

티타니아 나노튜브(TNT) 박막의 제조 및 특성에 관한 연구

이영록 · 정지훈[†]

경기대학교 화학공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6
(2010년 12월 3일 접수, 2010년 12월 27일 채택)

Preparation and Characterizations of Titania Nanotube Thin Films

Youngrok Lee and Jihoon Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 94-6 Yui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea
(Received 3 December 2010; accepted 27 December 2010)

요 약

양극산화에 의해 티타니아 나노튜브(TNT) 박막과 나노필름(TNF) 박막을 제조하여 이의 광촉매 반응특성을 연구하였다. TNT 박막이 형성된 티타늄 판에 자외선을 조사하여 용액 내 메틸렌블루의 분해율을 측정하였다. TNT의 길이가 증가할수록 광촉매(PC) 반응에 의한 메틸렌블루 분해율이 증가하였다. 광전자의 재결합을 억제하기 위해 포텐셜을 가해준 광전자촉매(PEC) 반응에서는 전반적으로 분해율이 상승하였으며, 길이에 따른 분해율 차이가 상대적으로 작았다. 튜브형태가 아닌 필름형태의 TNF는 TNT에 비해 낮은 분해율을 나타내었으며, 광촉매 반응에서 분해율의 차이가 더 크게 나타났다.

Abstract – Thin film of titania nanotubes(TNT) and titania nanofilms(TNF) was fabricated by anodizing for the study of the photo-catalytic reaction(PC) and photoelectrocatalytic reaction(PEC). Removal efficiency of methylene blue was investigated by UV radiation on the TNT coated titanium plate. Removal efficiency was increased with longer TNT length. Degradation efficiency of the PEC reaction was less sensitive than that of PC reaction. And Effect of TNT length is relatively small. Titania nanofilms(TNF) showed low efficiency than TNT. The efficiency drop of PC was larger than that of PEC.

Key words: Titania, Nanotube, Anodizing, PC, PEC

1. 서 론

티타니아 광촉매 반응에서 입자의 크기가 수십 nm~수백 nm 범위의 분말을 사용할 경우, TiO₂ 입자에 의한 광 차단 현상뿐만 아니라 입자들의 회수 및 분리 공정이 필요하기 때문에 실제 공정에 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서 광촉매의 효율을 저하시키지 않고 효과적으로 TiO₂를 담체에 고정화하는 방법에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. 광촉매 고정화에 많이 사용되는 솔-젤 코팅은 바인더로 인한 광촉매 효율 저하와, 지지체와의 약한 결합력으로 인해 실제 공정에 적용하기에는 어려움이 있다[1].

양극산화란 금속 표면을 전기적으로 산화시켜 금속 산화물의 피막을 생성하는 방법으로, 이때 생성된 피막은 내식성, 내마모성이 강할 뿐 아니라 다공성이기 때문에 고정화된 촉매로서 사용 가능성이 높다. 안 등[2]은 전해질과 전류밀도, 전압을 변화시키며 티타늄을 양극산화시켜 다공성의 티타니아 나노필름(Titania Nanofilm, TNF)을

형성시켰으며, 제조된 TNF를 광촉매(photocatalytic, PC) 반응에 적용하여 메틸렌블루(MB)의 색을 제거하는데 성공하였다. 또한 낮은 광촉매 효율을 높이기 위해 TNF에 전기 포텐셜을 이용한 광전자촉매(photoelectrocatalytic, PEC) 반응을 적용시켜 반응속도를 크게 높일 수 있었다. 즉 전기 포텐셜이 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합을 억제시켜 반응속도가 크게 증가되었다.

양극 산화 법으로 제조되는 티타니아 나노튜브(titania nanotube, TNT)는 1991년 Zwellig 등[3]에 의해 보고된 이후, Grimes 등[4-7]에 의해 많은 연구가 이루어지면서 다양한 기공지름, 길이, 벽 두께를 가진 다양한 TNT를 제조할 수 있게 되었다. TNT는 도체가 아님에도 불구하고 튜브를 통한 전자의 이동이 자유로워 electron highway라고 불려지며, 수소 제조[8,9], 태양전지[4,10-12], 수소 저장[13], 가스 센서[5], 촉매 지지체[14] 등에 적용되어지고 있다.

