양극산화법에 의한 TiO_2 나노튜브 어레이의 제조와 성장거동

김선민 · 김기원 · 류광선^a · 김유영^b · 조권구*

경상대학교 나노·신소재 공학부, i-큐브 센터 & 공학연구원

^a울산대학교 화학과, ^b경남과학기술대학교 기계공학과

Fabrication and Growth Behavior of TiO_2 Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Method

Seon-Min Kim, Ki-Won Kim, Kwang-Sun Ryu^a, Yoo-Young Kim^b, and Kwon-Koo Cho*

School of Materials Science and Engineering, i-cube Center & ERI,

Gyeongsang National University, 900 Gazwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701

^aDepartment of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

^bDepartment of Mechanical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, 150 Chilam-dong, Jinju, Gyeongnam 660-758, Korea

(Received January 19, 2011; Revised February 10, 2011; Accepted February 14, 2011)

Abstract Recently, TiO_2 nanotubes have considerably researched because of their novel application about photocatalysis, dye-sensitized solar cells (DSSCs), lithium ion battery, etc. In this work, self-standing TiO_2 nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation method using pure Ti foil as a working electrode in ethylene glycol with 0.3M NH_4F + 2% H_2O . Growth behavior of TiO_2 nanotube arrays was compared according to temperature, voltage and time. The morphology, structure and crystalline of anodized TiO_2 nanotube arrays were observed by FE-SEM (field emission scanning electron microscope) and XRD (X-ray diffraction).

Keywords : Anodic oxidation, TiO_2 nanotube array, Nanotube

1. 서 론

나노기술이 발전하면서 소재분야에서는 여러 가지 형상을 가진 수많은 나노물질들이 제조되고 소개되고 있다. 이러한 나노물질들은 벌크의 경우보다 훨씬 뛰어난 특성을 보이거나 혹은 벌크상태에서는 나타나지 않던 독특한 특성들을 보이면서 응용적인 측면 뿐만 아니라 학문적인 측면에서 큰 관심을 받게 되었다. 또한 물질에 따라서는 동일한 물질이라도 0, 1, 2, 3차원과 같이 다양한 형상으로 제조될 수 있는데 이 형상에 따라서도 그 특성과 응용분야가 조금씩 차이가 있다.

지금까지 소개된 많은 나노물질 중에서도 TiO_2 는 화학 비활성, 생체적합성, 강한 산화능력, 높은 비표

면적, 화학부식 방지와 광 부식 방지 기능과 같은 우수한 특이한 물리화학적 특성을 가지고 있어 에너지 전환, 폐수처리, 환경 정화[1-2], 수소저장[3], 각종 센서[4-5], 의료, 화장품, 촉매[6-7] 등 다양한 분야에 적용될 수 있는 재료로 주목받고 있다. 지금까지 TiO_2 는 입자(particle), 와이어(wire), 막대(rod), 섬유(fiber), 튜브(tube) 그리고 시트(sheet)와 같은 여러 가지 형상으로 제조되고 평가되었는데[8], 화학적 혹은 광전기화학적 효율 측면에 있어서는 나노입자(nanoparticle)에 비해 물질을 이송할 수 있는 일차원적 채널을 갖는 나노와이어(nanowire) 혹은 나노튜브(nanotube) 형상의 TiO_2 가 더 우수한 것으로 제안되었다. 또한, 반응성에 있어서는 외부 및 내부표면을 모두 반응에 이용할 수 있는 나노튜브가 나노와이어

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-751-6292; E-mail : kkcho66@gnu.ac.kr]

