

Distribution of Anatase Phase Depending on the Thermal Treatment Temperature of TiO₂ Nanotubes and Its Effects on the Photocatalytic Efficiency

Se Im Kim, Ji Hun Hwang, Seung Wook Lee, Rak Kyoung Kim, Su Min Son,
Ulugbek Shaislamov, Jun Mo Yang*, and Bee Lyong Yang[†]

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Korea

*National Nanofab Center, KAIST, Daejeon 305-806, Korea

(Received April 24, 2008; Accepted June 2, 2008)

TiO₂ 나노튜브의 열처리 온도에 따른 Anatase 상의 분포와 그에 따른 광 촉매 효율

김세임 · 황지훈 · 이승욱 · 김락경 · 손수민 · U. A. Shaislamov · 양준모* · 양비룡[†]

국립금오공과대학교 신소재시스템공학부 정보나노소재공학과

*한국과학기술원 부속 대전 나노 팹 센터

(2008년 4월 24일 접수; 2008년 6월 2일 승인)

Abstract

The purpose of this study is to characterize the photo-catalytic efficiency of TiO₂ nanotube with respect to the distribution of anatase phase which can be changed by the annealing temperature of TiO₂ nanotube. TiO₂ nanotube was fabricated by the anodization method in the 0.5 wt% HF electrolyte. And then the TiO₂ nanotube was annealed at temperatures ranging from 380°C to 780°C in dry oxygen ambient for 2 h. For the photo-catalytic water-splitting tests, the photocurrent density was measured as a function of applied potential with a potentiostat using a Ag/AgCl reference, Pt counter electrode, and 1 M KOH electrolyte under illumination of UV by a Xe arc lamp of 1 KW. According to the UV photo-catalytic water-splitting tests, the nanotube annealed at 560°C was found to show the highest photocurrent density.

Key words : Photo-catalytic, Nanotube, TiO₂, TiO₂ nanotub, Crystallization

1. 서 론

최근 화석 연료의 고갈 위기로 인한 유가의 급등, 이산화탄소 배출에 따른 환경규제 등의 문제는 무공해 대체 에너지의 필요성을 부각시키고 있다. 현재 주목 받고 있는 대체에너지는 태양광, 풍력, 조력, 지열, 수소 등이다. 이 중에서 titania (titanium oxide)의 광 촉매 특성을 이용한 물 분해 방식의 수소에너지는 저비용, 친환경적인 수소 생산의 관점에서 크게 주목을 받고 있다. Titanium은 자연 상태에서 산소와 쉽고 빠르게 반응하여 2-5 nm 두께의 TiO₂ 피막을 형성한다. TiO₂는 대표적으로 rutile과 anatase의 결정상을 가지며, R-TiO₂ (TiO₂ of rutile phase)의 밴드 갭은 2.2 eV, A-TiO₂ (TiO₂ of anatase phase)는 3.2 eV의 밴드 갭을 가진다. 광 촉매는 TiO₂가 일정 에너지 이상의 빛을 받아 valence band의 전자가 conduction

band로 여기 되면서 valence band에 같은 수의 홀이 생성되고, 이때 생성된 전자와 홀이 산화·환원 반응에 참여함으로써 촉매 작용을 하게 된다. R-TiO₂ (TiO₂ of rutile phase)는 밴드 갭은 좁지만 매우 안정하여 분리된 전자와 홀의 재결합(recombination)이 매우 빠르게 진행되기 때문에 TiO₂의 광 촉매에는 준 안정상(metastable)의 A-TiO₂가 주로 참여한다. 특히 A-TiO₂는 광 여기가 되어도 화학적으로 매우 안정하여 잘 분해되지 않고 광 활성이 우수하며, 인체에 무해하기 때문에 광 촉매 재료로서 매우 우수하다. 본 연구는 TiO₂의 rutile 상과 anatase 상의 비율이 광 촉매 효율에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. 연구를 위하여 먼저 TiO₂의 제조는 이미 많은 선행 연구기관들에 의해 소개된바 있는 0.5 wt% HF를 전해질로 한 양극산화법(anodization)을 이용하였다.¹⁾ 양극산화(Anodization)법을 이용하여 제조된 TiO₂ 나노튜브는 Ti 기판 위에 직접 형성되어 기판에 대한 밀착성이 좋고, 광원을 받을 수 있는 반응 영역이 넓은 1차원의 튜브 형 샘플을 비교적 쉽게 제조할 수 있어 많이 이용되고 있다.

