

## 양극산화법에 의한 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 어레이의 제조 및 광전기화학적 특성에 관한 연구

김선민 · 조권구\* · 최영진 · 김기원 · 류광선<sup>a</sup>

경상대학교 나노·신소재 공학부, i-큐브 센터 & 공학연구원, <sup>a</sup>울산대학교 화학과

### Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Method and its Photoelectrochemical Properties

Seon-Min Kim, Kwon-Koo Cho\*, Ki-Won Kim, and Kwang-Sun Ryu<sup>a</sup>

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

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

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 14, 2010, Revised May 7, 2010, Accepted May 17, 2010)

**Abstract** Self-standing TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were fabricated by potentiostatic anodic oxidation method using pure Ti foil as a working electrode and ethylene glycol solution as electrolytes with small addition of NH<sub>4</sub>F and H<sub>2</sub>O. The influences of anodization temperature and time on the morphology and formation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were investigated. The fabricated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were applied as a photoelectrode to dye-sensitized solar cells. Regardless of anodizing temperature and time, the average diameter and wall thickness of TiO<sub>2</sub> nanotube show a similar value, whereas the thickness show a different trend with reaction temperature. The thickness of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays anodized at 20°C and 30°C was time-dependent, but on the other hand its at 10°C are independent of anodization time. The conversion efficiency is low, which is due to a morphology breaking of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in manufacturing process of photoelectrode.

**Keywords** : Anodic oxidation, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, Nanotubes, Dye-sensitized solar cells

### 1. 서 론

티타니아(titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>)는 n형 반도체 성질을 나타내는 무독성 금속 산화물로서 광촉매 반응 등에 많이 사용되는 물질로 1970년대 Fujishima와 Honda가 물의 광분해 반응 연구를 발표[1]한 후 관심의 대상이 된 물질이다. 티타니아는 온도의 영향을 받지 않는 화학구조를 가지기 때문에 안정하며, 가격이 저렴하고 인체에 무해하기 때문에 광촉매(photocatalysis)뿐만 아니라, 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs), 수소제조, 각종 센서, 살균, 탈취 등에 널리 적용되고 있다[2]. 그렇지만 티타니아는 자외광에만 감응성을 가지는 비교

적 큰 에너지 밴드갭(3.2eV) 때문에 광촉매나 광전기 화학적 응용에 제약을 받고 있다. 따라서 태양광 에너지를 직접 이용하는 분야에서 티타니아의 활용을 극대화하기 위해서는 가시광이 주된 성분인 태양광의 넓은 스펙트럼에 대응할 수 있는 가시광 감응성의 확충이 필요하며, 이를 위해 다양한 물성의 티타니아가 제조되어 왔다. 이러한 노력 중에서 광흡수 효율을 증가시키기 위하여 티타니아를 나노입자나 나노로드, 나노튜브, 나노파이버 등의 형태 변화와 도핑에 의한 방법도 연구되었는데, 그 결과로 티타니아의 가시광 감응성이 향상되는 결과를 얻었다. 티타니아 입자의 형상중에서 나노튜브 형상은 다른 형상에 비해 광촉매, 센서, 광전기분해, 태양전지 분야 등의