보다 더 좋은 형상으로 평가되고 있다. TiO_2 나노튜브의 대표적인 제조방법에는 나노세공을 갖는 템플레이트(template)를 이용한 합성, 수열합성법(hydrothermal) 그리고 양극산화법(anodal oxidation)이 있다. 이 중에서 전기화학적 방법인 양극산화법[9]은 다른 방법에 비해 제조공정이 매우 간단하고 밀착성이 우수한 나노튜브를 얻을 수 있으며, 특히 매우 규칙적으로 배열된 나노튜브 어레이(array) 형태로 제조되기 때문에 여러 가지 기능성 디바이스에 적용할 수 있다는 큰 장점을 가진 방법이라 할 수 있다. 이 양극산화법은 1999년 Zwilling 등[10-11]이 타이타늄과 타이타늄 합금 위에 불산을 포함한 산성 전해질에서 양극산화로 TiO_2 나노튜브를 처음으로 제조하고 보고하였다. 그 이후로 많은 연구자들이 TiO_2 나노튜브 성장거동의 이해와 나노튜브의 길이, 기공의 크기 및 벽두께 등을 조절하기 위해 전해질의 농도 및 pH, 전압, 전해질 조성 등을 변수로 많은 연구를 해왔다. 하지만 아직까지 TiO_2 나노튜브가 성장하고 소멸하는 반복과정과 이때 나타나는 형상변화에 대한 체계적인 고찰은 부족한 실정이다.

본 연구에서는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 0.3M. NH_4F 와 2 vol.% H_2O 를 첨가한 용액을 사용하여 타이타늄 포일에서 TiO_2 나노튜브를 제조하였다. 제조과정에서 TiO_2 나노튜브가 어떻게 생성되어 성장과 소멸을 반복하는지 그리고 그 반복과정에서 형상이 어떻게 변화하는지를 체계적으로 조사하였다. 더 나아가 전해질의 온도 및 전압 변화가 TiO_2 나노튜브 어레이의 성장거동에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구의 실험을 위하여 그림 1의 모식도와 같이 실험 장치를 구성하였다. 먼저 타이타늄 포일(Aldrich, 99.7%)을 1 cm × 2 cm의 크기로 잘라 아세톤과 에탄올에서 각각 세척한 후 오븐에서 건조하였다. 전처리가 끝난 타이타늄은 이전극 전기화학셀의 양극으로 하고 음극(cathode)으로는 백금 전극을 사용하였고 전해질은 유기용매로서 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 0.3M NH_4F 와 2 vol.% H_2O 를 첨가한 용액을 사용하였다. 먼저 본 연구에서는 TiO_2 나노튜브의 초기성장거동과 성장과 소멸의 반복

Fig. 1. Illustrative drawing of a two electrode electrochemical cell in which the Ti samples are anodized.

시 나타나는 형상변화의 체계적인 고찰을 위해 인가 전압 50V 그리고 전해질 온도 30°C의 조건에서 양극산화를 20분 간격으로 실시하여 나노튜브의 형상변화를 조사하였다. 다음으로 인가전압, 양극산화 시간 그리고 전해질의 온도를 변수로 TiO_2 나노튜브의 성장거동 및 형상변화에 대해 조사하였다. 이때 인가전압은 50V, 55V, 60V로 달리 하였고 양극산화 시간은 5시간, 7시간, 10시간, 12시간으로 달리 하였다. 그리고 전해질의 온도에 따른 나노튜브 형상변화를 알아보기 위하여 20°C와 30°C에서 양극산화를 실시하였다. 양극산화된 시편의 분석은 5분간의 초음파 세척과 오븐에서 10시간 동안 건조한 다음 실시하였다.

양극산화법으로 형성된 TiO_2 나노튜브 어레이의 형상관찰은 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope, Philips. XL30 S FEG)을 사용하였다. 그리고 열처리 전과 후의 TiO_2 나노튜브의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

양극 산화법을 이용한 TiO_2 나노튜브의 성장거동은 전해질, 온도, 전압, 시간 그리고 타이타늄 포일의 순도의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 전해질의 영향을 가장 크게 받으며, 전해질의 중

Fig. 2. FE-SEM images of TiO_2 nanotube array formed every twenties minutes at 30°C in ethylene glycol + $0.3\text{M NH}_4\text{F}$ + $2\text{ vol}\% \text{H}_2\text{O}$; (a) 20 min., (b) 40 min., (c) 60 min., (d) 80 min., (e) 100 min., (f) 120 min., (g) 140 min., (h) 160 min., (i) 180 min., (j) 200 min., (k) 220 min., (l) which is length variation of TiO_2 nanotube arrays shown in (a)~(k). Inset is side view of TiO_2 nanotube arrays.