[†]Corresponding author : Bee Lyong Yang

E-mail : blyang@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-467-4330 Fax : +82-54-467-4478

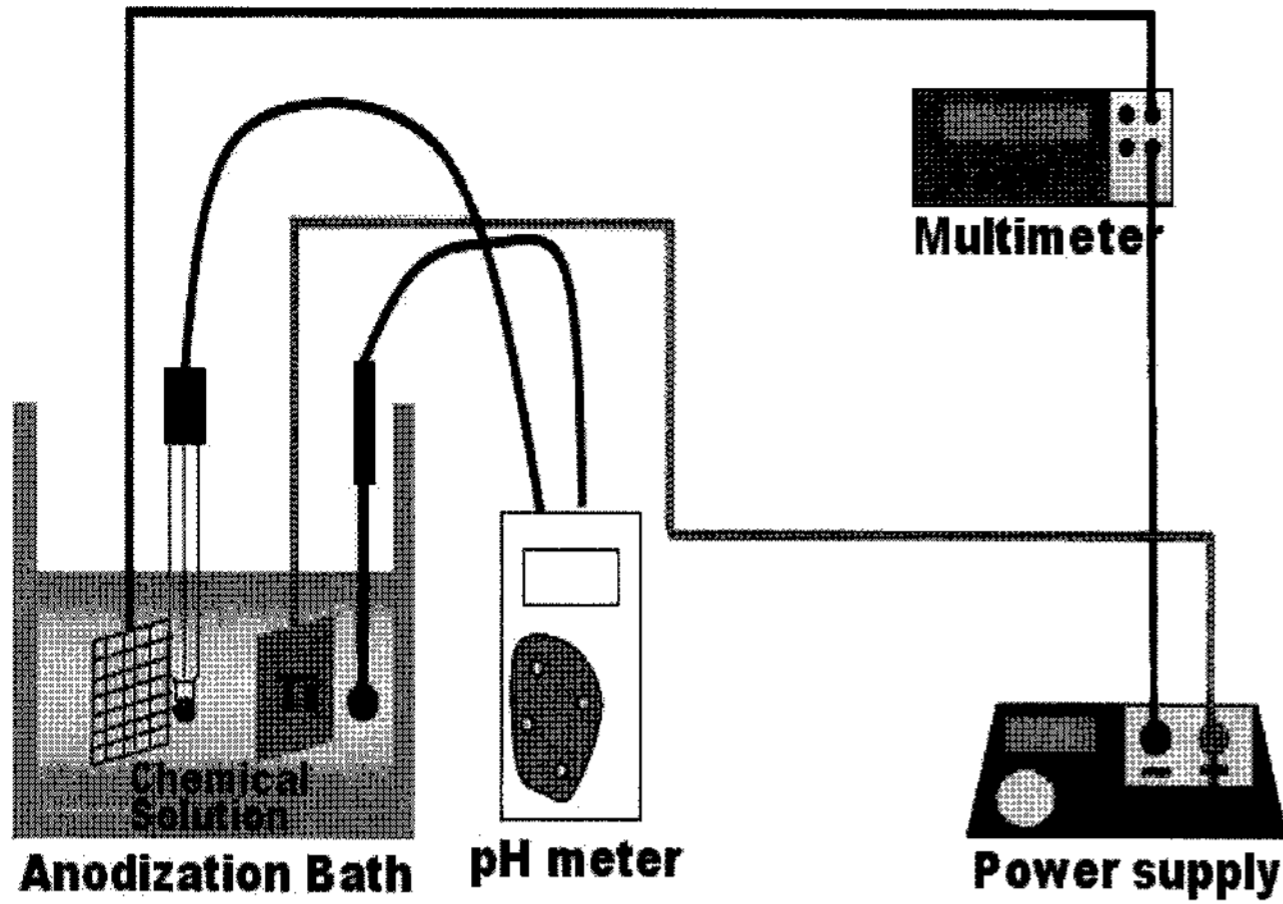


Fig. 1. Schematic of TiO_2 anodization system.

2. 실험 방법

본 연구의 실험을 위하여 Fig. 1에 나타낸 모식도 대로 실험 장치를 직접 구성하였다. 실험에는 Ti foil (Alfa Aesar 99% purity)을 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 크기로 잘라 Cu wire로 접촉한 다음 초음파 세척기로 TCE (Trichloroethylene)-Acetone-Methanol 순으로 각각 2분씩 세척하여 샘플을 준

비하였다. 상대전극으로는 Pt를 PVC로 만든 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 크기의 틀에 mesh 형태로 짜서 사용하였다. 양극산화 위한 전해질은 0.5 wt%의 HF 용액과 Acetic Acid를 7:1의 비율로 혼합한 것을 사용하여 20 V의 인가전압 하에서 45분간 반응시켰다. 제조된 TiO_2 나노튜브는 비정질(amorphous) 상태로 형성되며 열처리를 통하여 결정화 시켜준다. 열처리로는 로(furnace)를 사용하여 O_2 분위기에서 각각의 온도에서 2시간 유지한 후 로냉(annealing)하였다. 열처리 후 샘플 표면의 세척은 0.5 wt% HF 용액에 약 2초간 담근 후 TCE-Acetone-Methanol 순으로 하였다. 열처리가 완료된 샘플은 SEM(JSM-6500F), TEM(JEM 2100)을 이용하여 튜브의 특성을 분석하였으며, XRD(X-ray Diffractometer, SWXD)를 사용하여 본 연구의 목적인 TiO_2 나노튜브에 존재하는 anatase 상과 rutile의 비율을 분석하였다. 각 샘플에 대한 광 촉매 실험은 water-splitting test를 통하여 발생하는 광 전류밀도를 측정하였다. 이 때 사용된 장비로는 1 KW Xe 램프(OMA 66924)에서 빛을 발생시켰고 필터를 통하여 UV와 VIS을 선택적으로 샘플에 조사시켰다. 전해질은 1M의 KOH 용액을 사용하였으며 전극에는 각각 anode에 제조된 TiO_2 샘플을, cathode에 Pt를 연결하였고 reference 전극으로는 Ag/AgCl을 사용하여 potentiostat (AMT VERSASTAT3)를 통해 전압을 인가해 주었다.^{1,2)}