본 연구에서는 다양한 양극산화 조건에서 TNT를 제조하고, 제조된 TNT의 구조적인 특성과 광촉매 특성을 연구하였다. 또한 TNT의 광촉매로서의 우수성을 파악하기 위하여 필름 형태의 TNF를 제조하여 PC 반응과 PEC 반응에서 비교 연구를 수행하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhjung@kyonggi.ac.kr

[‡]이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Anodizing conditions of prepared TNTs and TNF

Name	Voltage	Time	Composition of Electrolytes
TNT-1	20 V	1 hr	DI water : acetic acid = 1 : 7, 0.5 vol% HF
TNT-2	20 V	17 hr	DI water, 0.5 M Na ₂ SO ₄ , 0.5 M H ₂ SO ₄ , 0.2 M sodium citrate, 0.5 wt.% NaF
TNT-3	30 V	1 hr	Formamide, 0.15 M NH ₄ F, 5 vol% DI water
TNT-4	30 V	2 hr	Formamide, 0.15 M NH ₄ F, 5 vol% DI water
TNT-5	30 V	4 hr	Formamide, 0.15 M NH ₄ F, 5 vol% DI water
TNF	180 V	1 hr	0.25 M H ₂ SO ₄

2. 실험

2-1. 양극산화 티타니아 제조

실험에 사용된 티타늄 판(Aldrich, 0.127 mm, 99.7%)은 2 cm×15 cm의 크기로 양극에 장치하고, 음극에는 길이 1 m, 직경 0.25 mm의 백금 선을 코일형태로 감아 장치하였다. 두 전극의 극간 거리는 2 cm로 하여 전해질 및 시간 변화에 따라 양극산화를 실시하였다. 티타늄 표면의 불순물과 산화막을 제거하기 위해 HNO₃ : HF : DI water = 3:1:1 용액으로 전처리를 하였다. 표면처리가 끝난 티타늄 판은 직류전원 공급장치(JIE HAN-30010A)를 이용하여 주어진 전압, 시간 및 전해질에서 양극산화를 실시하였으며, 양극산화 시간에 따른 전류밀도의 변화는 전류계(Sanwa, PC500)를 컴퓨터와 연결하여 실시간으로 측정하였다. TNT 제조에 사용된 전해질은 불소이온(F-)이 포함된 HF, NaF, NH₄F를 수용성 용매와 포름아마이드(fromamide)가 포함된 유기성 용매와 혼합하여 다양한 길이의 TNT를 제조하였다. TNF 제조를 위한 전해질은 황산 수용액을 사용하였다. 양극산화 시간은 1시간에서 최대 17시간까지이며, 양극산화 전압은 TNT의 경우 20 V~30 V, TNF의 경우 180 V를 사용하였다. 각각의 양극산화 조건은 Table 1에 나타내었다. 양극산화는 발열반응이므로 반응이 진행되는 동안 전해질의 온도는 항온조를 이용하여 25 °C를 유지시켰다. 양극산화 후 증류수 및 에탄올로 세척 후 110 °C 오븐에서 30분 동안 건조시킨다. 이후 결정 성장을 위해 공기 조건에서 500 °C(1 °C/min) 2시간 동안 열처리하였다. 양극산화에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 특성분석 및 광촉매반응

양극산화에 의해 제조된 TNT와 TNF는 FE-SEM(JSM 6500F)를 이용하여 표면과 단면을 관찰하였으며 결정구조는 X선 회절 분석기(PANalytical)로 확인하였다.