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

응용에 있어서 우수한 특성이 최근에 자주 보고되는데, 그 이유는 티타니아 표면이 빛을 받아 생성된 광전자 혹은 외부로부터 전달된 전자를 튜브를 통해 신속하게 전달시켜 전자와 정공의 재결합을 억제하고 티타니아의 반응효율을 극대화시키기 때문이다[3-6]. 티타니아 나노튜브를 제조하는 방법으로는 나노세공을 갖는 알루미늄 템플레이트를 이용하는 방법, 씨앗(seeding)법, 전기화학적 합성, 그리고 수열합성법 등 다양한 방법이 있다. 이 중에서 전기화학적 합성 방법인 양극산화에 의해 제조된 티타니아 박막은 밀착성의 측면에서 우수한 특성[7]을 가질 뿐만 아니라, 간단한 장치만으로 제조가 가능하다는 장점이 있다. 이렇게 양극산화에 의해 얻어진 나노튜브의 형상은 한쪽 끝은 개방되어 있으나, 금속과 붙어있는 다른 쪽 끝은 닫힌 구조를 갖는다[8]. 양극산화법으로 제조된 나노튜브는 전기화학 반응조건(전해질, 전압, 전류, 시간 등)을 조절함으로써 나노튜브 형상(기공 크기, 튜브길이, 벽 두께)의 제어가 가능하다는 것이 밝혀졌고, 지금까지 전기화학적 반응조건 변화와 개선을 통해 수많은 나노튜브 합성법이 개발되었고, 또한 다양한 형상을 갖는 나노튜브가 제조되었다[9-11]. 양극산화법으로 제조된 티타니아 나노튜브는 잘 정렬된 어레이 구조를 가지고 있으며 광촉매, 염료감응형 태양전지, 리튬 이차전지 그리고 수소센서 등에 응용할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스 Gratzel 그룹에서 보고[12]한 나노분말 산화물 광전기화학 태양전지로 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 단가로 인해 현재 실용화 연구가 진행 중인 신형 유기태양전지의 일종이다. 이러한 전지들은 티타니아를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, 태양광 흡수용 염료고분자, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있는 식물의 광합성 원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이는 태양에너지의 흡수과정과 전자-정공 쌍이 분리되어 있다는 것이다. 그래서 전기의 흐름을 만드는 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체 물질에서 담당하는 것이다. 현재까지 반도체 물질의 표면적을 증가시켜 염료고분자가 많이 코팅되도록 하기 위해 나노구조를 갖는 입자를 많이 적용하였다. 하지만 나노입자 구조는 비표면적이 커서 염료의 흡착량이 크다

는 장점을 가지고는 있지만 나노입자의 구조적인 불안정으로 전자의 이동특성이 좋지 않아 재결합을 일으킨다는 단점을 가지고 있다[13-14].

염료감응형 태양전지에 사용되는 반도체 산화물 나노입자 전극의 이러한 단점을 보완하기 위하여 Grimes 그룹에서는 360 nm 두께의 티타니아 나노튜브 어레이를 TiCl<sub>4</sub> 처리 후 정면 조사형(front-side illuminated) 염료감응형 태양전지를 제작하여 2.9%의 효율을 달성[15]하였으며, 20 μm 두께를 가지는 티타니아 나노튜브 어레이를 이용해서 후면 조사형(back-side illuminated) 염료감응형 태양전지를 제작하여 6.89%의 효율을 달성[16]하였다. 티타니아 나노튜브 어레이의 두께가 동일하다고 가정할 때 정면 조사형의 효율이 후면 조사형 보다 더 우수하다. 하지만 정면 조사형의 경우 양극산화를 위한 티타늄 금속 층을 스퍼터링(sputtering) 방법을 통해 형성시켜야 하며, 티타니아 나노튜브 어레이의 두께를 증가시키기에도 한계가 있다. 그리고 후면 조사형의 경우 티타니아 나노튜브 어레이의 두께를 증가시키기에는 한계가 없지만 약 15 μm 이상의 두께에서는 티타늄 금속 층과의 결합력이 약해 떨어져나가는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 광전극에서의 나노입자의 구조적 불안정성과 전극기판과의 접착성을 보완하기 위해 티타늄 금속의 양극산화 조건을 달리하여 15 μm 이상의 티타니아 나노튜브 어레이를 성장시키고 이것을 투명전도성 기판위에 이식하는 방법으로 염료감응형 태양전지전극을 제조하고 이것의 광전기화학적 특성을 조사하고자 하였다. 또한, 일반적으로 티타니아 나노튜브의 직경과 길이는 전기화학적 조건에 많은 영향을 받지만 전해액 온도에는 크게 영향을 받지 않는다고 보고되어 있다. 하지만 전해액 온도에 따라 변화되는 화학적 용해 속도는 차이가 나므로, 본 연구에서는 용해속도가 감소함에 따라 산화물이 형성되는 속도도 감소하는 현상을 이용하여 티타니아 나노튜브 어레이를 저온에서 제조하여 치밀한 산화막을 형성하고, 간단하면서도 두꺼운 티타니아 나노튜브 어레이를 얻어 염료감응형 태양전지에 적용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 티타니아 나노튜브의 제조