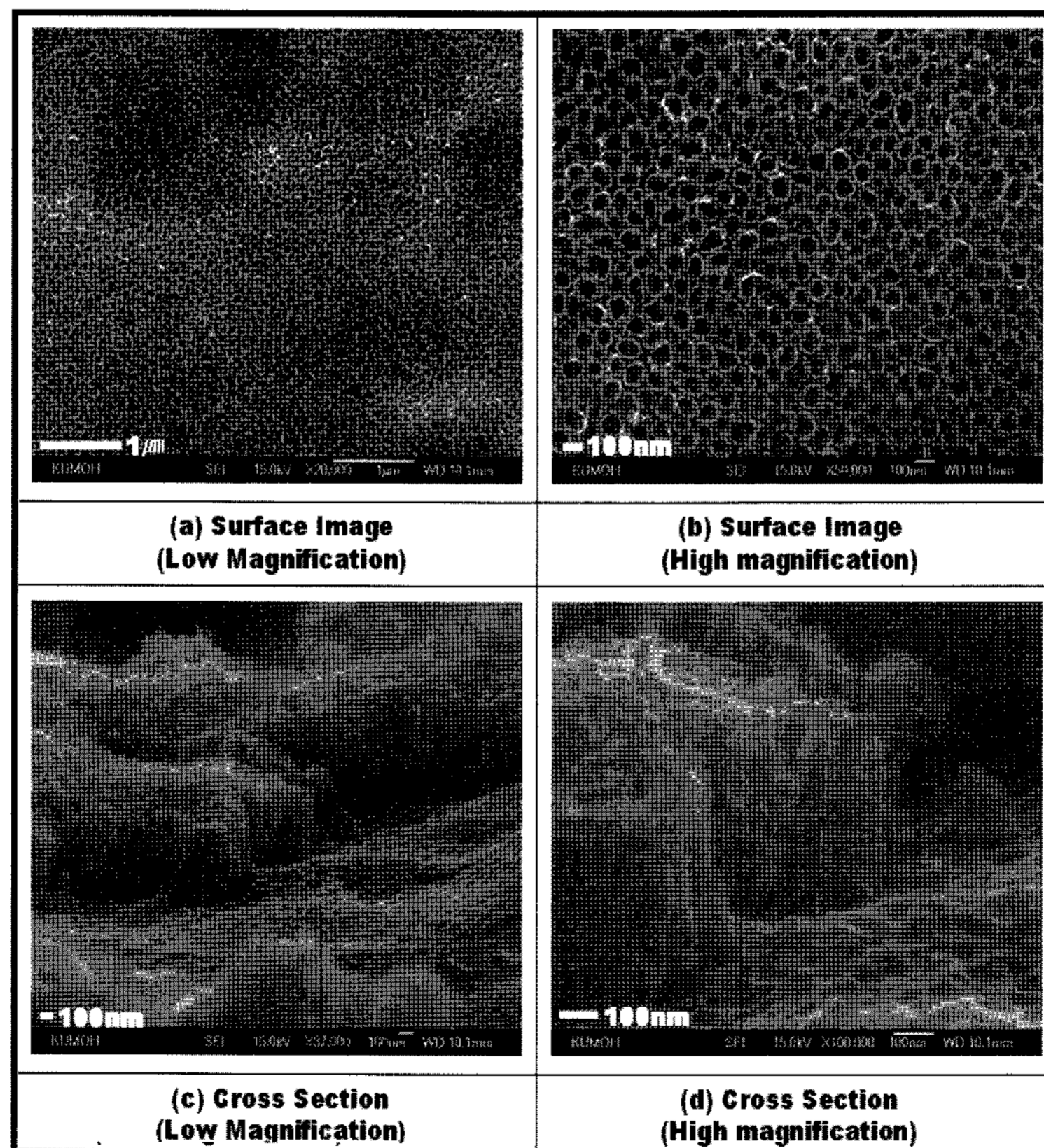


Fig. 2. SEM images of the TiO_2 nanotube-arrays. The top (a), cross-sectional (c). A high magnification SEM image of (b, d) views of a 423 nm length self organized porous layer. The titanium sample was anodized up to 20 V in electrolyte for 45 min.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 나노튜브가 형성된 샘플의 표면은 가시적으로 녹색과 연한 빨간색의 빛을 띄었다. Fig. 2는 실험을 통해 얻어진 TiO₂ 나노튜브의 SEM Image이다. 여기서 주목할 점은 일반적인 mechanism은 Si와 Al 기판의 pore 형성과

비슷하다고 할 수 있지만 형성된 Ti nano pore는 Si나 Al과는 다르게 TiO₂ 나노튜브의 벽이 스스로 존재함을 볼 수 있다. 즉, Si와 Al이 단순히 기판 아래로 파고 들어가 형성되는 pore와는 달리 TiO₂ 자체가 튜브 막의 형태로 pore의 벽을 따라 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 반응 mechanism은 먼저 형성되어 있던 TiO₂ 산화막이

