d)). 산화피막은 음이온과 양이온의 이동에 의한 피막 성장과 cell의 용해 작용, 그리고 성장으로 인한 cell 병합으로 cell의 조대화가 진행되며, 이러한 불균일한 cell 구조의 형태는 빛과 반응하는 비표면적을 증가시켜 광촉매 효율을 높여 주는데 기여한다.

Fig. 3은 단면 조직으로 pore 형태가 일반적으로 알루미늄을 양극산화하여 생성시킨 템플레이트 (AAT)¹²⁾ 용 기지에서 표면 방향으로 균일하게 성장된 경우와 비교해 볼 때 매우 불규칙적인 형태로 성장한 것을 알 수 있다. 이는 pore 형성 과정중에 발생하는 spark

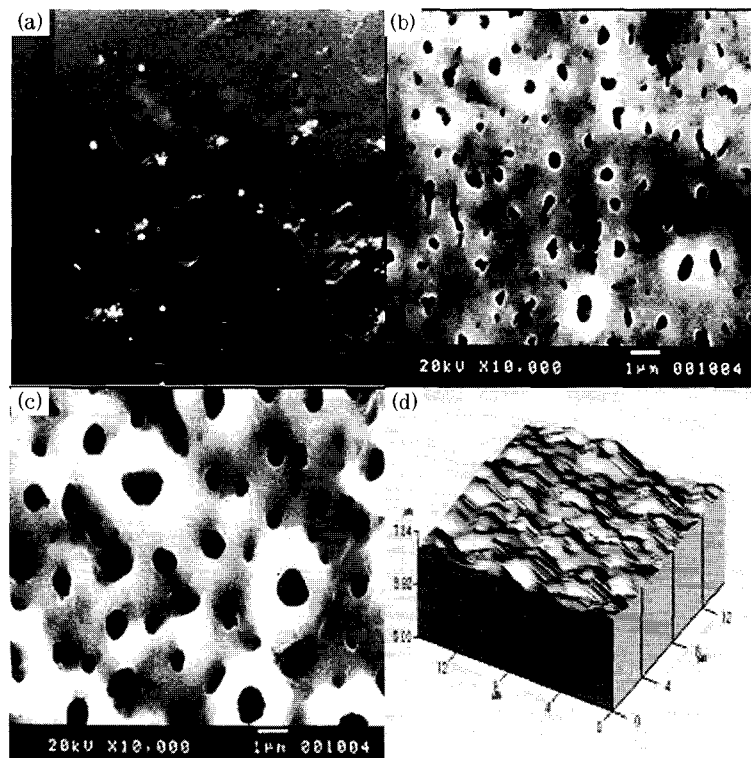


Fig. 2 SEM micrographs and AFM image of anodic TiO₂ in H₂SO₄, H₃PO₄ and H₂O₂ mixed solution; (a) spark discharge at 96V, (b) at 180V, (c) SEM micrograph after 30 min, (d) AFM image after 30min.

discharge 현상이 pore가 기지에서 피막의 표면 방향으로 직선적으로 성장하지 못하게 하는 원인으로 사료되고 있다. 따라서 spark discharge는 표면의 거칠기 뿐만 아니라, 피막 전체에 분포된 pore size와 pore의 성장 morphology를 불균일하게 만들고, 또한 이 때 발생하는 열이 광촉매 효율이 높은 anatase형 결정 구조로 변화시키는 원인으로 사료된다.

Fig. 4는 산화 피막의 X-선 image로서 각 원소들의 피막내 분포를 나타내고 있다. TiO_2 피막내의 구성 원소는 Ti, O가 피막의 주성분으로서 Ti는 기지에 가까운 부근에 많이 분포되어 있고 O는 기지쪽에 적은 양이 분포되어 있다. 또한 양극산화시 전해질 용액에서 혼입되어진 P와 S는 소량으로 시편 전체에 비교적 균일하게 분포 되어 있음을 알 수 있다. 이러한 분포는 피막 성장시 높은 전계 강도가 Ti^{4+}

