

TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 형성에 영향을 미치는 인자Parameter Influence on Formation of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes이병관<sup>a</sup>, 정용수<sup>b</sup>, 오한준<sup>c</sup>, 지충수<sup>a\*</sup><sup>a\*</sup>국민대학교 신소재공학과(E-mail:wooxn@hanmail.net), <sup>b</sup>한국기계연구원, <sup>c</sup>한서대학교 재료공학과

**초 록:** 1999년 Zwilling 등은 타이타늄과 타이타늄 합금위에 불산을 포함하는 산성 전해질에서 양극산화 방법으로 의해 TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 형성시켰다. 그러나 HF의 강한 용해성으로 인해 튜브의 길이를 500 nm이상 성장 시킬 수 없다는 문제점을 가지고 있었고 그 후에 HF대신에 전해질에 NH<sub>4</sub>F를 혼합하여 pH를 조절하는 방법으로 TiO<sub>2</sub>가 용해되는 속도를 감소시켜 약 2~4배 더 크게 성장 시킬 수 있다고 보고한 바 있지만 수 μm 이상의 길이로는 성장 시킬 수 없다는 한계를 가지고 있었다. 최근에는 불소이온을 포함하는 점액질의 유기전해질에서 높은 종횡비, 40~60 nm의 작은 기공직경과 매끄러운 튜브벽을 가지는 수 μm이상의 나노튜브를 성장 시키는 보고가 있으나 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 제조에 영향을 미치는 파라메타에 대한 연구가 아직 많지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전해질의 구성, 전압, 양극산화 시 교반의 영향에 대해 조사하였다. 불산과 에틸렌글리콜 전해질에서 형성된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 비표면적의 차이를 조사했고 튜브의 길이와 기공크기도 양극산화 시 인가전압과 전해질 구성에 따라 다른 것을 확인할 수 있었다. 이는 포어 바닥에서 국부적인 산성화를 유발하는 타이타늄의 가수분해와 TiO<sub>2</sub>의 용해는 산화피막층의 용해작용을 증가시키는 수소이온의 농도를 증가시키고 그에 따라 인가전압이 증가함에 따라 전해질 내의 이온수송을 활발하게 하기 위한 구동력이 증가해 전류밀도가 높아지는 것으로 확인되었다. 또한 양극산화 동안 전해질을 교반 한 경우 그렇지 않은 경우에 비해 전해질 내의 유속(mass flow)를 증가시켜 더 긴 나노튜브를 얻을 수 있었다.

## 1. 서론

나노기술의 발전과 함께 소재 분야에서 다양한 금속위에 산화 나노튜브를 성장시키는 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 그 중 타이타늄 산화물, 특히 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 지금까지 연구되어 온 산화물에 비해 우수한 에너지 변환 효율, 부식 저항력, 생체 적합성, 높은 종횡비와 비표면적을 가지고 있기 때문에 가스센서, 정화, 광촉매, 태양전지, 수소저장 등의 응용분야에서 많은 주목을 받고 있다. TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 성장시키는 방법으로 양극산화법(Anodizing)이 많이 사용되어져 왔으나 불산의 강한 용해성으로 표면이 깨끗하지 못하고 튜브의 길이를 길게 성장 시킬 수 없었다. 최근 유기전해질에서 수십 μm이상 성장시킬 수 있는 방법이 보고되었고 많은 주목을 받고 있으나 유기전해질에 NH<sub>4</sub>F를 혼합하여 TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 제조 시 전해질내의 반응과 제조에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구가 미흡한 것으로 판단되어 연구를 시작하였다.

## 2. 본론

본 연구에서는 본 실험에 사용되어진 시편의 전처리 과정으로는 상업용 Ti sheet(99.5%)를 HF, Ethylene Glycol/ NH<sub>4</sub>F의 혼합용액을 사용하여 상온(23℃)에서 실험하였다. 에틸렌 글리콜에서 형성된 나노튜브의 종횡비(aspect ratio)가 불산에서 형성된 것에 비해 3배 이상을 나타냈고 BET 측정을 통해 측정된 비표면적 또한 147m<sup>2</sup>/g와 57 m<sup>2</sup>/g로 조사되었다. 전해질의 영향을 조사하기 위해 불산과 에틸렌글리콜 전해질에서 두 단계에 걸쳐 양극산화를 진행하였고 전압의 영향을 조사하기 위해서 에틸렌글리콜 혼합전해질에서 20 ~ 60 V의 범위에서 실험하였다. 마지막으로 전해질 바닥에 Stirrer를 설치하여 양극산화 시 교반의 영향을 조사했다. 각 실험에 따른 전해질의 구성은 표 1에 나타나 있으며 실험장치는 그림 1과 같다.

Table 1. Composition of Electrolyte

전해질
HF 1.5 wt%
Ethylene glycol + 0.5 wt% NH <sub>4</sub> F + 5wt% Water

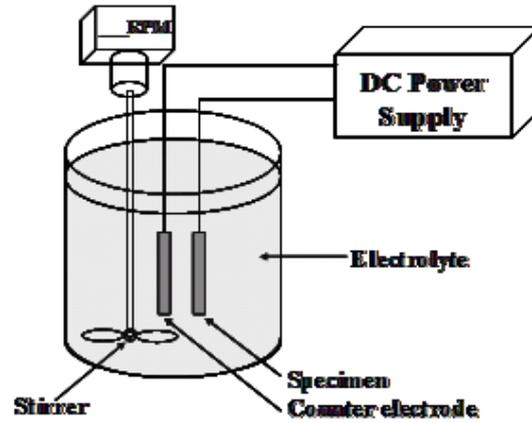


Fig. 1. Schematic view of anodization set-up

### 3. 결론

전기 화학적인 방법에 의해 생성되어지는  $\text{TiO}_2$  나노튜브의 전해질의 종류, 전압, 교반의 영향 등을 조사한 결과 다음과 같은 결과들을 얻었다. 인가전압이 높아짐에 따라 더 큰 포어 직경과 긴 나노튜브를 얻을 수 있었고 교반과 전해질에 첨가된 물의 함량이 수직으로 잘 정렬된  $\text{TiO}_2$  나노튜브의 성장에 중요한 영향을 미치는 것으로 조사 나타났다.

### 참고문헌

1. Kye Sung Kim, Won Sub Chung, Heon Cheol Shin, Young Son Choe, and Young Rae Cho. J. Kor. Inst. Met & Mater. 46 (2008) 370.
2. V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin and M. Aucouturier, Surf. Interface Anal. 27 (1999) 629.
3. J. M. Macak, and P. Schmuki, Electrochim. Acta 52 (2006) 1258.