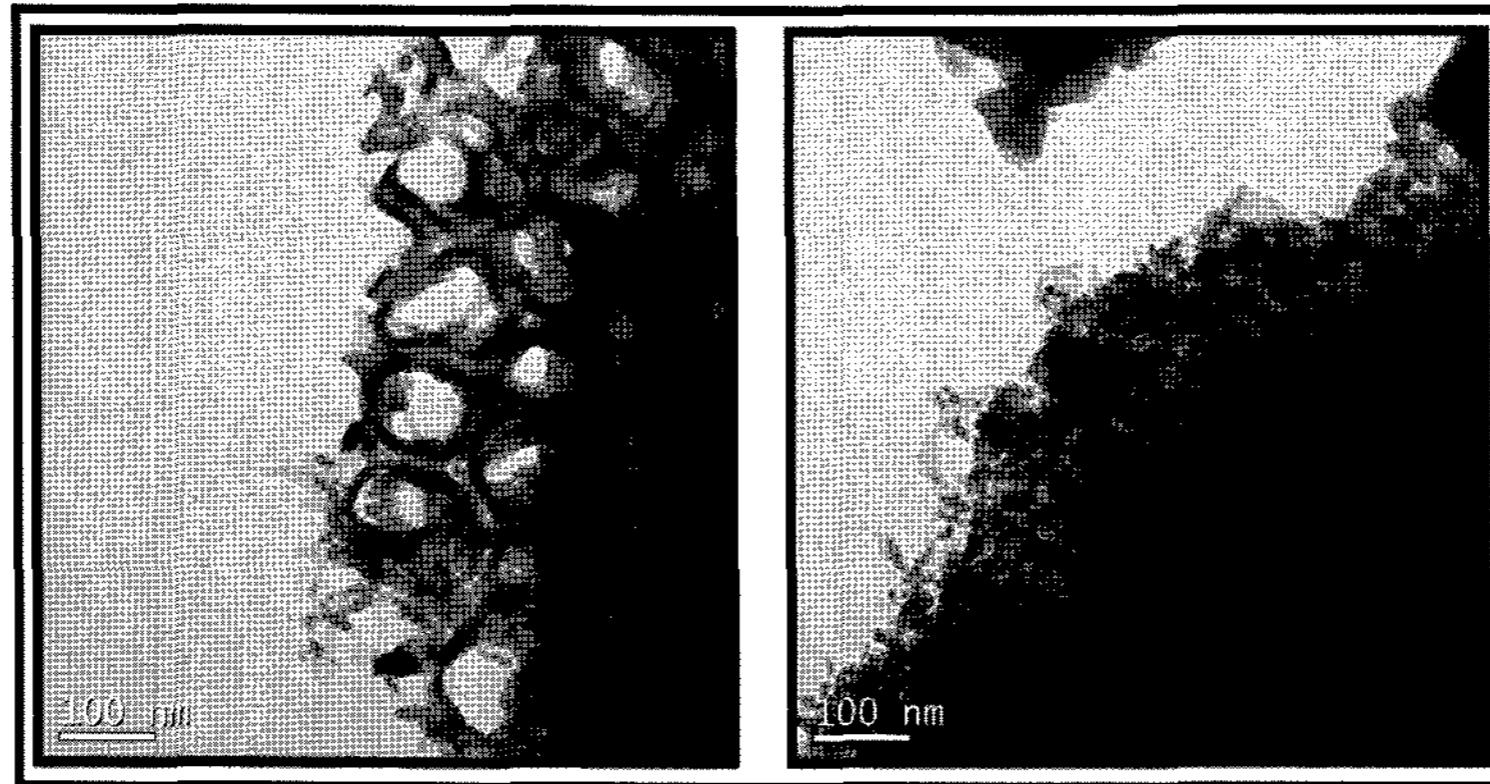


Fig. 3. TEM images of the TiO₂ nanotube-arrays. The top (a), cross-sectional (b).