류와 농도에 따라 TiO_2 나노튜브의 표면과 길이가 서로 다른 양상으로 나타난다. 그리고 전해질에 첨가되는 물의 양에 따라서도 튜브의 생성은 크게 영향을 받는다. 물의 첨가량이 최소 $2\text{ vol}\%$ 이상 일 때 튜브 구조가 나타나고, $5\text{ vol}\%$ 이상에서는 기공은 형성되나 국부적인 산성화로 인해 산화물의 용해속도가 빨라져서 튜브의 길이는 길어지지 못한다. 즉, TiO_2 나노튜브 어레이를 잘 형성하기 위해서는 $2\text{ vol}\% \sim 5\text{ vol}\%$ 의 물을 첨가해야한다[12]. 따라서 본 실험에서는 $2\text{ vol}\% \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 전해질을 사용하였다. 그림 2는 $0.3\text{M NH}_4\text{F}$ 와 $2\text{ vol}\% \text{H}_2\text{O}$ 를 함

유한 30°C 의 수용액과 50V 의 인가전압에서 양극산화가 진행되는 동안 TiO_2 나노튜브의 초기 생성과정과 나노튜브의 성장과 소멸과정을 관찰한 FE-SEM 결과이다. 자세한 관찰을 위해 20분 간격으로 형상변화를 조사하였다. 각 사진에서 왼쪽은 TiO_2 나노튜브의 표면을 관찰한 것이고 오른쪽은 TiO_2 나노튜브의 측면을 관찰한 결과이다. 측면사진은 타이타늄 기관에서 산화가 일어난 부분만 분리하여 관찰한 것으로 나노튜브의 길이를 평가할 수 있는 결과라 할 수 있다. 그림 2(a)는 양극산화의 초기 상태를 관찰한 것으로 산화가 시작되면서 타이타늄 기관의 표면이 울

통볼통하게 변화된 것을 볼 수 있다. 그림 2(b)와 (c)는 양극산화가 40분과 60분 동안 진행되었을 때의 표면과 측면사진이다. 두 표면사진에서 매우 불규칙하게 형성된 기공을 볼 수 있는데, 이것은 F^- 이온의 영향으로 기공이 형성되면서 산화층이 형성되고 있다는 것을 의미하는 것이다. 그런데 옆면 사진을 보면 불규칙한 형상의 표면과는 달리 표면 바로 아래 쪽은 매우 균일하게 나노튜브가 형성되어 있다는 것을 볼 수 있다. 80분 동안 양극산화된 그림 2(d)의 결과에서도 이와 유사한 형상을 보여주고 있다. 그림 2(d)에서 ①로 표시된 부분은 양극산화된 타이타늄 기판의 표면부분이고 ②로 표시된 부분은 표면부위가 약간 벗겨진 부분이다. 이 사진에서도 알 수 있듯이 표면에서는 불규칙한 형상의 기공이 관찰되지만 그 바로 아래 부분에서는 규칙적인 형상의 나노튜브가 형성되어 있다는 것을 볼 수 있다. 측면에서 관찰한 결과에서 보면 전체 길이는 $5 \mu\text{m}$ 정도였고 표면에 형성된 불규칙한 기공 부분의 두께는 대략 800 nm 였으며, 그림 2(d)의 측면사진에 그 경계를 화살표로 표시하였다. 그림 2(e)는 양극산화를 100분간 진행한 결과이다. 먼저 그림 2(d)에서 관찰되었던 불규칙한 크기의 기공으로 이루어진 표면 산화층(800 nm)이 붕괴되고 있는 모습을 볼 수 있다. 물론, 산화층이 모두 붕괴된 것은 아니고 화살표로 나타낸 부분과 같이 아직 붕괴 중인 산화층이 많이 관찰된다. 또한 그림 2(d)의 ②부분과 비교해 볼 때 표면 바로 아래 부분에 형성된 나노튜브 기공이 많이 커져 있는 것을 알 수 있다. 그림 2(f)와 (g)의 사진은 120분과 140분 동안 양극산화 한 결과로써, 그림 2의 결과 중에서 가장 이상적인 TiO_2 나노튜브의 형상을 가지는 조건이라 생각된다. 사진에서 볼 수 있듯이 그림 2(e)에서 보였던 산화층의 잔여물들은 모두 없어졌고 튜브의 벽들이 붙어 있는 일정한 모양과 비슷한 크기의 기공을 가진 나노튜브 어레이의 형상을 보여주고 있다. 또한 이 조건에서 튜브의 길이도 가장 길게 형성되었다. 양극산화가 더 진행이 되면 기공의 크기에는 변화가 없지만, 서로 붙어 있던 튜브의 벽들이 떨어지면서 튜브의 형태를 가지게 된다. 그림 2(f)와 (g)의 이미지에 나타난 기공의 크기는 대략 100 nm 였다. 하지만 160분과 180분간 양극산화가 진행된 그림 2(h)와 (i)의 이미지를 보면 나노튜브가 용해가 되면서 튜브의 길이는 점차 줄어들면서 불규칙해지