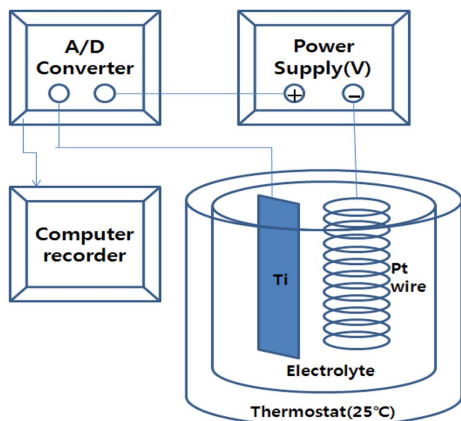


Fig. 1. Schematic diagram of anodizing apparatus for TNT and TNF preparation.

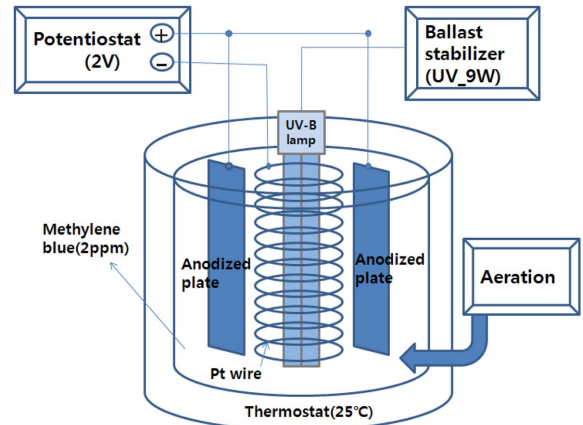


Fig. 2. Schematic diagram of photocatalytic and photoelectrocatalytic reaction apparatus for methylene blue degradation.

TNT와 TNF의 광촉매 반응은 광촉매(photochemical, PC) 반응과 광전자촉매(photoelectrocatalytic, PEC) 반응으로 나뉘어 진행하였다. PC 반응은 TNT를 장착한 0.5 L 파이렉스 반응기에 농도 2 ppm의 메틸렌블루(methylene blue) 용액을 넣고 9 watt의 UV-B 램프를 조사하여 메틸렌블루의 분해 속도를 측정하였다. 분해속도는 자외선-가시광선 분광기(OPTIZEN 2120UV)를 이용하여 측정하였으며, 반응이 진행되는 동안 공기를 주입하여 용존 산소 양을 일정하게 유지하였다. PEC 반응은 PC 반응 시스템에 전압조절기(potentiostat)를 이용하여 2V의 전압을 걸어주었다. 이때 working 전극은 TNT와 TNF를 사용하였고, counter 전극은 백금선(Pt)을 사용하였다. 사용된 광촉매 반응장치는 Fig. 2에 나타내었다.

3. 실험 결과

3-1. 양극산화 티타니아의 특성분석

FE-SEM을 이용하여 TNT의 표면을 관찰한 결과 Fig. 3의 (a)~(e)에서 볼 수 있듯이 80~100 nm의 균일한 직경을 가지는 튜브가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 같은 전해질 조건에서 양극산화 시간이 증가함에 따라 TNT의 직경이 증가함을 알 수 있다. 수용성 용매에서 제조된 튜브(a, b)는 전체적으로 균일한데 비해 유기성 용매에서 제조된 튜브(c, d, e)는 수십~수백개 단위로 뭉쳐지는 현상이 관찰되었다. 이는 유기성 용매에서 제조된 튜브가 상대적으로 약해서 잘 휘어지기 때문에 나타나는 현상이다. TNT의 단면을 관찰한 Fig. 4의 (a)~(e)에서 볼 수 있듯이 TNT 튜브의 길이는 각각 0.45 μm, 2 μm, 5.2 μm, 8.6 μm, 17.6 μm였다. 같은 용매 조건에서는 양극산화 시간이 증가할수록 튜브의 길이도 늘어남을 확인할 수 있으며, 수용성 용매(a,b)에 비해 유기성 용매(c, d, e)는 짧은 양극산화 시간에도 불구하고 상대적으로 훨씬 긴 튜브가 생성되었다. 수용성 용매에서는 튜