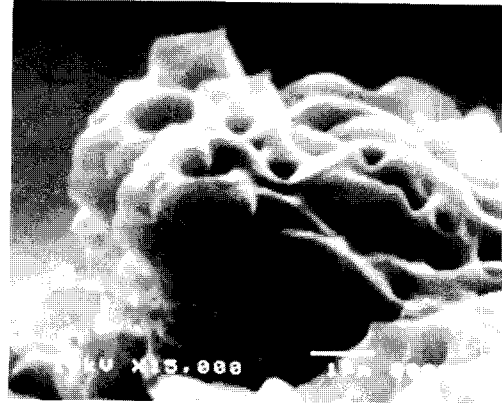


Fig. 3 SEM micrograph of cross section of TiO_2 layer.

와 O_2^- 의 이온을 기지와 전해액의 쌍방향으로 이동시켜서(이온전류) TiO_2 피막을 형성시키기 때문이다. 각각의 용액에 따른 산화 피막의 XRD 분석 결과

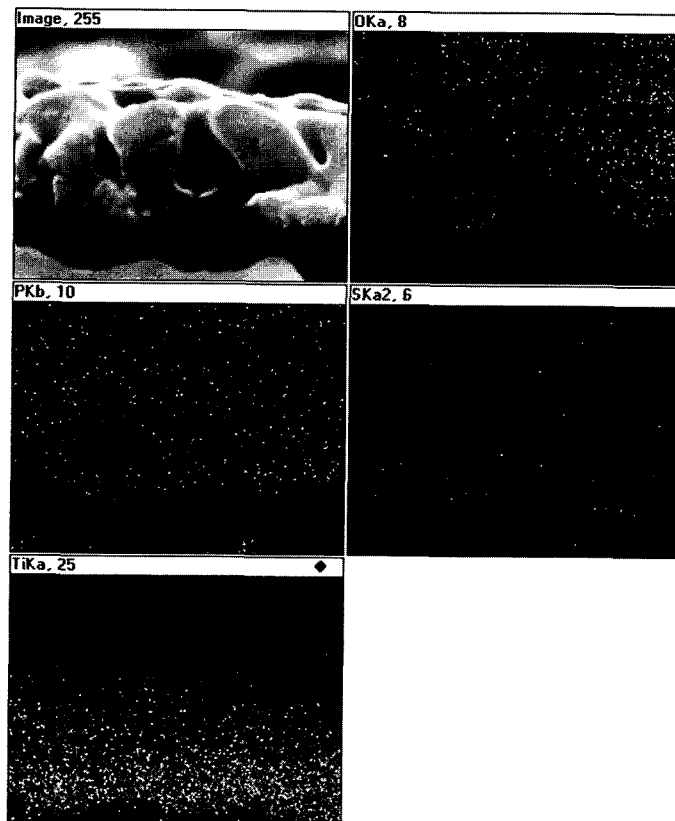


Fig. 4 X-ray mapping images showing elemental distributions of O, P, S and Ti for the cross section of TiO_2 layer.

는 Fig. 5와 같으며 diffraction peak로부터 anatase 형 결정이 피막의 주 조직임을 알 수 있고 소량의 rutile 결정이 혼재 되어 있는 것을 확인할 수 있다. Ti diffraction peak는 피막의 두께가 얇기 때문에 기지의 Ti가 검출되어지는 것으로 보여지며, 피막 두께는 전해질 조성이 황산, 황산과 인산, 황산과 인산 및 과산화수소산의 혼합 용액에 대해서 각각 2.7 μm , 2.9 μm , 3.6 μm 로 피막 두께가 얇은 황산 용액의 경우 특히 많이 나타났다.