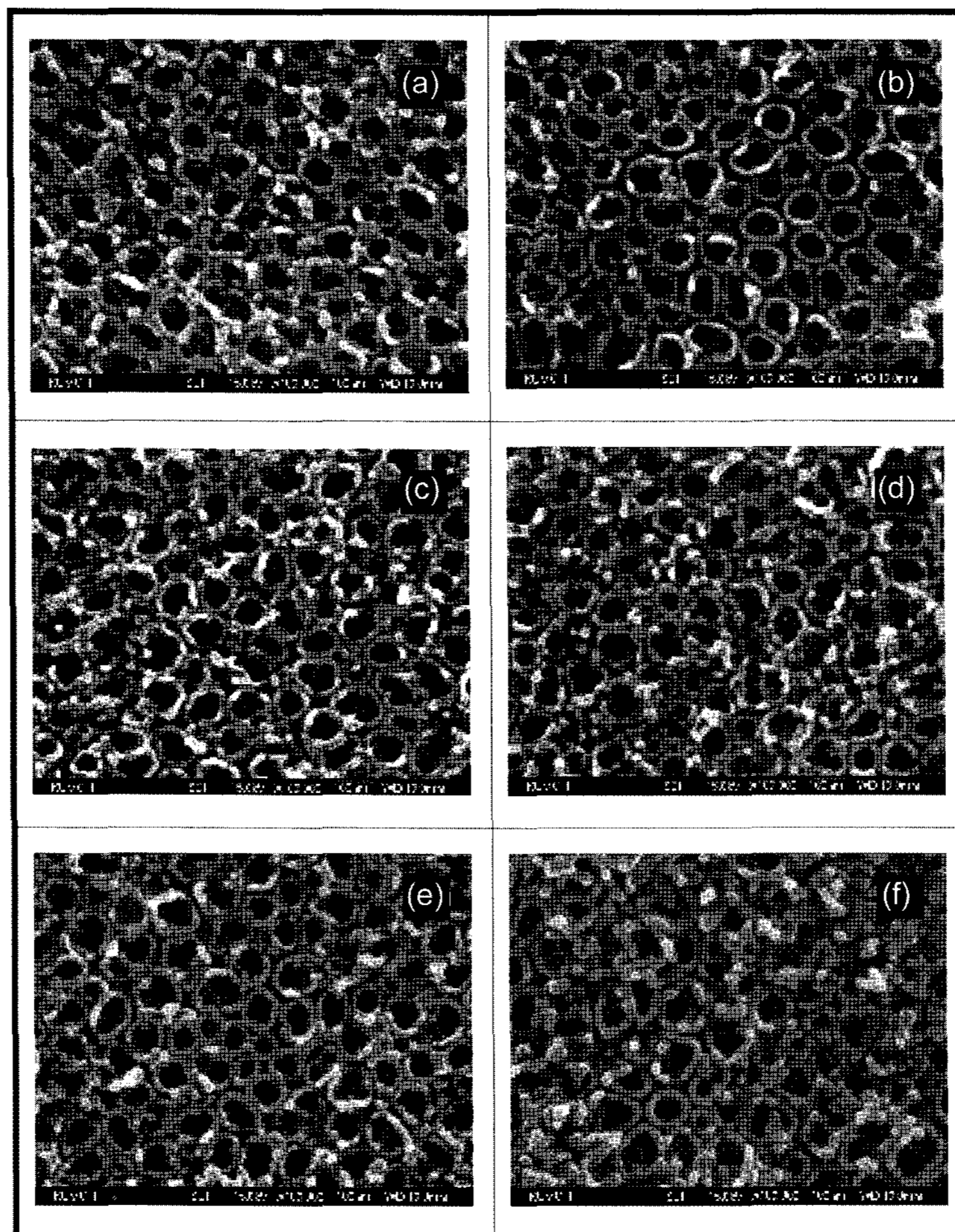


Fig. 4. SEM images of the HF based TiO₂ nanotube-arrays. Each sample is annealed at no annealed, 380°C, 430°C, 480°C, 530°C, and 630°C, respectively.

$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O$ 반응을 하면서 산화막이 용해되고 그로 인해 노출된 Ti 표면 역시 용해되면서 pore를 형성하게 된다. 이와 동시에 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$ 반응이 일어나며 이 때 생성된 O_2 가 노출된 Ti 표면과 반응하여 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$ 의 반응³⁾을 일으켜 산화막을 형성시키는 과정의 반복으로써 TiO_2 막이 형성된다. 하지만 여기서 TiO_2 막 형성의 중요한 역할을 담당하는 O_2 가 벽면보다 튜브의 끝 부분으로 갈수록 집중되기 때문에^{4,5)} 튜브 직경의 확장 보다는 길이로의 성장이 더욱 빨라 튜브의 형태로 형성된다. (c)는 Ti 기판과 튜브의 접촉면을 찍은 image이다. (d)의 image는 TiO_2 나노튜브 외벽의 ripple을 보여준다. 이는 power supply의 공급되는 전류가 일정치 못하여 과전류로 인한 ripple이 튜브에 미치는 영향을 보여줌으로써 전원이 TiO_2 튜브의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 제조된 TiO_2 나노튜브는 비정질(amorphous) 상태로 존재한다. Fig. 3은 비정질 상태의 TiO_2 나노튜브를 보여준다. 그러나 광 촉매의 특성을 나타내기 위해서는 anatase 상을 가지는 TiO_2 가 존재해야 하므로 열처리를 통하여 결정화(crystallization) 시켜주는 과정이 필요하다. TiO_2 의 anatase와 rutile의 두 상은 열처리 온도 구간에 따라 다르게 존재한다. 열처리 후 샘플의 변화를 분석하기 위하여 SEM을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각각의 열처리 온도에 따라 anatase 상과 rutile 상의 분포는 XRD를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 데이터에서 보는 바와 같이 열처리에 따른 결정화도 및 결정상의 변화는 380°C에서 부터 생성된 anatase는 680°C까지 미약하게나마 존재하였으며, metastable한 anatase 상의 성장 및 융합에 의해