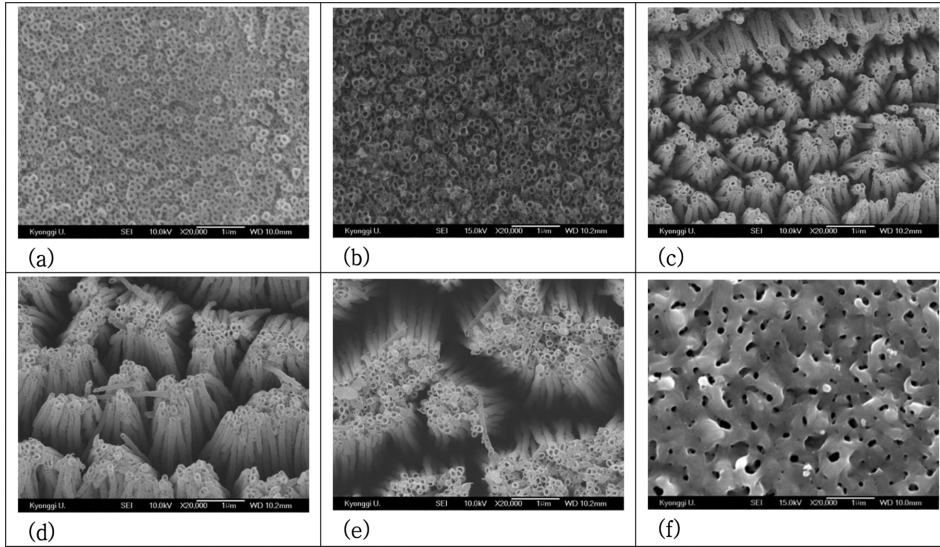


Fig. 3. SEM image of surface view of (a) TNT-1, (b) TNT-2, (c) TNT-3, (d) TNT-4, (e) TNT-5, (f) TNF.

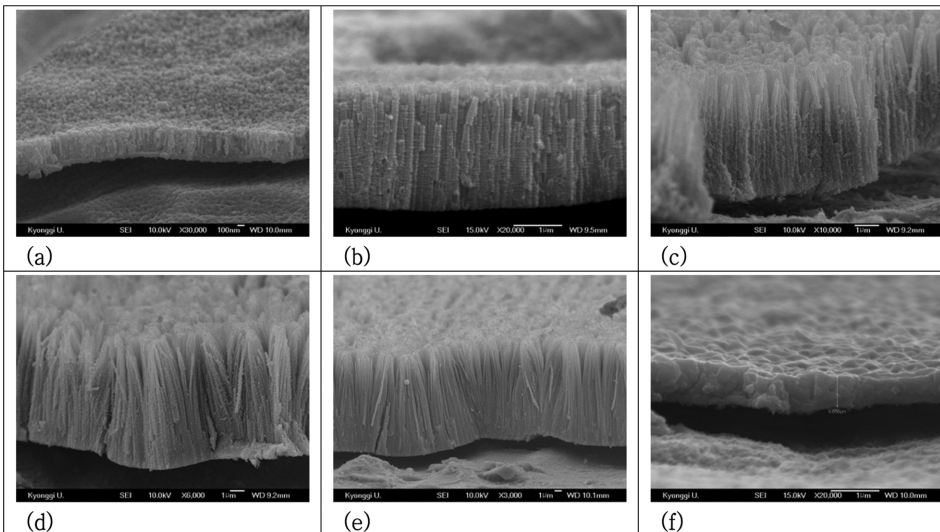


Fig. 4. SEM image of cross sectional view of (a) TNT-1 (0.45 μm), (b) TNT-2 (2 μm), (c) TNT-3 (5.2 μm), (d) TNT-4 (8.6 μm), (e) TNT-5 (17.6 μm), (f) TNF (0.67 μm).