Fig. 6은 양극산화 후 생성된 TiO_2 피막의 구성 원소들의 화학적 결합 상태를 조사하기 위해 측정된 XPS spectrum으로서 O (1s), Ti (2p), P (2p), S (2p) 이 검출되었고 각 원소들의 함량은 62.24, 32.73 4.24, 0.80%로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이 때 P, S 는 혼합 전해질 용액 H_3PO_4 및 H_2SO_4 에서 양극 산화시 혼입되었음을 유추할 수 있다. Fig. 7, 8은 TiO_2 피막의 주 구성 원소인 Ti (2p), O (1s)의 화학적 결

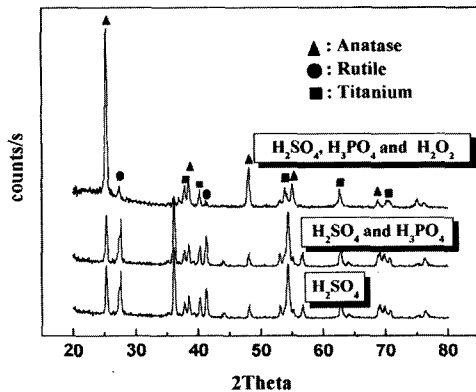


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of anodic oxide layers formed in H_2SO_4 , H_2SO_4 and H_3PO_4 , and H_2SO_4 , H_3PO_4 and H_2O_2 solutions respectively.

합 상태를 분석하기 위해 각각의 peak을 파형 분리한 결과이다. Fig. 7 (a)는 표면에서의 Ti (2p)의 spectrum 분석 결과 주 결합 상태가 anatase 결정형의 결합 에너지를 갖는 TiO_2 피막으로 구성되어 있으며 XRD 분석 결과와 일치하는 경향이고, Fig. 7 (b)는 표면에서 기지방향으로 300Å 되는 위치의 파형 분리 결과로 Ti 2p의 화학적 결합이 표면에서와 비슷

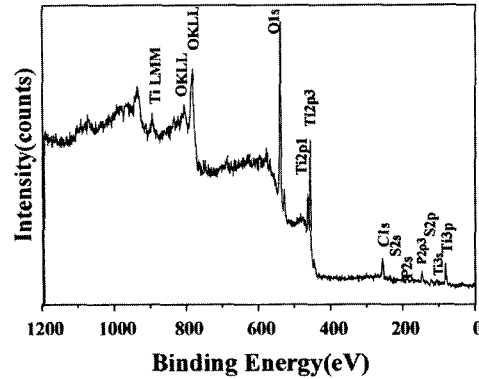
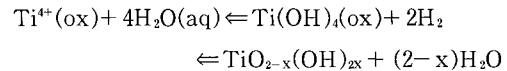


Fig. 6 XPS wide scan spectrum of TiO_2 layer.

함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7 (c), (d), (e) 에서와 같이 표면으로부터 기지 방향에 가까울수록 TiO_2 의 peak 세기가 줄어 들면서 TiOH , 와 미세한 Ti_2O_3 peak가 나타나는데 이러한 화학적 결합은 양극산화가 일어나는 동안 전해액과 TiO_2 피막의 interface에서 금속 이온과 전해액의 이온과 전자들의 결합, 과잉으로 인해 생성되는 electrical double layer에서 다음과 같은 반응¹⁴⁾이 일어나기 때문으로 보여진다.



또한 이러한 결과는 X-선 mapping (Fig. 4) 분석에서 Ti 원소가 전해질 계면 보다 Ti 기지에 가까운 지역에서 더 많이 분포되어 있는 점에서 일치되는 결과를 확인할 수 있으며, 또한 barrier 층 형성 초기에 발생하는 격렬한 spark discharge 현상에 의해 발생하는 열이 TiO_2 (anatase) 생성에 영향을 미쳐 anatase형 TiO_2 결합이 Ti 기지에 가까운 쪽보다 산화피막의 표면부위에서 더 많이 분포된 상태라고 사료된다.