티타니아 나노튜브 어레이를 제조하기 위해 양극

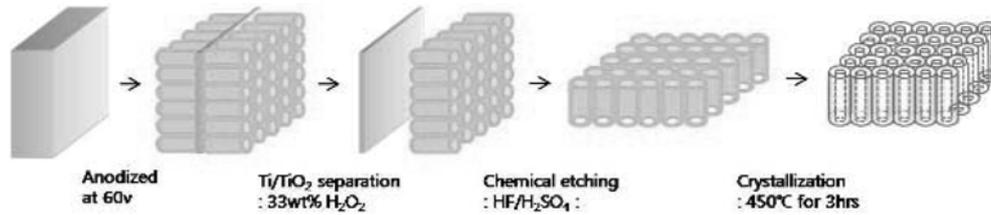


Fig. 1. Schematic diagram of fabricating open-ended  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays film.

(anode)이 되는 티타늄은 산화물 형성을 용이하게 하기 위하여 일반 상업용 순도를 갖는 티타늄포일 (Aldrich, 99.7%, 0.25 mm)을 사용하였다. 티타늄 포일을 10 mm×20 mm로 준비하고 표면의 유기물과 불순물을 제거하기 위하여 아세톤(acetone)과 에탄올(ethyl alcohol)을 사용하여 초음파 세척과정을 거쳐 증류수로 세척한 뒤 오븐에서 건조하였다. 전처리가 끝난 시편은 이전극 전기화학셀(two-electrode electrochemical cell)의 양극으로 하고 음극(cathode)으로는 백금전극을 사용하여 2 cm의 거리를 두고 진행하였다. 본 연구에서는 나노튜브의 길이를 증가시키는 목적으로 용해성이 강한 HF대신 유기용매를 전해질로 사용하였다. 본 연구에서는 유기용매로서 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 0.3 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$ 와 2 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 용액을 전해질로 사용하고 정전압 방식(potentiostatic)으로 60V의 전압을 인가하여 양극산화를 실시하였다. 이 때 전해질의 온도 변화에 따른 튜브의 길이를 관찰하기 위하여 온도를 10°C, 20°C, 30°C로 달리하였고 반응시간은 각각 1시간, 5시간, 10시간으로 하였다. 이렇게 티타늄 금속 표면에 형성된 티타니아 나노튜브는 무수 에탄올로 세척과정을 거친 후 시편에 잔여하고 있는 전해액을 제거하고 그림 1과 같은 순서에 따라 관통 된 나노튜브를 얻었다. 우선 양극산화 후 세척된 시편을 33 wt.%의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 용액 내에서 약 1분가량 침지시켜 티타늄 금속으로부터 분리된 티타니아 나노튜브 어레이만을 얻은 뒤 양쪽으로 관통 된 티타니아 나노튜브 어레이를 얻기 위하여 HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 이용하여 금속과 붙어있는 단힌 구조의 티타니아를 용해하였다. 그 후 비정질 상태의 티타니아를 450°C에서 3시간 동안 열처리를 통하여 결정화 하였다.

양극산화법으로 형성된 티타니아 나노튜브 어레이의 형상을 관찰하기 위해서 전계방출형 주사전자 현미경(Field emission scanning electron microscope,

FE-SEM)과 열처리한 티타니아의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD)를 사용하였다.

## 2.2. 염료감응형 태양전지 제조

열처리가 끝난 후의 티타니아 나노튜브 어레이는 광전기화학적 특성을 측정하기 위해 그림 2와 같이 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 먼저 전도성 유리판(fluorine doped tin oxide, FTO) 위에 페이스트 상태의  $\text{TiO}_2$ (Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix)를 스크린 프린팅 법으로 도포한 뒤, 그 위에 티타니아 나노튜브 어레이를 접착하였다. 이 후, 염료(N719, Solaronix)에 24시간 동안 침지시킨 후 염료를 흡착시키고 에탄올로 세척하여 작동전극으로 제조하였다. 티타니아 나노튜브 어레이를 사용한 전극과 상대전극은 고분자 물질을 이용하여 봉인하고 상대 전극의 구멍을 이용하여 전해질을 주입한 후 유리덮개로 덮어 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 상대전극으로는 FTO glass에 반사도가 좋은 백금을 25~50 nm로 스퍼터링 하여 준비하였고, 전해질로는 AN50(Solaronix)를 사용하였다.