브가 성장할 때 상하의 직경이 균일하나, 유기성 용매에서는 튜브가 성장하면서 위쪽이 약간 가늘어 지고 멍치는 현상이 나타났다.

비교를 위해 제조한 TNF 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과 Fig. 3의 (g)에서 보는 바와 같이 표면이 스펀지 형태의 얇은 필름으로 덮여있음을 알 수 있다. TNF의 단면은 Fig. 4의 (g)에서 보듯이 얇은 막이 적층되어 0.67 μm의 두께를 가지며 표면의 기공이 아래쪽까지 연결되어있지 않음을 알 수 있다. 또한 TNF는 양극산화 시간을 증가시켜도 더 이상 길이가 길어지지 않았으며, 표면은 TNT에 비해 매우 치밀하고 단단했다.

이상의 결과로부터 TNT는 표면에 미세한 기공이 많고 기공이 표면에서 바닥까지 연결되어 있어서 광전자를 아래쪽으로 원활하게 전달할 수 있는 전자 고속도로 구조가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 기존 TNF는 단위 면적당 기공이 차지하는 비율이 상대적으로 작고, 기공이 아래쪽까지 연결되어 있지 못해 광전자의 이동에 제약을 받을 것으로 판단된다.

XRD를 이용하여 제조된 티타니아의 결정구조를 분석한 결과 Fig.

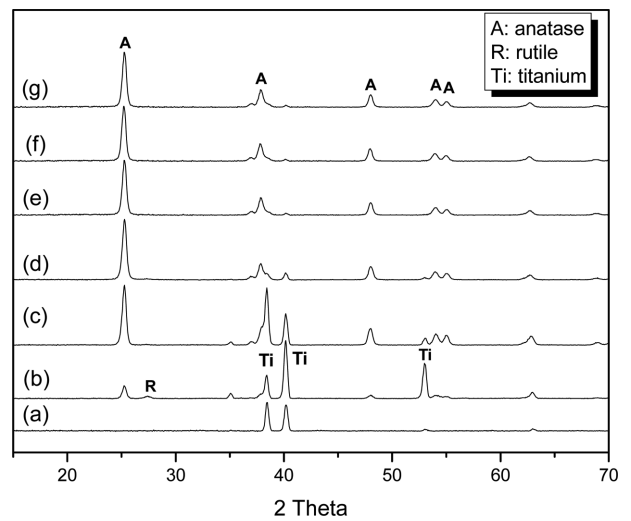


Fig. 5. XRD patterns of sample fabricated after 500 °C heat treatment. (a) before calcination, (b) TNT-1, (c) TNF, (d) TNT-2, (e) TNT-3, (f) TNT-4, (g) TNT-5.

5 같이 나타났다. 양극산화에 의해 생성된 TNT는 열처리를 하기 전 인 (a)에는 티타늄 결정만 관찰되고 티타니아 결정은 관찰되지 않았으며 이로부터 무정형의 티타니아가 생성되었음을 알 수 있다. 열처리를 한 (b)-(g)에서 비로소 티타니아 결정이 나타났으며, 결정의 대부분이 아나타제로 높은 광촉매 활성을 가질 것으로 예상된다. 튜브 길이가 제일 짧은 TNT-1에 해당하는 (b)에서는 티타늄 피크가 크고 티타니아 결정 피크가 작게 나타났지만, 튜브 길이가 상대적으로 긴 TNT-2에서 TNT-5의 XRD 결과인 (d)-(g)에서는 티타늄 피크는 사라지고 아나타제 결정 구조가 크게 성장하였다.

TNF의 XRD 결과인 (c)에서는 열처리를 하지 않은 상태에서도 아나타제 결정구조가 생성되었으며, 이는 양극산화 과정에서 가해주는 전압(180 V)이 상대적으로 높아서 반응표면 온도가 아나타제 결정을 생성하기에 충분할 만큼 높아졌기 때문으로 해석된다. 따라서 TNF는 열처리 없이 바로 광촉매로서 사용이 가능하다.