Fig. 8은 O 1s의 X-ray spectrum을 파형 분리하여 O의 화학적 결합상태를 나타낸 결과이다. 먼저 피막표면에서 결합 에너지 531, 530.1eV에서 TiO_2 peak, 532eV에서 P_2O_5 의 peak, 533.7eV에서 SO_4^{2-} 의 peak으로 분리되어 졌다. O 원소의 주 결합도 Ti

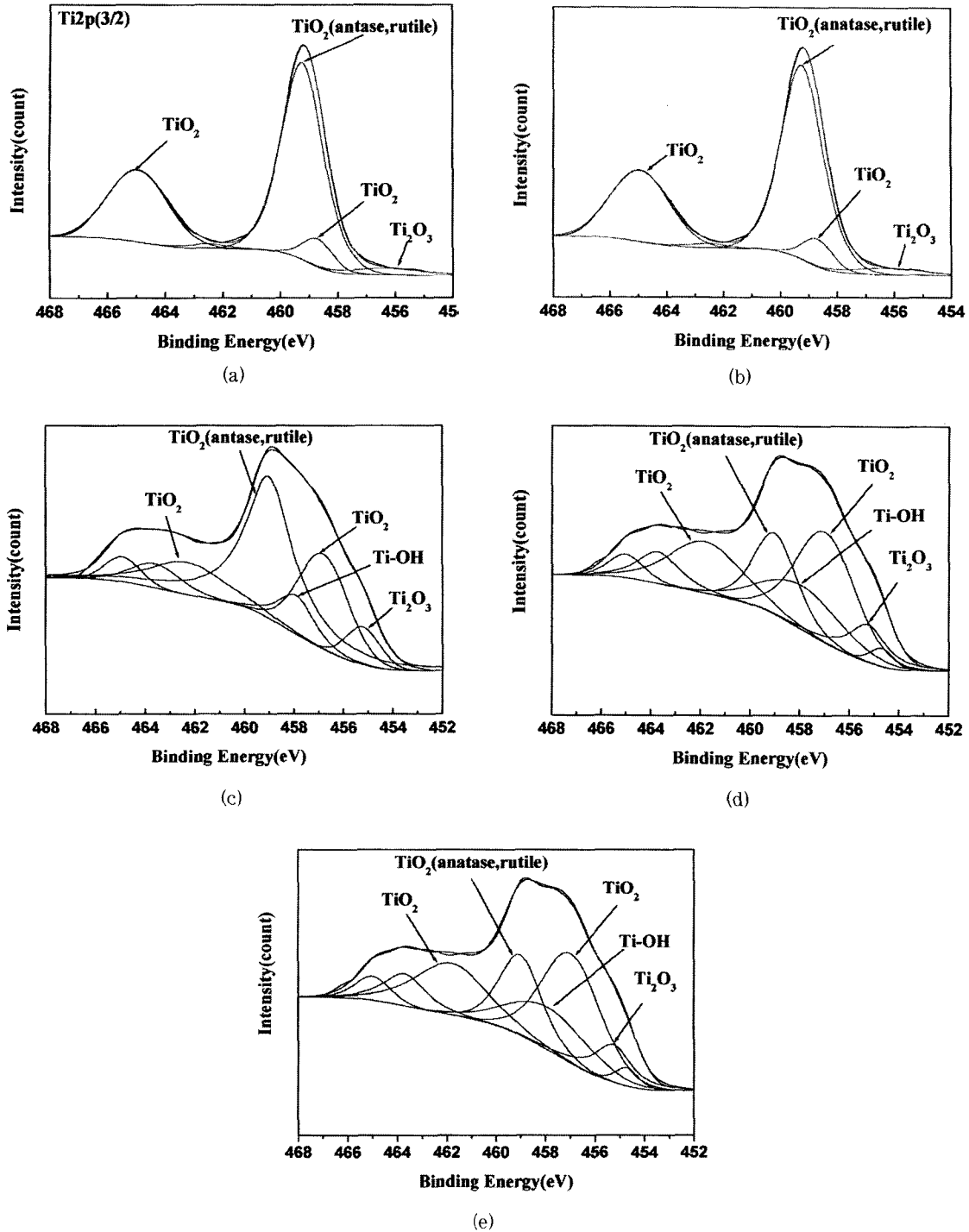


Fig. 7 Ti 2p spectra of Fig. 5; (a) surface, (b) 300 Å, (c) 600 Å, (d) 900 Å, and (e) 1200 Å from surface towards substrate.