고, 여기서 양극산화를 더 하게 되면(그림 2(j)) 튜브는 일정한 형태를 유지하지 못하게 된다. 그림 2(h)와 (i)의 사진을 보면 일정했던 기공의 크기들이 점차 달라지는 것을 확인할 수 있고 옆면의 사진을 통해서 튜브의 벽이 서로 갈라져 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 2(j)에서 볼 수 있듯이 양극산화를 200분간 진행 시키면 불균일한 튜브의 형태로 변하게 되고 결국에는 튜브의 형태가 붕괴된다. 하지만 붕괴된 산화층의 밑 부분에서는 또 새로운 나노튜브의 성장이 일어나게 된다. 그림 2(j)의 측면 사진에서 화살표로 표시된 부분을 기준으로 위 부분은 붕괴 중인 산화층이며 아랫부분은 새롭게 형성된 나노튜브이다. 220분간 양극산화가 진행된 그림 2(k)의 TiO_2 나노튜브 어레이의 형상을 보면 그림 2(b)의 사진과 비슷한 형상을 띄는 것을 볼 수 있다. 이는 양극산화를 계속 진행을 하면 그림 2의 성장거동이 계속해서 반복적으로 일어난다는 것을 의미하며, 본 실험조건에서는 성장과 소멸의 한 주기가 대략 220시간이라는 것을 알 수 있다. 그림 2(l)은 (a)에서 (k)까지의 결과에서 보여진 TiO_2 나노튜브(불균일 산화층 포함)의 길이변화를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 나노튜브의 길이는 양극산화 시간에 따라 증가하다가 120시간(그림 2(f)에서 최대값을 보인 후 감소하다가 다시 증가하는 양상을 나타낸다. 나노튜브 형상을 잘 갖춘 그림 2(f)에서 가장 긴 길이를 보인 후 감소하는 것은 나노튜브가 용해되면서 일어나는 현상이고, 다시 길이가 증가하는 것은 용해되는 튜브의 밑에서 또 다른 새로운 TiO_2 나노튜브 어레이가 성장하기 때문이다. 그림 2의 실험으로 얻은 결과를 요약하면 본 실험조건에서는 120분(그림 2(f)과 140분(그림 2(g)) 동안 양극산화를 했을 때 가장 이상적인 나노튜브 형상을 얻었고, 대략 220분을 주기로 나노튜브의 성장과 소멸이 반복된다는 것을 알 수 있었다.