3-2. 양극산화 티타니아의 광촉매(PC) 반응

Fig. 6에 TNF와 TNT를 이용하여 메틸렌블루를 분해하는 광촉매 반응 결과를 나타내었다. 양극산화 티타니아의 정확한 광촉매 반응 효과를 파악하기 위하여, 제조된 티타니아를 제거하고 자외선(UV-B)만을 조사하여 광분해 반응(photolysis)을 실시한 결과 3시간 경과 후 약 10%, 5시간 경과 후 약 20%의 메틸렌블루가 분해되었다.

양극산화에 의해 제조된 TNF를 이용한 광촉매 반응 결과 5시간 경과 후 약 40%의 메틸렌블루가 분해되었다. XRD 분석에서 확인한 바와 같이 TNF가 광활성을 가지는 anatase 결정을 많이 포함하고 있음에도 불구하고 광분해 반응에 비해 약 2배 정도에 불과한 낮은 반응성을 보여주었다. 이는 얇은 박막 두께(약 0.67 μm)로 인해 반응 면적이 작은 것이 일차적인 이유로 보이나, TNF보다 더 얇은 두께를 가진 TNT-1(약 0.45 μm)보다도 반응성이 낮은 것은 TNF의 구조적인 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 TNT에 비하여 전자 이동이 힘든 구조를 가지고 있어서 표면에서 생성된 광전자가 내부로 신속하게 전달되지 못하고 표면의 정공과 재결합되어 반응성이 낮아진 것으로 해석된다.

양극산화에 의해 제조된 TNT를 이용한 광촉매 반응 결과 TNT의 길이가 길어질수록 메틸렌블루 분해율도 증가하였다. 5시간 경과 후

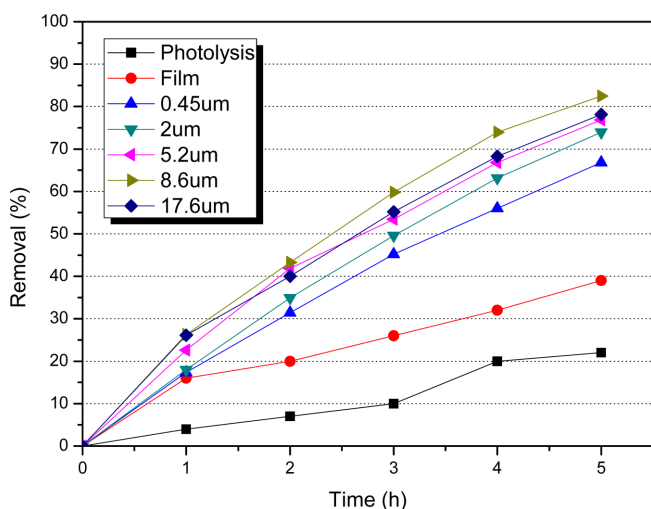


Fig. 6. Degradation of methylene blue by photocatalytic reaction on TNF and TNTs.

튜브길이가 0.45 μm 인 TNT-1의 분해율이 67%로 가장 낮은 반면, 길이가 8.6 μm 인 TNT-4의 분해율은 82%로 가장 높았다. 이는 튜브의 길이가 길어질수록 반응 표면적이 증가하기 때문이며, 또한 튜브의 길이가 길수록 전자가 표면으로 되돌아 와서 정공과 재결합이 될 확률이 낮기 때문에 분해율이 증가했다고 생각된다. 다만 길이가 17.6 μm 로 가장 긴 TNT-5의 경우에는 오히려 TNT-4 보다 분해율이 약간 감소하였는데 이는 튜브길이가 어느 정도 이상으로 길어지면 전자 전달 저항이 증가하여 전자가 티타늄 표면까지 도달하기 어렵기 때문으로 생각된다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 가장 길이가 짧은 TNT의 경우에도 TNF보다는 훨씬 높은 분해율을 나타내었으며, 이는 튜브형태의 티타니아가 광촉매 반응에 적합한 구조임을 의미한다. 즉 TNT 표면에 자외선이 조사되면 티타니아 표면의 전자가 광여기되면서 정공을 만들고, 이 정공에서 강력한 산화제인 OH 라디칼이 만들어지는데, TNT는 광여기된 전자를 튜브를 통해 티타늄으로 원활하게 전달함으로써 정공과의 결합을 억제하여 OH 라디칼의 생성을 늘린다고 해석된다.