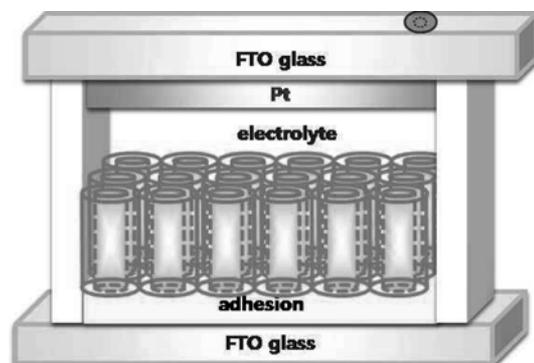


Fig. 2. Schematic diagram of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays dye solar cell.

이렇게 제조된 염료감응형 태양전지의 광전기화학적 특성을 알아보기 위해 solar simulator를 통하여 변환효율을 측정하였다. 이 때 solar power는 일반적으로 사용되고 있는 AM 1.5(1sun=100 mW/cm<sup>2</sup>)의 조건의 방사도로 실시하고 빛의 세기는 Arc lamp light sources(LS-150-Xe, ABET TECHNOLOGIES)로 조절하였으며, 광전류-광전압곡선(Photocurrent-photovoltage curve)은 IVIUMSTAT Electrochemical interface(IVIUM)로 측정을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 티타니아 나노튜브의 형성

양극산화 반응에서는 전해질이 매우 중요한데 그 이유는 전해질의 종류에 따라 pH값과 적용되는 전압이 달라지고 이것이 나노튜브의 형성에 영향을 미치기 때문이다[17]. 일반적으로 티타늄 금속 양극산화의 경우에는 NH<sub>4</sub>F와 H<sub>2</sub>O가 소량 함유된 에틸렌글리콜을 전해액으로 많이 사용하는데 그 이유는 전해액으로 에틸렌글리콜을 사용하여 전압을 인가하였을

경우, 전기화학적 산화반응과 화학적 용해반응 속도가 일정하고 안정적으로 일어나는 것으로 알려져 있기 때문이다[18]. 불소가 첨가된 전해질에서 양극산화 반응에 의한 나노튜브의 형성은 세 가지 반응이 경쟁적으로 일어나면서 형성되는 결과물이라 할 수 있다. 세 가지 반응이란 첫째, 티타늄 금속의 산화에 의한 TiO<sub>2</sub>층 형성과 둘째, 불소이온에 의한 TiO<sub>2</sub>층의 화학적 용해 그리고 마지막으로 전기장 도입으로 인한 TiO<sub>2</sub>층의 용해반응이 그것이다. 첫 번째와 두 번째의 화학반응식은 아래 각 반응식(1)과 (2)와 같은데, 반응식 (1)은 착화물과 함께 전해질에 첨가된 H<sub>2</sub>O가 Ti 이온과 반응하여 티타늄 산화물을 형성하는 반응이고, 반응식 (2)는 불소이온이 티타늄산화물을 화학적으로 용해하는 반응을 나타내는 반응식이다[19]. 양극산화에 의한 티타니아 나노튜브의 형성 과정을 간단히 설명하면 전기화학적 반응에 의해 티타늄 산화층이 먼저 형성되면 화학적 용해 반응에 의해 그 티타늄 산화층 여러 부위에 아주 작은 미세구멍이 생기고, 이 미세구멍이 더 많아 지고 깊어지면서 티타니아 나노튜브가 만들어지게 되는 것이다.