금속을 양극산화 시키면 여러 단계의 특징적인 거동을 가지고 다공성의 산화물이 성장하게 된다. 양극산화 초기에 금속 표면에 산화층이 형성된 후, 산화물/전해질 계면에서 작은 기공이 형성되고 넓어지면서 기공이 형성된다. 기공의 형성과 함께 산화물의 용해가 가속화된다. 양극산화에 의한 TiO_2 나노튜브의 형성에 대한 화학반응식을 아래에 나타내었다. 타이타늄 금속의 양극산화 시에는 Ti^{4+} 이온이 물에 함

유된 O^{2-} 이온과 반응하여 양극산화피막이 형성되고 (아래 식(1)) 전해질 내의 F^- 이온이 반응에 의해 생성된 용해성이 강한 $[TiF_6]^{2-}$ 착화물과 H^+ 이온이 동시에 증가하게 되어 기공 바닥에서 화학적 용해속도를 증가시키게 되어 다공성의 구조를(아래 식(2)) 가지게 된다[13-15]. 따라서, 아래 반응식 (1)은 산화층이 형성되는 것으로 그림 2(a)에 해당한다고 볼 수 있고, 반응식 (2)는 기공이 형성되는 과정으로 그림 2(b)에 해당된다고 볼 수 있다.

위의 실험을 바탕으로 전압, 시간, 온도의 변화가 TiO_2 나노튜브 어레이의 성장 거동에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 양극산화 전 타이타늄 기판의 표면은 부위별로 차이가 있을 수 있고 이는 실험변수에 따른 비교 분석에 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 없애기 위해 나노튜브의 성장과 소멸이 한 차례 진행되고 난 이후의 시간대에서 위에서 제시된 변수에 따른 형상변화를 고찰하였다.

그림 3은 전압과 시간변화에 따른 나노튜브 형상변화를 관찰한 결과로써, 전압은 50V, 55V, 60V로 변화시켰고, 양극산화시간은 5시간, 7시간, 10시간, 12시간 동안 진행하였다. 각 사진의 왼쪽 상단에 평

균 기공의 크기를 나타내었다. 그리고 기공의 크기가 표시되지 않은 이미지는 기공의 크기가 불균일하여 평균의 의미가 없거나 나노튜브의 형태가 갖춰지기 전과 후 과정으로 기공이 형성되지 않았을 경우이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각 인가전압에서는 양극산화 시간에 관계없이 나노튜브 기공의 크기는 거의 변화가 없었다. 하지만 전압이 높아질수록 나노튜브의 기공의 크기는 증가하였다. 그리고 전압이 높아질수록 나노튜브의 형상을 유지하는 시간은 점점 짧아졌고 나노튜브의 표면형상은 불균일하였다. 즉, 60V 인가전압에서 7시간과 10시간 양극산화한 결과를 보면, 두 개의 튜브가 붙어 표면에서는 하나의 기공만 가지고 있는 형상(60V, 7시간 조건) 그리고 다른 조건에 비해 나노튜브의 방향성이 떨어지는 형상(60V, 10시간 조건)이 나타났다. 이와 같이 나노튜브 형상이 높은 인가전압에서 불균일한 이유는 전압이 높아질수록 전기화학적 산화 및 용해반응 속도가 화학적 용해 속도보다 빨라져서 산화막의 두께가 증가하고 그 두꺼워진 산화막은 전기화학적 산화 및 용해속도를 오히려 감소시켜 튜브의 형성에 영향을 주었기 때문이라 판단된다. 또한 빠른 양극산화는 불균일한 나노튜브의 생성을 유도하였을 것으로 생각된다.

다음은 전해질의 온도 차이에 따른 나노튜브의 형상 변화에 대해서 알아보았다. 그림 4는 전해질, 인가전압, 인가시간은 그림 3의 조건과 동일하게 하고

Fig. 3. FE-SEM images showing the top view of TiO_2 nanotube array formed at $30^\circ C$ in ethylene glycol + 0.3M NH_4F + 2 vol% H_2O for various anodic oxidation times and voltages.

Fig. 4. FE-SEM images showing the top view of TiO_2 nanotube array formed at 20°C in ethylene glycol + $0.3\text{M NH}_4\text{F}$ + $2\text{ vol\% H}_2\text{O}$ for various anodic oxidation times and voltages.