3-3. 양극산화 티타니아의 광전자촉매(PEC) 반응

Fig. 7은 TNT와 TNF에 자외선을 조사함과 아울러 전자와 정공의 재결합을 억제할 목적으로 티타니아와 Pt 전극 사이에 전기 포텐셜을 걸어주는 광전자촉매(PEC) 반응으로 메틸렌블루를 분해시킨 결과이다. 가해진 전기에너지에 의해 메틸렌블루의 분해가 일어나는지 여부를 확인하기 위해 자외선을 조사하지 않고 포텐셜만 걸어준 결과 반응이 거의 진행되지 않았다.

TNF를 이용한 PEC 반응에서 5시간 경과 후 메틸렌블루의 분해율은 65%였으며 PC 반응의 40%에 비해 분해율이 크게 상승하였다. 이는 전기 포텐셜에 의해 전자와 정공의 재결합이 효과적으로 억제되었기 때문으로 해석된다. TNT 역시 전기 포텐셜을 걸어줌에 따라 분해율이 상승하기는 했으나 TNF에 비해 그 차이가 상대적으로 작았다. 특히 PC반응에서 반응성이 높았던 TNT일수록 증가율이 더욱 작아서, TNT-1의 경우는 67%에서 83%로 약 16%정도 상승한 반면, TNT-4는 82%에서 86%로 4% 상승하는데 그쳤다. 이는 TNT가 이미 전자의 이동이 원활한 구조를 가지고 있어서 PC 반응에서도 전자-정공의 재결합이 상당부분 억제되기 때문에 포텐셜에 의한 재결합

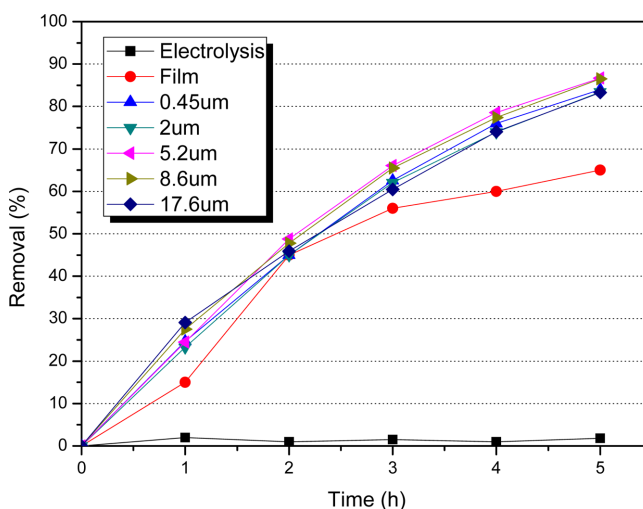


Fig. 7. Degradation of methylene blue by photoelectrocatalytic reaction on TNF and TNTs.

억제효과가 TNF에 비해 크지 않은 것으로 해석된다. 따라서 PC 반응에서는 TNF와 TNT 길이에 따른 분해율의 차이가 크게 나타났지만 PEC 반응에서는 TNT는 거의 비슷한 분해율을 보였으며 TNF도 그 차이가 크지 않았다.