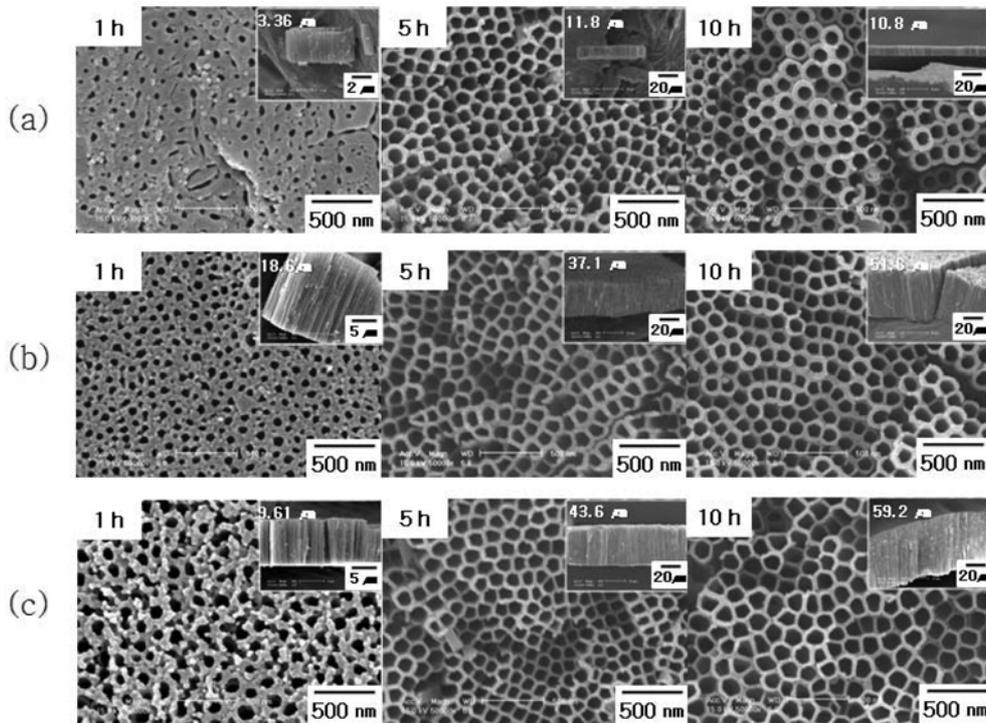


Fig. 3. FE-SEM images of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays grown at 60V with various electrolytes temperature; (a) 10°C, (b) 20°C and (c) 30°C

따라서 본 연구에서 목적으로 하는 것처럼 길이가 긴 티타니아 나노튜브를 얻기 위해서는 전기화학적 산화반응과 화학적인 용해반응이 안정적이면서도 지속적으로 일어나야만 한다.



본 연구에서는 실험방법에서 제시된 전해액과 전압조건으로 반응온도와 반응시간에 따른 티타니아 나노튜브의 형성과정을 관찰하였다. 반응온도와 반응시간은 각각 10°C, 20°C, 30°C 그리고 1시간, 5시간, 10시간으로 하였다. 그림 3은 반응온도와 시간의 변화에 따라 형성된 티타니아 나노튜브의 표면형상을 관찰한 주사전자현미경 결과로써, 그림 1에서 설명된 티타니아 나노튜브 어레이 형성과정의 마지막 단계인 결정화 열처리 단계 직전의 시편을 관찰한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도와는 상관없이 1시간동안 양극산화를 하였을 경우에는 나노튜브가 제대로 형성되지 않았고 5시간과 10시간 양극산화를 한 경우 나노튜브가 잘 형성된 것을 볼 수 있다. 또한, 반응온도와는 상관없이 5시간과 10시간 양극산화에 의해 얻어진 티타니아 나노튜브의 내경과 벽의 두께는 비슷한 결과를 보였는데 각각 평균 97 nm와 52 nm였다. 그림 3에 삽입된 그림은 나노튜브 어레이의 두께를 알아보기 위해 측면에서 관찰한 주사전자현미경 결과이고, 각 실험조건별로 3번씩 실험하여 두께를 측정하고 다음 도식화한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 반응온도가 20°C와 30°C에서는 반응시간이 증가함에 따라 나노튜브 어레이의 두께가 증가하는 결과를 보여주고 있다. 20°C와 30°C에서 5시간 양극산화를 했을 경우 나노튜브 어레이의 평균 두께는 각각 35  $\mu\text{m}$ 와 42  $\mu\text{m}$ 였고 10시간 양극산화를 했을 경우에는 각각 50  $\mu\text{m}$ 와 57  $\mu\text{m}$ 였다. 그림 3과 4의 20°C와 30°C 반응온도의 실험에서 나노튜브 어레이의 두께는 반응시간에 의존하고 나노튜브의 직경과 두께는 반응시간에 의존하지 않는 결과는 기존에 알려진 결과와 유사한 결과이다[9]. 하지만 10°C 반응온도에서 양극산화된 결과를 보면 나노튜브 어레이의 두께가 10  $\mu\text{m}$  정도로 얇을 뿐만 아니라 반응시간이 증가하여도 그 두께가 크게 증가하지 않는 결과를 보여주고 있다. 이러한