전해질의 온도만 달리 하였을 때의 결과로써, 그림 3과 4의 전해질 온도는 각각 30°C 와 20°C 였다. 그림 4에서도 인가전압과 양극산화 시간에 따른 나노튜브의 형상 변화는 그림 3의 결과와 유사하였다. 즉, 전압이 증가할수록 기공의 크기는 커졌고 나노튜브의 형상유지 시간은 점점 짧아졌다. 또한, 같은 인가전압에서는 유사한 크기의 기공을 갖는 나노튜브가 형성되었다. 하지만 전해질 온도의 차이에 따른 나노튜브 형성에는 두 가지의 다른 점이 관찰되었다. 첫째는 높은 온도(그림 3)에서 제조된 경우보다는 낮은 온도(그림 4)에서 제조된 나노튜브의 기공이 전반적으로 더 작다는 것이다. 둘째는 전해질 온도가 낮을수록 나노튜브의 성장속도가 느려져서 나노튜브 형상의 유지시간이 길어진다는 것이다. 그림 3과 4의 55V에서 양극산화된 결과를 보면 12시간 양극산화된 그림 3(30°C)에서는 나노튜브의 형상이 붕괴되었으나 그림 4(20°C)에서는 형상을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 낮은 온도에서는 화학적 용해 반응 속도가 늦어져서 나타나는 현상이다. 만약, 높은 전압에서 양극산화를 할 필요가 있을 경우에는 되도록 낮은 온도에서 양극산화를 하는 것이 나노튜브를 얻는데 더 바람직하다.

TiO_2 의 결정구조는 루타일(rutile), 아나타제(anatase) 그리고 브루카이트(brookite)의 세 가지 결정구조[16]

Fig. 5. XRD patterns of TiO_2 nanotube arrays by anodic oxidation for 5 hours at 30°C ; (a) and (b) are as-fabricated, and (c) and (d) are after heat treatment for 4 hours at 450°C .

존재한다. 아나타제형 결정은 염료감응형 태양전지에서, 그리고 열역학적으로 보다 안정한 구조인 루타일형 결정은 가스센서와 유전층 물질에서 보다 나은 특성을 나타내고 있어서 아나타제형 결정과 루타일형 결정이 주로 연구되고 있다. 그림 5는 양극산화법으로 제조된 TiO_2 나노튜브 어레이의 결정성을 조사하기 위해서 X-선 회절 분석을 한 것이다. 그림 5(a)와 (b)는 30°C 에서 5시간 동안 50V와 60V의

두 전압 조건에서 제조한 TiO_2 나노튜브 어레이의 XRD결과이고 5(c)와 (d)는 (a)와 (b)시편을 450°C 에서 4시간 30분 동안 열처리를 한 후 분석한 XRD결과이다. XRD분석은 타이타늄 금속 기판 위에 양극 산화에 의해 TiO_2 나노튜브가 형성된 상태 그대로 이루어졌다. 그림에서 볼 수 있듯이 양극산화 전압과는 상관없이 열처리 전에는 타이타늄 금속 상(phase)만 관찰되었다. 열처리 전의 XRD결과에서 관찰되는 타이타늄 금속 상은 양극산화가 되지 않은 타이타늄 금속기판에서 발생된 것이다. 즉, 양극산화로 형성된 나노튜브에 의해 나타나는 회절피크는 없다는 것을 말하고, 이는 형성된 나노튜브가 비정질이라는 것을 의미한다. 그런데 그림 5(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 열처리 후에는 금속 타이타늄 상외에도 부분적으로 아나타제 상이 관찰되었다. 이는 비정질의 나노튜브가 열처리 과정에서 결정화되었다는 것을 의미한다. 이러한 XRD결과는 다른 전압 조건에서도 유사하였다. 아나타제형 결정은 루타일형 결정에 비해 광전기 화학적으로 활성이 더 높다고 알려져 있다[17]. 그 이유로는 Ti-O-Ti결합 각도의 차이로부터 아나타제형 결정이 루타일형 결정보다 정공 이동도가 크고 정공의 표면에 도달이 빠르며, 환원전위가 아주 높고 밴드갭이 더 크기 때문이다[17]. 그래서 염료감응형 태양전지의 염료분자로 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 리튬이차전지의 경우 결정질의 TiO_2 나노튜브보다 비정질의 TiO_2 나노튜브에서 더 높은 충·방전 용량을 나타낸다고 보고되고 있다[18]. 따라서 응용하고자 하는 용도에 맞게 TiO_2 나노튜브의 제조가 가능하다.