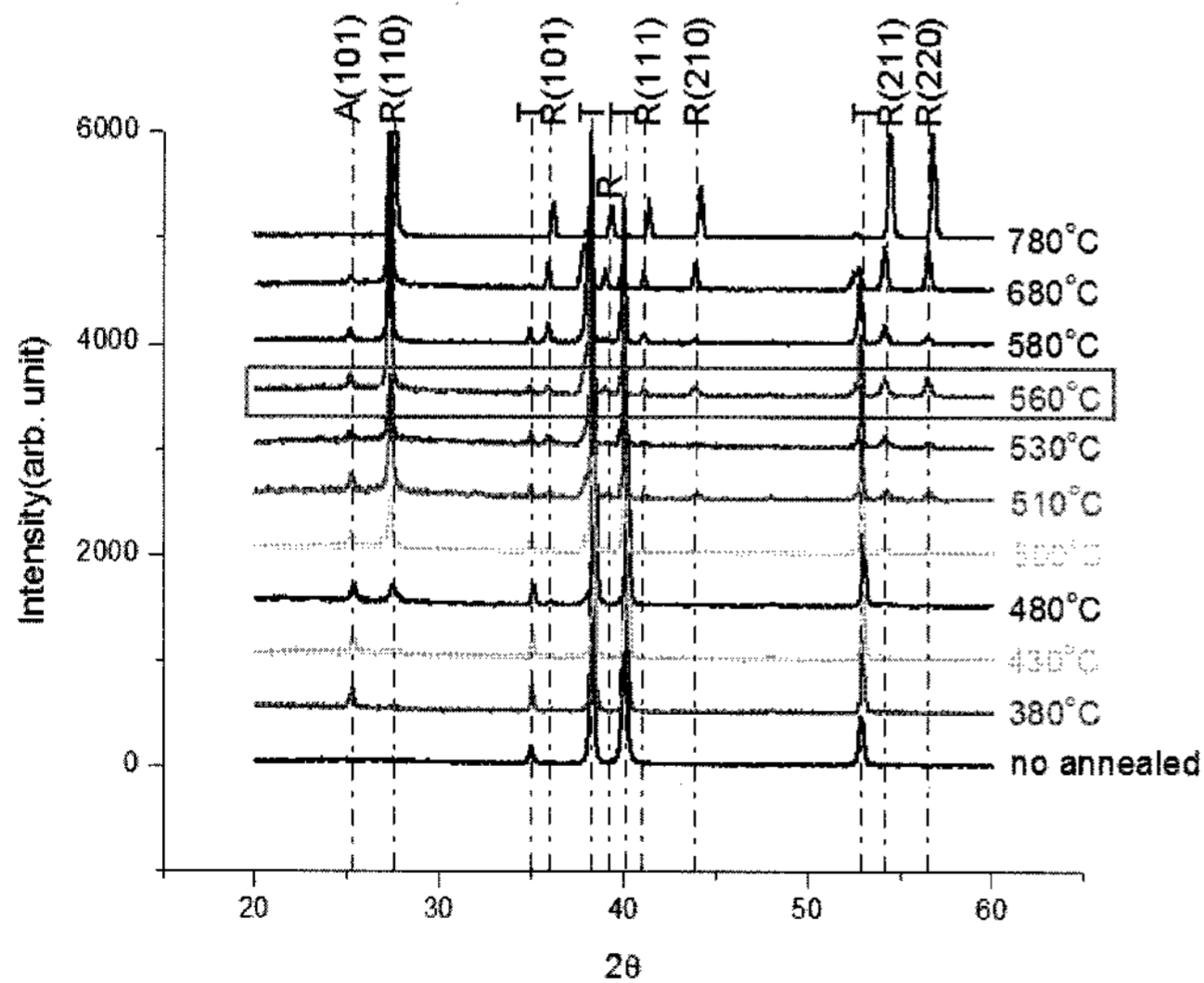


Fig. 5. XRD patterns of the TiO_2 nanotube-arrays annealed at temperatures ranging from 380°C to 780°C in dry oxygen ambient for 2 h. A and R represent anatase, rutile, respectively.