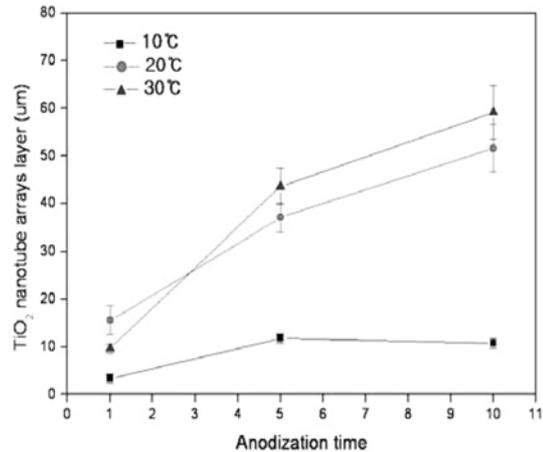


Fig. 4. Thickness variation of as-anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays at 60V for various temperature and reaction times.

결과는 기존에 보고된 결과와 차이가 있다. Mor 등은 전해질로 소량의 HF가 첨가된 acetic acid를 사용하여 반응온도에 따른 벽 두께와 나노튜브 어레이의 두께를 조사한 결과, 반응온도가 낮아질수록 나노튜브의 두께와 나노튜브 어레이의 두께가 두꺼워진다고 보고하였는데[10], 이는 본 연구결과와 상반된 결과이다. 즉, 본 연구의 결과와 기존의 결과를 종합해 보면 전해질의 종류와 반응온도에 따라 형성되는 나노튜브의 형상이 달라질 수 있다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다.

양극산화 후 초음파 세척으로 시편에 남아있는 부유물을 제거한 뒤, 33 wt.%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 1분가량 침지시켜 금속으로부터 TiO<sub>2</sub>를 분리하고 조건별로 분리되는 정도를 비교해 보았다. 10°C에서 형성된 티타니아 나노튜브와 20°C와 30°C에서 1시간 동안 형성된 두께 20  $\mu\text{m}$  이하의 티타니아 나노튜브는 금속으로부터 분리되지 않았다. 그림 5는 각각 20°C와 30°C에서 5시간, 10시간 반응 후에 분리된 티타니아 나노튜브 어레이를 디지털 카메라로 촬영한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 20°C의 반응온도에서 5시간 동안 형성시킨 티타니아 나노튜브 어레이도 완전하게 분리되지는 않았다. 그림 4와 그림 5의 결과로 보면, 티타니아 나노튜브가 금속으로부터 잘 분리되기 위해서는 그 두께가 40  $\mu\text{m}$  이상이 되어야 함을 알 수 있었고 이 결과는 초음파 세척으로만 티타니아 나노튜브 어레이를 분리하려고 시도했던 기존의 연구결과와 유사한 결과라 할 수 있다[18].

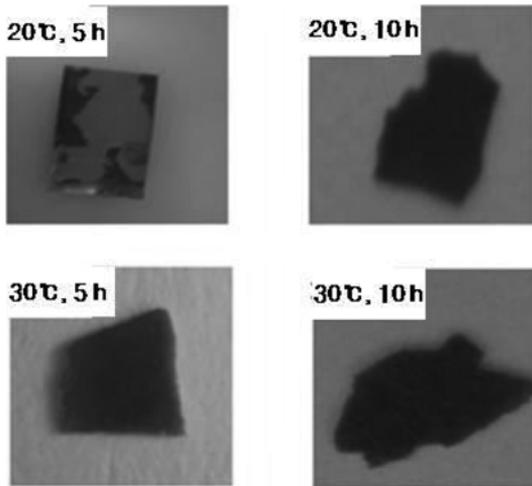


Fig. 5. Digital images of as-anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays separated from the Ti metal foils.