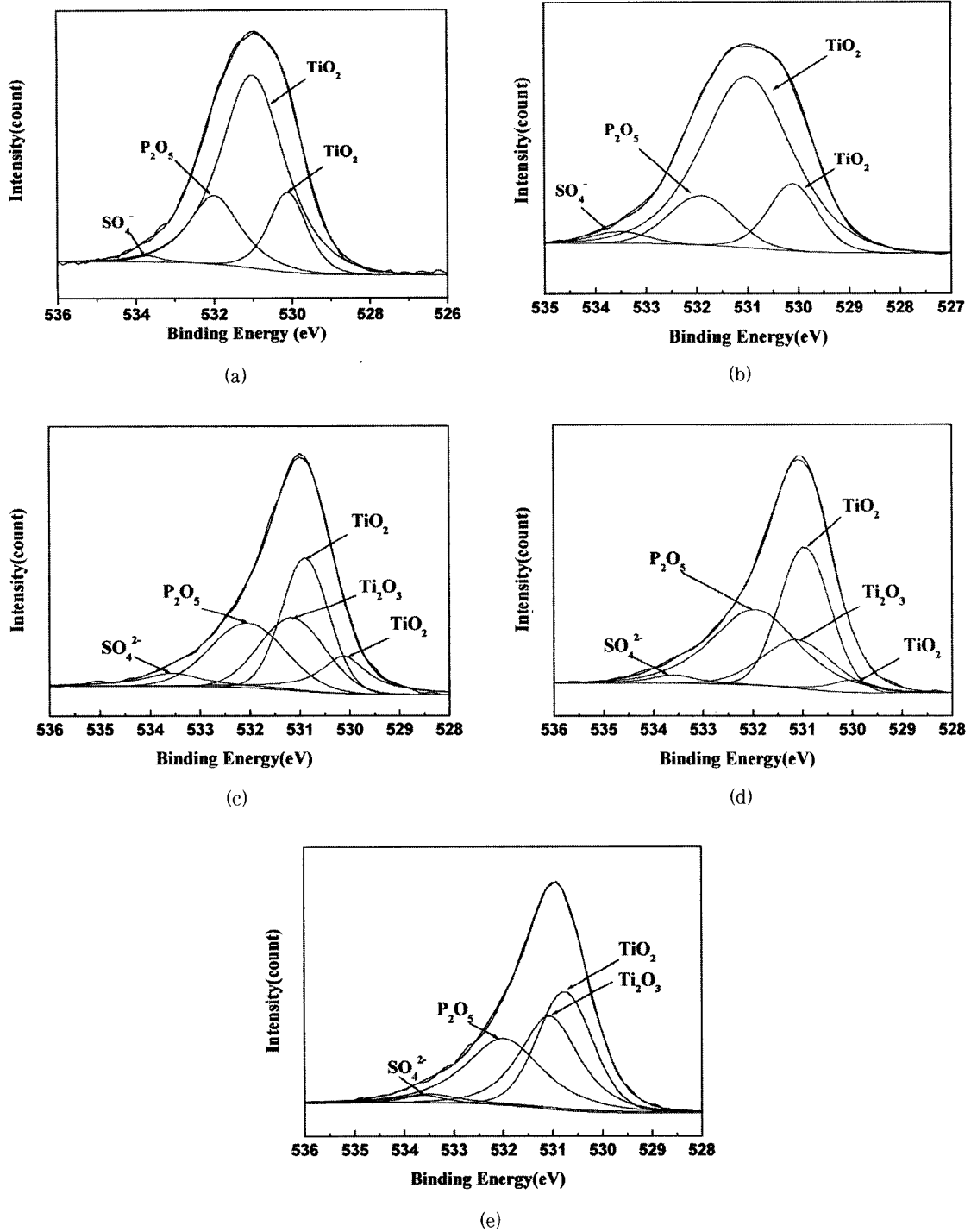


Fig. 8 O 1s spectra of Fig. 5; (a)surface, (b)300 Å, (c)600 Å, (d)900 Å, and (e) 1200 Å from surface towards substrate.

