

TiO₂ 나노튜브의 형성에 영향을 미치는 인자Parameter Influence on Formation of Anodic TiO₂ Nanotubes이병관^a, 정용수^b, 오한준^c, 지충수^{a*}^{a*}국민대학교 신소재공학과(E-mail:wooxn@hanmail.net), ^b한국기계연구원, ^c한서대학교 재료공학과

초 록: 1999년 Zwilling 등은 타이타늄과 타이타늄 합금위에 불산을 포함하는 산성 전해질에서 양극산화 방법으로 의해 TiO₂ 나노튜브를 형성시켰다. 그러나 HF의 강한 용해성으로 인해 튜브의 길이를 500 nm이상 성장 시킬 수 없다는 문제점을 가지고 있었고 그 후에 HF대신에 전해질에 NH₄F를 혼합하여 pH를 조절하는 방법으로 TiO₂가 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂의 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 TiO₂ 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. TiO₂ 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 NH₄F를 혼합하여 TiO₂ 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/ NH₄F의 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 147m²/g와 57 m²/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 ₄ F + 5wt% Water

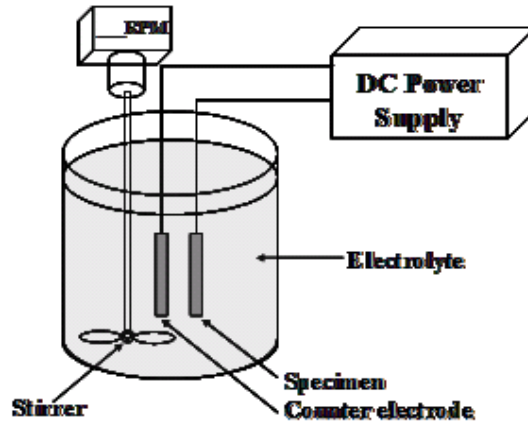


Fig. 1. Schematic view of anodization set-up

3. 결론

전기 화학적인 방법에 의해 생성되어지는 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 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.