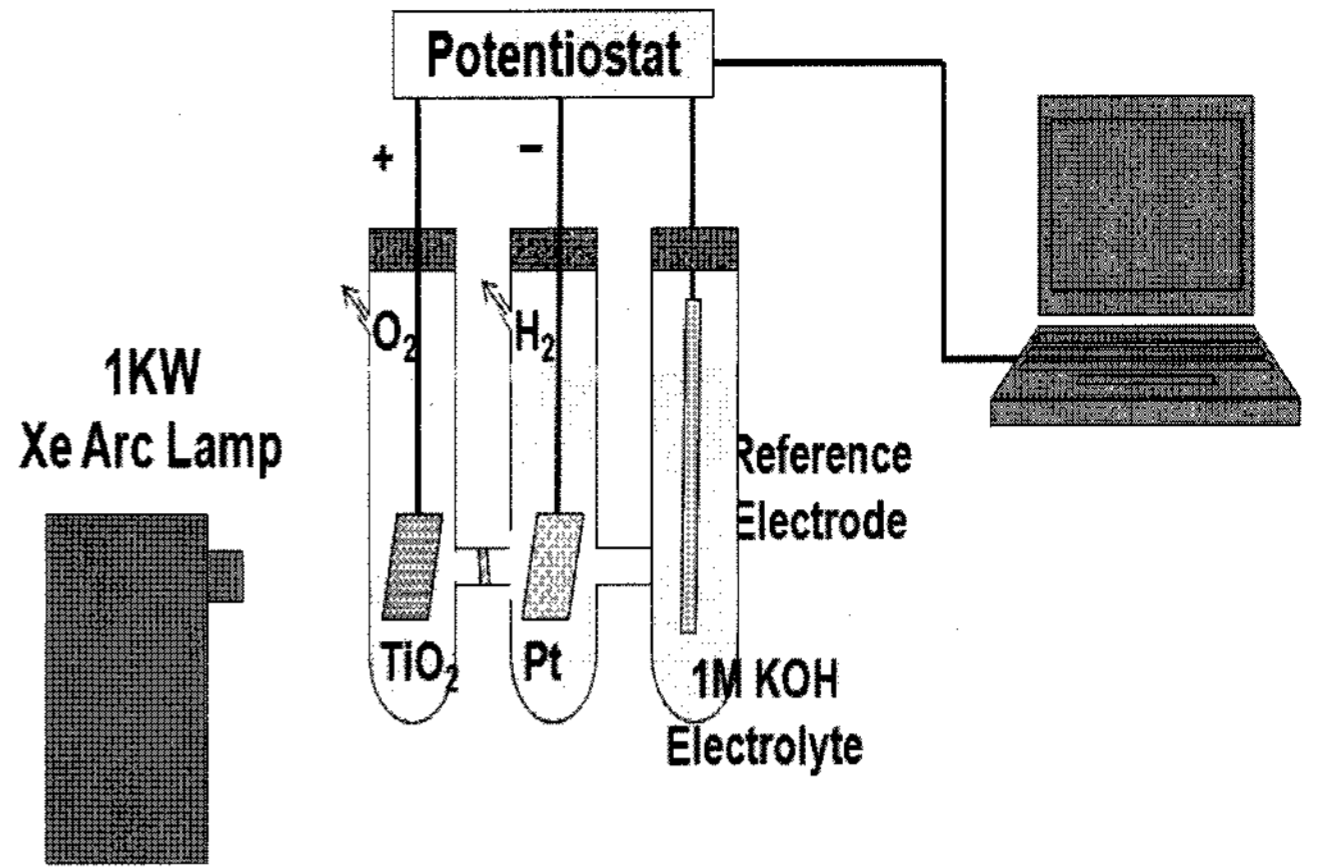


Fig. 6. Schematic of water-splitting test.

고온에서 생성되는 stable한 rutile 상의 경우 430°C에서 부터 미약하게 관찰되어 780°C에서는 rutile 상만이 존재하는 결정 패턴을 확인하였다. 열처리 온도에 따른 TiO_2 나노튜브의 결정의 차이는 수소 발생 실험에 있어서도 다른 결과를 보였다. Fig. 6은 수소발생 실험에 사용된 장치의 모식도이며, Fig. 7은 각각의 샘플에 대하여 광 촉매를 통한 water-splitting test에 의해 유도된 광 전류밀도의 측정 데이터를 비교하여 그래프로 나타내었다. Water-splitting test 시 각 샘플에는 필터를 통해 VIS와 UV를 조사 시켜주었다. 먼저 visible light 영역에서는 모든 샘플이 거의 반응이 없었으며, 이 후 UV를 조사 시켜 실험을 하였을 때 potentiostat의 0 V에서의 값을 기준으로 630°C에서 열처리 한 샘플이 2.0 mA로 가장 낮은 전류밀도를 보였고, 560°C에서 열처리 한 샘플이 3.1 mA로 가장 높은 전류밀도를 보였다.