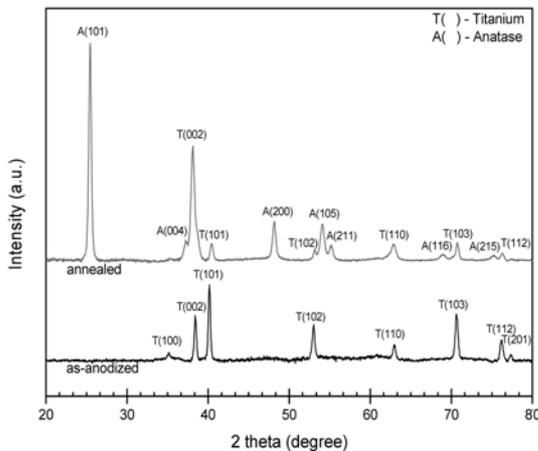


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of as-anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays at 30°C for 10 hours and annealed TiO<sub>2</sub> nanotube arrays at 450°C for 3 hours.

양극산화 직후의 티타니아 나노튜브는 비정질이고 이것을 광전기화학적 응용을 위해서는 결정화를 하여야 한다. 티타니아의 결정형에는 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite)의 3종류가 있다. 그 중 아나타제 형이 결정의 정공 이동도가 크고 정공의 표면도달이 빠르며, 환원전위가 아주 높아 밴드 갭이 더 크기 때문에 재결합이 일어나기 어려운 특성을 가지고 있다[20]. 따라서 아나타제 상이 루타일이나 브루카이트에 비해 광전기화학적으로 활성이 더 높다고 할 수 있기 때문에 티타니아 나노튜브를 태

양전지에 응용하기 위해서는 비정질의 티타니아를 아나타제 형으로 결정화를 시켜야 더 좋은 효율을 얻을 수 있다고 할 수 있다. 그림 6은 양극산화 후 티타니아 나노튜브 어레이를 티타늄 금속판에서 분리하지 않은 시편과 그리고 그 시편을 450°C에서 3시간 동안 열처리한 후에 관찰한 X-선 회절 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 양극산화 직후에 관찰한 결과에서는 티타늄 금속 상만 관찰되는데 이것은 형성된 나노튜브가 비정질이라는 것을 반증하는 결과이다. 그리고 열처리 후에는 티타늄 금속 픽 외에도 아나타제 상의 픽이 관찰되는데 이것은 비정질 티타니아 나노튜브가 아나타제 상으로 변태했다는 것을 보여주는 결과이다.

### 3.2. 염료감응형 태양전지의 특성

그림 2와 같은 방법으로 아나타제 상으로 결정화된 티타니아 나노튜브 어레이를 적용하여 전지를 구성하여 solar simulator를 통하여 변환효율을 측정하였다. 본 연구의 시작단계에서 의도했던 저온의 반응 온도에서 치밀한 티타니아 나노튜브 어레이를 제조하여 염료감응형 태양전지에 적용하고자 했던 시도는 저온에서 형성된 티타니아 나노튜브 어레이가 잘 분리되지 않아 평가되지 못하였다. 광전기화학적 특성평가는 30°C의 전해액에서 5시간과 10시간 동안 양극산화된 약 40 μm와 60 μm의 두께를 갖는 두 나노튜브 어레이가 적용되었다. 그 결과, 광전류(I<sub>sc</sub>)는 각각 0.278 mA/cm<sup>2</sup>, 0.233 mA/cm<sup>2</sup>로 그리고 단락전압(V<sub>oc</sub>)은 각각 0.3931V, 0.3913V로 측정되었으며 충전계수(FF)는 0.5071, 0.4746으로 나타났다. 이 값으로 각각의 변환효율을 계산한 결과 0.22%, 0.17%로 매우 낮은 값을 보였다. 이처럼 효율이 낮게 나온 가장 큰 이유는 티타니아 나노튜브 어레이를 전도성 접착제로 FTO 유리 위에 접착시킨 후 염료를 흡착시키는 동안 잘 접착되어 있던 티타니아 나노튜브가 FTO 유리로부터 이탈되면서 전자의 전달역할을 잘 못하기 때문인 것으로 판단되며 문제해결을 위해 계속 연구 중에 있다.