에서와 같이 TiO_2 의 결합을 하고 있으며 P는 용액중의 H_3PO_4 의 용액에서 전해질내에 존재하는 PO_4^{3-} 이온이 혼입되어 P_2O_5 으로 변환되어 존재하고 있으며, 표면으로부터 기지 방향으로 300Å 지점의 피막에서도 표면에서와 비슷한 결합 상태로 나타났다. 또한 300Å씩 기지 방향으로 에칭을 하면서 결합 상태를 분석한 결과 TiO_2 의 peak의 intensity는 줄어드는 경향을 보이고 있으며, 531.2eV의 결합 에너지를 갖는 Ti_2O_3 의 peak의 intensity는 증가하고 있다. 이는 Ti_{2p} 의 결과 분석과 비슷한 상태를 보여주고 있으며, 또한 전해질 용액의 혼입으로 인해 532eV에서 P_2O_5 가 존재하고 있는데 이 때 P_2O_5 는 기지 방향에 대한 변화는 거의 없는 것으로 판단되어 진다. S의 경우는 전해질내에 H_2SO_4 용액에서 SO_4^{2-} 이온의 형태로 혼입되나 시편 전체로 고루 분포되어 있으며, 기지 방향에 따른 분포는 양극 산화 중에 S가 적은 양으로 혼입되어 피막 전체에 균등하게 분포되어 있다. 따라서 전해질 용액의 원소들은 양극산화시 anatase형 산화피막으로 성장하며 피막내에는 P 및 S 원소가 P_2O_5 와 소량의 SO_4^{2-} 의 화학적 결합상태로서 존재하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

판상 Ti를 H_2SO_4 , H_3PO_4 및 H_2O_2 의 혼합 전해질 용액에서 양극 산화하여 광촉매용 TiO_2 피막을 제조한 후 미세조직 및 구성 원소들의 화학적 결합 상태에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전기 화학적이 방법에 의해 생성된 TiO_2 피막의 미세 구조는 cell의 형태를 가지고 있으며, 피막 생성시 발생하는 spark discharge 현상은 불규칙적인 cell의 형태와 anatase 결정 형성에 영향을 미친다.

2) TiO_2 피막의 구성 원소는 Ti와 혼합 전해질 용액의 혼입으로 인한 O, P, S 등으로 되어 있으며, 전

계에 의한 Ti^{4+} , O_2^- 이온의 이동은 Ti는 Ti기지, O는 전해질에 가까운 부근에서 더 많이 검출되었다.

3) XPS 분석 결과 TiO_2 의 화학적 결합 상태는 표면에서 기지 방향으로 anatase type의 TiO_2 의 결합은 감소하고 $TiOH$, Ti_2O_3 는 증가하고 있으며, 비교적 적은 양의 P_2O_5 , SO_4^{2-} 는 표면에 균일하게 분포되어 있다.

참고문헌

1. A. Ishizaki : Hyomen Gijutsu, 50 (1991) 251
2. H. Gerischer : Topics Appl. Phys., 31 (1979) 115
3. W. Y. Lin, et al : J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 497
4. R. W. Mathews : Wat. Res., 20 (5) (1986) 569
5. D. H. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone : *ibid.*, 25 (1991) 1522
6. S. Tokuyoshi : JETI, 44 (1996) 63
7. Y. Paz and A. Heller : J. Mater. Res., 12 (1997) 1259
8. A. Fujishima and K. Kohayakawa : J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1487
9. L. Choy and B. Su : J. Mat. Sci. Letters, 18 (1999) 943
10. K. Shimiau, G.M. Brown, and H. Habazaki : Corros. Sci., 40 (1998) 973
11. C. K. Dyer and J. S. Leach, J. Electrochem. Soc., 125, 1032 (1978)
12. I. Serbrennikova, P. Vanysek and V. I. Birss : Electrochim. Acta, 42 (1) (1997) 146
13. L. Young : Anodic Oxide Films, Academic Press, London (1961)

received day : 2002. 9. 4

accepted day : 2002.10.30