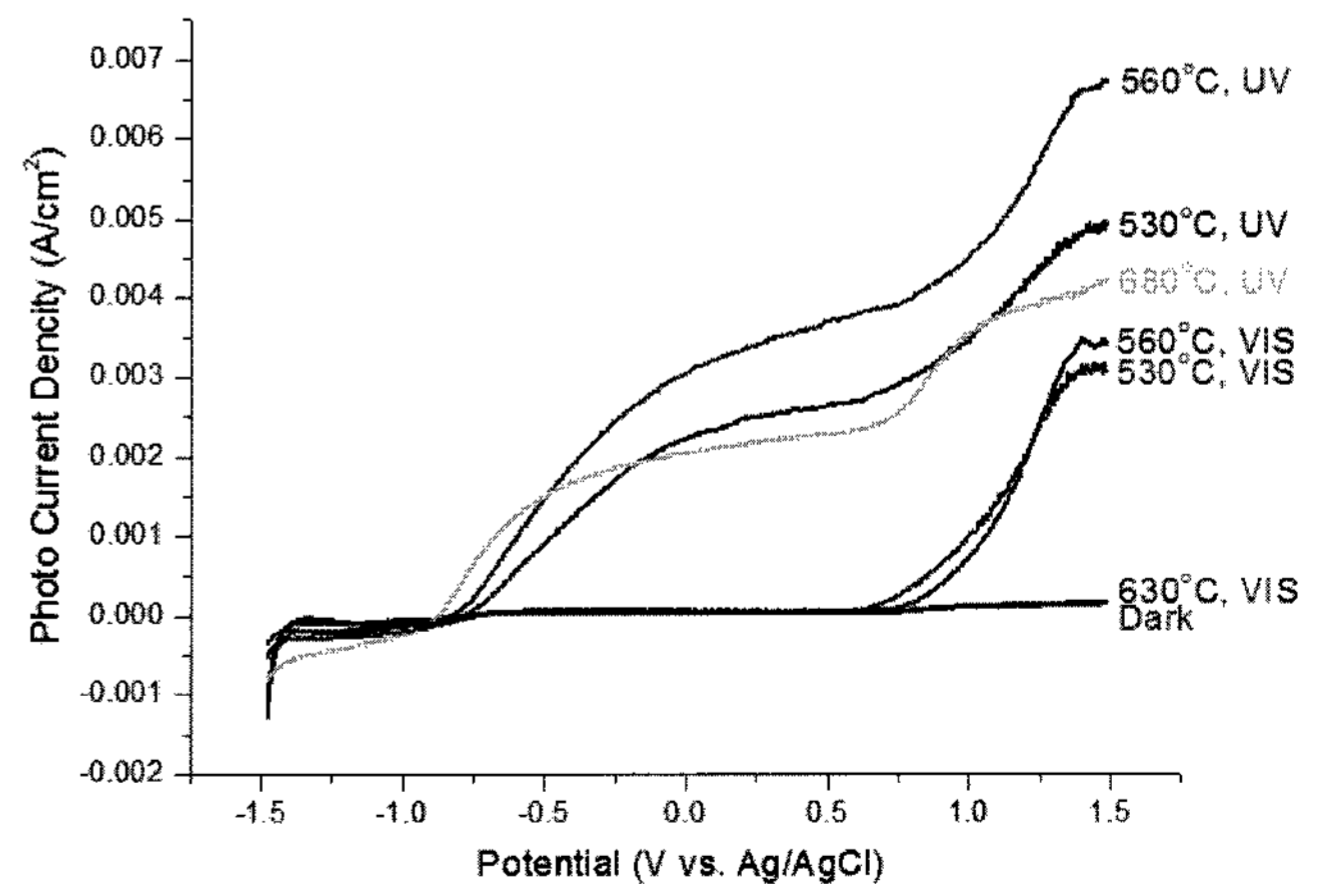


Fig. 7. Photo-current density of HF based samples fabricated at 20 V. The samples were annealed at temperatures ranging from 530°C to 680°C in dry oxygen ambient for 2 hr.

4. 결 론

양극산화에 의하여 만들어진 TiO₂ 나노튜브에 대하여 수소발생 실험을 하였을 때, 이 TiO₂ 튜브의 열처리에 따른 결정상의 차이가 수소발생 효율에 영향을 미침을 알 수 있었다. 양극산화에 의하여 만들어진 TiO₂ 나노튜브는 Ti 기판 위에 성장한 것이 아닌 Ti 기판의 부식을 통한 pore의 형성과 형성된 pore 표면의 산화로 인한 TiO₂ 튜브 형성의 두 가지 과정이 동시에 일어나며 형성된다. 제조된 나노튜브는 비정질 상태로 존재하며, 열처리를 통하여 anatase와 rutile의 결정상을 만들 수 있다. XRD 분석 결과 열처리 온도에 따라 anatase와 rutile 상이 다르게 분포함을 볼 수 있다. 주목할 점은 water-splitting test에 의해 유도된 광 전류밀도 값이 TiO₂의 anatase 상의 비율과 비례한다는 것이다. anatase 상은 560°C에서 최고조를 보이며, 560°C에서 열처리된 샘플에서 유도된 광 전류밀도 역시 최대값을 보인다.

Acknowledgment

본 연구는 구미전자정보기술원에서 시행한 「지역밀착형 산학협동 기반 소재·부품·모듈 핵심기술 연구개발사업」의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Array: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications," *Solar Ener. Mat. & Solar Cells*, **90** 2011-75 (2006).
2. O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, and C. A. Grimes, "Water-Photolysis Properties of Micron-Length Highly Ordered Titania Nanotube-Arrays," *J. Nanosci. Nanotech.*, **5** 1158-65 (2005).
3. K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "Highly-ordered TiO₂ Nanotube Arrays Up to 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-sensitized Solar Cells," *Nanotechnology*, **18** 065707 (2007).
4. J. M. Macák, H. Tsuchiya, and P. Schemuki, "High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** 2100-02 (2005).
5. J. M. Macák, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergero, and P. Schemuki, "Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** 7463-65 (2005).
6. P. Golring, E. Pippel, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, and U. Gösele, "Gold/Carbon Composite Tubes and Gold Nanowires by Impregnating Templates with Hydrogen Tetrachloroaurate/Acetone Solutions," *Nano Lett.*, **4** 1121-25 (2004).
7. M. Steinhart, Z. Jia, Andreas K. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, "Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies," *Adv. Mater.*, **15** 706-09 (2003).