4. 결 론

양극산화에 의해 다양한 길이의 균일한 튜브를 가지는 티타니아 나노튜브(TNT) 박막을 제조하였다. TNT와 기존 티타니아 나노필름(TNF)의 광촉매 특성을 비교하기 위해 메틸렌블루를 분해시키는 광촉매 반응에 적용시킨 결과 TNF에 비해 TNT의 반응성이 월등하게 높았으며, 이는 티타니아 튜브가 전자의 이동성을 향상시켜 정공과 재결합을 억제하기 때문으로 판단된다. 같은 TNT 내에서도 튜브의 길이가 증가할수록 반응성도 증가하나, 어느 정도 이상으로 튜브가 길어지면 전자 전달저항의 증가로 인해 반응성이 감소함을 알 수 있었다. TNT와 TNF를 광전자촉매(PEC) 반응에 적용시킨 결과 PC 반응에서 분해율이 낮았던 TNF와 길이가 짧은 TNT의 분해율이 상대적으로 크게 증가했으며, 이는 전기 포텐셜로 인해 전자와 정공의 재결합 억제효과가 나타났기 때문이다. 그 결과 튜브의 길이에 관계없이 TNT의 메틸렌블루의 분해율은 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

감 사

본 연구는 2009학년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rachel, A., Subrahmanyam, M. and Boule, P., "Comparison of Photocatalytic Efficiencies of TiO₂ in Suspended and Immobilised Form for the Photocatalytic Degradation of Nitrobenzenesulfonic Acids", *Applied Catalysis B*, **37**(4), 301-308(2002).
2. Ahn, S. J., Choi, L. K. and Jung, J., "Characterization of Anodized Titanium Oxide Film and Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue with Microcurrent", *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **10**(2), 354-360(2007).
3. Zwillling, M., Aucouturier, M. and Darque-Ceretti, E., "Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media. An

- Electrochemical Approach", *Electrochim. Acta*, **45**(6), 921-929(1991).
4. Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O. K., Mor, G. K. and Grimes, C. A., "Application of Highly-ordered TiO₂ Nanotube-arrays in Heterojunction Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 2498-2503(2006).
 5. Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K., Grimes, C. A. and Ong, K. G., "Unprecedented Ultra-high Hydrogen Gas Sensitivity in Undoped Titania Nanotubes", *Nanotechnology*, **17**(2), 398-402(2006).
 6. Mor, G. K., Shankar, K., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Photoelectrochemical Properties of Titania Nanotubes", *J. Mater. Res.*, **19**, 2989-2996(2004).
 7. Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays", *Nano Lett*, **5**(1), 191-195(2005).
 8. Raja, K. S., Misra, M., Mahajan, V. K., Gandhi, T., Pillai, P. and Mohapatra, S. K., "Photo-electrochemical Hydrogen Generation Using Band-gap Modified Nanotubular Titanium Oxide in Solar Light", *J. Power Sources*, **161**, 1450-1457(2006).
 9. Raja, K. S., Mahajan, V. K. and Misra, M., "Determination of Photo Conversion Efficiency of Nanotubular Titanium Oxide Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Generation", *J. Power Sources*, **159**, 1258-1265(2006).
 10. Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A. and Schmuki, P., "A New Concept Hybrid Electrochemical Supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ Aqueous System", *Electrochem. Commun.*, **7**, 1138-1142(2005).
 11. Perez-Blanco, J. M. and Barber, G. D., "Ambient Atmosphere Bonding of Titanium Foil to A transparent Conductive", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**(9), 997-1002(2008).
 12. Yang, D. J., Park, H., Cho, S. J., Kim, H. G. and Choi, W. Y., "TiO₂-nanotube-based Dye-sensitized Solar Cells Fabricated by An Efficient Anodic Oxidation for High Surface Area", *J. Phys. Chem. Solids*, **69**(5-6), 1272-1275(2008).
 13. Pillai, P., Raja, K. S. and Misra, M., "Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotubular TiO₂ Arrays", *J. Power Sources*, **161**, 524-530(2006).
 14. Macak, J. M., Tsuchiya, H., Bauer, S., Ghicov, A., Schmuki, P., Barczuk, P. J., Nowakowska, M. Z., Chojak, M. and Kulesza, P. J., "Self-Organized Nanotubular TiO₂ Matrix as Support for Dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol", *Electrochem. Commun.*, **7**, 1417(2005).