## 4. 결 론

기존 광전기화학적 태양전지의 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 양극산화 방법으로 티타늄 금속

을 직접 양극산화시켜 형성된 티타니아 나노튜브 어레이만을 분리하여 기존의 반도체 산화물 전극에 접목시키고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다. 티타니아 나노튜브를 형성하기 위한 티타늄 금속의 양극산화는 전해액의 종류 및 전압에도 영향을 미치지만 전해액의 온도에 따라 형성되는 두께가 매우 다르다는 것을 알 수 있었는데 본 연구에서는 반응온도가 낮아지면 나노튜브 어레이의 두께가 얇고 반응시간이 증가해도 두께가 변하지 않는 결과를 얻었다. 이것은 양극산화 반응 시 티타늄 금속으로부터 발열 반응이 일어나면서 전해액의 온도는 상승할 것이고, 전해질 온도의 상승으로 화학적 용해속도가 증가하게 되어 산화물의 형성에 한계가 오고 전체적으로 튜브의 두께를 증가 시키지 못했을 것이라고 판단된다. 또한 산화막이 40이하의 두께로 형성되면 티타늄 금속으로부터의 분리가 어려워짐을 알 수 있었다. 티타니아 나노튜브를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조한 결과, 티타니아 나노튜브 어레이와 FTO 유리기판의 이탈현상으로 낮은 효율을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 2단계 BK21사업 및 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2009-0083818)을 받아 수행되었습니다.

### 참고문헌

- [1] A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
- [2] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: BKC INC. Tokyo (1999).
- [3] M. Gratzel: J. photochem. Photobiol. A: Chem., **164** (2004) 3.
- [4] M. Law, L. E. Greene, J. C. Jhonson, R. Saykally and P. D. Yang: Nat. Mater., **4** (2005) 455.
- [5] R. Tenne and C. N. R. Rao: Philos. Trans. R. Soc. A, **362** (2004) 2099.
- [6] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada and S. Yoshikawa: J. Electrochem. Soc., **150** (2003) G488.
- [7] A. Hagfeld: M. Gratzel, Chem. Rev., **95** (1995) 49.
- [8] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. hu, R. S. Singh, Z. Che and E. C. Dickey: J. Mater. Res., **16** (2001) 3331.
- [9] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes: J. Mater. Res., **20** (2005) 230.
- [10] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes: Nano Lett., **5** (2005) 191.
- [11] G. K. Mor, M. Paulose, K. Shankar and C. A. Grimes: Solar Energy Materials & Solar Cells, **90** (2006) 2011.
- [12] B. O'Regan and M. Gratzel: Nature, **353** (1991) 737.
- [13] A. Zaban and M. Greenshtein: J. Bisquert, Chem. Phys. Chem., **4** (2003) 859.
- [14] F. Fabregat-Santiago, J. Garcia-Canadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Hazue, J. R. Durrant, G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert: J. Apply. Phys., **96** (2004) 6903.
- [15] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes: Nanotechnology, **18** (2007) 065707.
- [16] G. K. Mor, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, K. Shankar and C. A. Grimes: Nano Lett., **7** (2007) 2356.
- [17] C. C. Chen, W. D. Hehng, L. L. Li and E. W-G. Diau: J. Electrochem. Soc., **156** (2009) C304.
- [18] M. Paulose, L. Peng, K. C. Papat, O. K. Varghese, T. J. Latempa, N. Bao, T. A. Desai and C. A. Grimes: J. Membr. Sci., **319** (2008) 199.
- [19] F. M. Bayoumi and B. G. Ateya: Electrochem. Comm., **8** (2006) 3.
- [20] F. C. Gennari: J. Am. Ceramic Soc., **82** (1999) 1915.