위의 연구들을 통해서 전압, 시간, 온도가 모두 TiO_2 나노튜브 어레이의 제조에 영향을 준다는 것을 알 수 있었고 이를 이용하여 튜브의 구조 제어가 가능할 것이라고 생각된다. 또한 열처리를 통해 결정성 제어도 가능함으로 이차전지, 태양전지, 슈퍼캐피터 등의 전극으로 유용하게 활용 가능 할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 타이타늄 금속을 $0.3\text{M NH}_4\text{F} + 2 \text{ vol.}\% \text{H}_2\text{O}$ 의 전해질에서 전기화학적 방법인 양극 산화법을 이용하여 TiO_2 나노튜브 어레이를 제조하

였다. 또한, 반응시간, 인가전압, 온도의 각 제조 조건에 따른 TiO_2 나노튜브 어레이의 형상 변화를 관찰 하였다.

양극산화에 의한 나노튜브의 성장거동은 나노튜브의 생성, 유지 그리고 소멸의 세 단계로 구분할 수 있었고 이 과정이 반복적으로 진행되었다. 본 연구에서 50V의 인가전압과 30°C 의 전해질 온도에서 실험한 결과, 나노튜브가 생성되어 소멸되는데 까지 소요되는 시간은 대략 220분 정도였고, 이 과정에서 가장 이상적인 나노튜브의 형상을 보이는 시간은 120분이었다. 이때 나노튜브의 길이와 직경은 약 10 μm 과 100 nm 정도였다. 전압을 달리한 실험결과에서는 전압이 높아질수록 나노튜브 기공의 크기가 커졌고 성장거동 속도가 빨라졌다. 그리고 전해질의 온도가 낮을수록 나노튜브 기공의 크기는 작아졌고, 성장속도는 느려졌다. 본 실험을 통해 얻어진 TiO_2 나노튜브는 비정질이었고, 열처리를 통해 아나타제상의 TiO_2 나노튜브를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 『2단계 BK21사업』 및 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2010-0027664)을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi: Chem. Soc. Jpn., **72** (1969) 282.
- [2] A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
- [3] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov and P. Schmuki: Electrochem. Commun., **7** (2005) 1138.
- [4] K. Zakrzewska, M. Radecka and M. Rekas: Thin Solid Films, **310** (1997) 161.
- [5] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Koman and F. Cosandey: Sens. Actuators B., **67** (2000) 282.
- [6] A. Mils, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin and S. A. O'Meill: J. Photochem. Photobiol. A, **160** (2003) 185.
- [7] Y.-M. Kim, S.-H. Kim and J. Kor: Inst. Met. & Mater., **40** (2002) 989.
- [8] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh: Adv. Mater., **18** (2006) 2807.
- [9] A. Hagfeld and M. Gratzel: Chem. Rev., **95** (1995) 49.
- [10] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin and M. Aucouturier: Surf. Interface Anal., **27** (1999) 629.

- [11] V. Zwillig, M. Aucouturier and E. Darque-Ceretti: *Electrochim. Acta.*, **45** (1999) 921.
- [12] J. M. Macak, K. Sirona and P. Schmuki: *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 3679.
- [13] K. Yasuda, J. M. Macak, S. Berger and A. P. Ghicov: *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) 472.
- [14] F. M. Bayoumi and B. G. Ateya: *Electrochem. Comm.*, **8** (2006) 3.
- [15] J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki and Angew: *Chem, Int. Ed.*, **44** (2005) 2100.
- [16] M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, NACE, Houston, TX, (1974) 213.
- [17] F. C. Gennari and J. Am: *Ceramic Soc.*, **82** (1999) 1915.
- [18] Gregorio, F. Ortiz, I. Hanzu, P. Knauth, P. Lavela, L. Jose. Tirado, Thierry and T. Djenizian: *Electrochimica Acta.*, **54** (2009) 4262.